

高等学校教材

无机与分析化学

胡应喜 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等学校教材

无机与分析化学

胡应喜 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书将“无机化学”和“分析化学”最基本的内容重新组织和设计,组合成一个有机、完整、统一的新体系,充分体现了化学化工类专业的鲜明特色。全书共 13 章,包括原子结构和元素周期系,分子结构和分子间力,晶体结构,物质的聚集状态,化学热力学基础,化学反应速率和化学平衡,定量分析中的误差和数据处理,酸碱平衡与酸碱滴定,沉淀—溶解平衡和沉淀分析法,氧化还原反应与氧化还原滴定,配位平衡与配位滴定,主族元素以及过渡元素。

本书可作为化学化工各专业学生的教材,也可作为综合性大学、高师、高专、农、林、医等有关专业学生的教材,还可作为化学、化工教师和工程师的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/胡应喜主编.

北京:石油工业出版社,2014.8

高等学校教材

ISBN 978-7-5183-0166-9

I. 无…

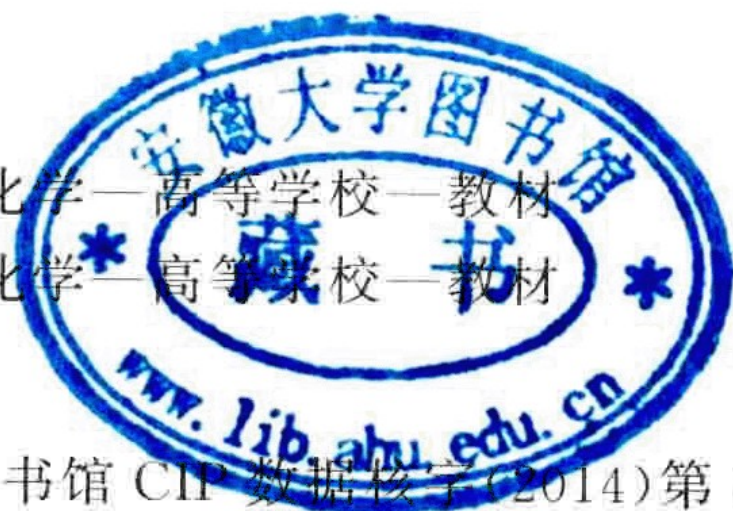
II. 胡…

III. ①无机化学—高等学校—教材

②分析化学—高等学校—教材

IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 086883 号



出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: <http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部:(010)64523612 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

787 毫米×1092 毫米 开本:1/16 印张:28.5

字数:728 千字

定价:45.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

无机化学和分析化学是高等学校化学、化工、生物、医药、农业、环境等有关专业中两门必修的化学基础课,它是培养上述各类专业工程人才的整体知识结构及能力结构的重要组成部分,同时也是后续化学课程的基础。但无机化学和分析化学重叠的内容较多,学习效率低,不符合目前少学时的教学要求。

随着教学改革的深入,以培养学生的综合素质、提高教学效率及学生自学能力为宗旨,北京石油化工学院将过去单独开设的无机化学及分析化学两门课程合并为“无机与分析化学”,编写了《无机与分析化学》讲义。讲义将无机化学和分析化学最基本的内容重新组织设计,组合成一个有机、完整、统一的新体系,并在化学工程与工艺、高分子材料与工程、制药工程、功能材料、材料科学与工程、环境工程等专业使用,取得了良好的效果。本教材是在原来编写讲义的基础上,经过多次教学实践、多次修改完成的。在编写和修改过程中,力求将无机化学与分析化学密切结合,使两门基础课融会贯通,将无机化学中的理论与知识直接和分析化学结合起来,并可付之于实践,使得理论联系实际更密切,更能学以致用,力求提高学习效率。

本教材共十三章。物质结构基础知识是化学学科的一个理论核心,编写了原子结构和元素周期系、分子结构和分子间力、晶体结构及配合物结构,介绍了近代原子结构的量子力学模型和元素周期律、化学键理论(价键理论、杂化轨道理论、价层电子对互斥理论和分子轨道理论)的要点及结构与性质的关系。化学反应热力学基础、化学反应速率和化学平衡是化学学科的另一理论核心,介绍了化学反应热效应和化学反应的方向、化学反应的速率和限度,以加强基础,使化学反应知识在中学化学的基础上理论化、系统化、定量化。在化学平衡原理基础上,介绍了四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀—溶解平衡、氧化还原平衡及配位平衡)及相应的滴定分析方法,这部分是本教材的主要内容之一,在编写时删除了原无机化学、分析化学大量重复的内容(仪器分析因单独设课,不在本教材中介绍),将无机化学与分析化学的内容有机地融为一体,使其相辅相成,互为贯通,以期收到学时少

的教学效果。元素化学是无机化学的特色内容,也是分析化学的重要基础,本教材将元素化学分为主族元素和过渡元素两章,在物质结构的基础上介绍了主要元素及其化合物的典型性质(酸碱性、氧化还原性、配位性等)。定量分析中的误差和数据处理是分析化学的主要内容之一,在编写时单独设为一章,放在四大化学平衡及相应的滴定分析方法之前。

本教材贯彻国家法定计量单位,采用国家标准(GB 3102.8—1993)所规定的符号和单位。

本教材由胡应喜任主编,参加编写的有胡应喜(第一章、第二章、第三章、第九章、第十章、第十一章)、刘霞(第四章、第五章、第六章、第九章)、李艳云(第八章、第十二章、第十三章)、葛明辉(第七章)。全书由编者互阅、讨论、修改,胡应喜通读、统稿、定稿。在编写过程中,单希林、陈赤阳、张丽芳等三位老师及李亚飞、黄凤平同学参与了部分核校工作,并提出了很好的建议,在此表示最诚挚的谢意。

在本教材的编写过程中,编者参考了已出版的相关教材,并引用了其中的一些图表,主要参考书列于书后。另外,在编写和出版过程中,得到了教务处、化工学院领导及石油工业出版社的大力支持,也得到了北京石油化工学院教材建设基金资助,在此说明并表示感谢。

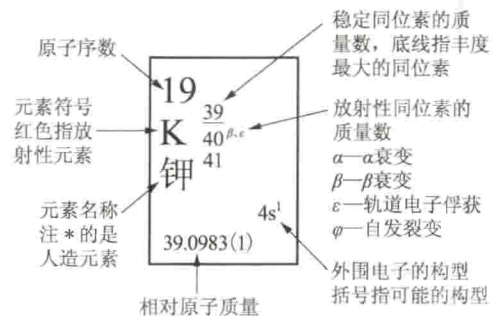
限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2014年3月

元素周期表

s区		d区										p区							
族	IA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	电子层	0族
周期	1											13	14	15	16	17	18		电子数
1	1 H $\frac{1}{2}$ 氢 3^H 1.00794(7) 1s ¹																2 He $\frac{4}{2}$ 氦 $1s^2$ 4.002602(2) K 2		
2	3 Li $\frac{6}{7}$ 锂 $2s^1$ 6.941(2)	4 Be $\frac{9}{10}$ 铍 $2s^2$ 9.012182(2)																	
3	11 Na $\frac{23}{20}$ 钠 $3s^1$ 22.989770(2)	12 Mg $\frac{24}{25}$ 镁 $3s^2$ 24.3050(6)																	
4	19 K $\frac{39}{40}$ 钾 $4s^1$ 39.0983(1)	20 Ca $\frac{40}{42}$ 钙 $4s^2$ 40.078(4)	21 Sc $\frac{45}{44}$ 钪 $3d^1 4s^2$ 44.955910(8)	22 Ti $\frac{46}{47}$ 钛 $3d^2 4s^2$ 47.867(1)	23 V $\frac{50}{51}$ 钒 $3d^3 4s^2$ 50.9415(1)	24 Cr $\frac{52}{53}$ 铬 $3d^5 4s^1$ 51.9961(6)	25 Mn $\frac{55}{54}$ 锰 $3d^5 4s^2$ 54.938049(9)	26 Fe $\frac{56}{57}$ 铁 $3d^6 4s^2$ 55.845(2)	27 Co $\frac{59}{58}$ 钴 $3d^7 4s^2$ 58.933200(9)	28 Ni $\frac{58}{60}$ 镍 $3d^8 4s^2$ 58.6934(2)	29 Cu $\frac{63}{65}$ 铜 $3d^{10} 4s^1$ 63.546(3)	30 Zn $\frac{64}{66}$ 锌 $3d^{10} 4s^2$ 65.39(2)	31 Ga $\frac{69}{71}$ 镓 $4s^2 4p^1$ 69.723(1)	32 Ge $\frac{70}{72}$ 锗 $4s^2 4p^2$ 72.61(2)	33 As $\frac{75}{74}$ 砷 $4s^2 4p^3$ 74.92160(2)	34 Se $\frac{74}{76}$ 硒 $4s^2 4p^4$ 78.96(3)	35 Br $\frac{79}{81}$ 溴 $4s^2 4p^5$ 79.904(1)	36 Kr $\frac{78}{80}$ 氪 $4s^2 4p^6$ 83.80(1)	N 8 M 18 L 8 K 2
5	37 Rb $\frac{85}{87}$ 铷 $5s^1$ 85.4678(3)	38 Sr $\frac{86}{87}$ 锶 $5s^2$ 87.62(1)	39 Y $\frac{89}{88}$ 钇 $4d^1 5s^2$ 88.90585(2)	40 Zr $\frac{90}{91}$ 锆 $4d^2 5s^2$ 91.224(2)	41 Nb $\frac{93}{94}$ 铌 $4d^4 5s^1$ 92.90638(2)	42 Mo $\frac{92}{94}$ 钼 $4d^5 5s^1$ 95.94(1)	43 Tc $\frac{97}{99}$ 锝 $4d^5 5s^2$	44 Ru $\frac{98}{100}$ 钌 $4d^7 5s^1$ 101.01(2)	45 Rh $\frac{103}{102}$ 铑 $4d^8 5s^1$ 102.90550(2)	46 Pd $\frac{102}{104}$ 钯 $4d^{10}$ 106.42(1)	47 Ag $\frac{107}{109}$ 银 $4d^{10} 5s^1$ 107.8682(2)	48 Cd $\frac{106}{110}$ 镉 $4d^{10} 5s^2$ 112.411(8)	49 In $\frac{113}{115}$ 铟 $5s^2 5p^1$ 114.818(3)	50 Sn $\frac{112}{114}$ 锡 $5s^2 5p^2$ 118.710(7)	51 Sb $\frac{121}{123}$ 锑 $5s^2 5p^3$ 121.760(1)	52 Te $\frac{120}{123}$ 碲 $5s^2 5p^4$ 127.60(3)	53 I $\frac{127}{129}$ 碘 $5s^2 5p^5$ 126.90447(3)	54 Xe $\frac{124}{126}$ 氙 $5s^2 5p^6$ 131.293(6)	O 8 N 18 M 18 L 8 K 2
6	55 Cs $\frac{133}{132}$ 铯 $6s^1$ 132.90545(2)	56 Ba $\frac{130}{132}$ 钡 $6s^2$ 137.327(7)	57—71 La—Lu 镧系	72 Hf $\frac{174}{176}$ 铪 $5d^2 6s^2$ 178.49(2)	73 Ta $\frac{180}{181}$ 钽 $5d^4 6s^2$ 180.9479(1)	74 W $\frac{180}{182}$ 钨 $5d^4 6s^2$ 183.84(1)	75 Re $\frac{185}{187}$ 铼 $5d^5 6s^2$ 186.207(1)	76 Os $\frac{184}{187}$ 锇 $5d^6 6s^2$ 190.23(3)	77 Ir $\frac{191}{193}$ 铱 $5d^7 6s^2$ 192.217(3)	78 Pt $\frac{190}{192}$ 铂 $5d^9 6s^1$ 195.078(2)	79 Au $\frac{197}{199}$ 金 $5d^{10} 6s^1$ 196.96655(5)	80 Hg $\frac{196}{199}$ 汞 $5d^{10} 6s^2$ 200.59(2)	81 Tl $\frac{203}{205}$ 铊 $6s^2 6p^1$ 204.3833(2)	82 Pb $\frac{204}{207}$ 铅 $6s^2 6p^2$ 207.2(1)	83 Bi $\frac{209}{209}$ 铋 $6s^2 6p^3$ 208.98038(2)	84 Po $\frac{209}{210}$ 钋 $6s^2 6p^4$	85 At $\frac{210}{210}$ 砹 $6s^2 6p^5$	86 Rn $\frac{222}{222}$ 氡 $6s^2 6p^6$	P 8 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2
7	87 Fr $\frac{233}{233}$ 钫 $7s^1$	88 Ra $\frac{226}{226}$ 镭 $7s^2$	89—103 Ac—Lr 锕系	104 Rf $\frac{261}{261}$ 𨭉 $(6d^2 7s^2)$	105 Db $\frac{262}{262}$ 𨨏 $(6d^3 7s^2)$	106 Sg $\frac{263}{263}$ 𨨁 $(6d^4 7s^2)$	107 Bh $\frac{264}{264}$ 𨨂 $(6d^5 7s^2)$	108 Hs $\frac{265}{265}$ 𨨃 $(6d^6 7s^2)$	109 Mt $\frac{268}{268}$ 𨨄 $(6d^7 7s^2)$	110 Uun $\frac{269}{269}$ * $(6d^8 7s^2)$	111 Uuu $\frac{272}{272}$ * $(6d^9 7s^2)$	112 Uub $\frac{277}{277}$ * $(6d^{10} 7s^2)$							



注:
1. 相对原子质量摘自1997年国际相对原子质量表, 以¹²C=12为基准, 相对原子质量末位数的准确度加注在其后括号内。
2. 商品Li的相对原子质量范围为6.94~6.99。
3. 稳定元素列有天然丰度的同位素; 天然放射性元素选列较重要的同位素; 人造元素只列半衰期最长的同位素。

f区	57 La $\frac{138}{139}$ 镧 $5d^1 6s^2$ 138.9055(2)	58 Ce $\frac{136}{138}$ 铈 $4f^1 5d^1 6s^2$ 140.116(1)	59 Pr $\frac{141}{141}$ 镨 $4f^3 6s^2$ 140.90765(2)	60 Nd $\frac{142}{143}$ 钕 $4f^4 6s^2$ 144.24(3)	61 Pm $\frac{147}{147}$ 钷 $4f^5 6s^2$	62 Sm $\frac{144}{147}$ 钐 $4f^6 6s^2$ 150.36(3)	63 Eu $\frac{151}{153}$ 铕 $4f^7 6s^2$ 151.964(1)	64 Gd $\frac{152}{154}$ 钆 $4f^7 5d^1 6s^2$ 157.25(3)	65 Tb $\frac{159}{159}$ 铽 $4f^9 6s^2$ 158.92534(2)	66 Dy $\frac{156}{158}$ 镝 $4f^{10} 6s^2$ 162.50(3)	67 Ho $\frac{165}{165}$ 钬 $4f^{11} 6s^2$ 164.93032(2)	68 Er $\frac{162}{164}$ 铒 $4f^{12} 6s^2$ 167.259(3)	69 Tm $\frac{169}{169}$ 铥 $4f^{13} 6s^2$ 168.93421(2)	70 Yb $\frac{168}{170}$ 镱 $4f^{14} 6s^2$ 173.04(3)	71 Lu $\frac{175}{176}$ 镥 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 174.967(1)
	89 Ac $\frac{227}{227}$ 锕 $6d^1 7s^2$	90 Th $\frac{232}{232}$ 钍 $6d^2 7s^2$ 232.0381(1)	91 Pa $\frac{231}{231}$ 镤 $5f^2 6d^1 7s^2$ 231.03588(2)	92 U $\frac{234}{235}$ 铀 $5f^3 6d^1 7s^2$ 238.02891(3)	93 Np $\frac{237}{237}$ 镎 $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $\frac{239}{244}$ 钚 $5f^6 7s^2$	95 Am $\frac{243}{243}$ 镅 $5f^7 7s^2$	96 Cm $\frac{247}{247}$ 镅 $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $\frac{247}{247}$ 锫 $5f^9 7s^2$	98 Cf $\frac{251}{251}$ 锿 $5f^{10} 7s^2$	99 Es $\frac{252}{252}$ 镄 $5f^{11} 7s^2$	100 Fm $\frac{257}{257}$ 镆 $5f^{12} 7s^2$	101 Md $\frac{258}{258}$ 钔 $(5f^{13} 7s^2)$	102 No $\frac{259}{259}$ 锘 $(5f^{14} 7s^2)$	103 Lr $\frac{260}{260}$ 铹 $5f^{14} 6d^1 7s^2$

金属	过渡元素
非金属	稀有气体

目 录

第 1 章 原子结构和元素周期系	1
1.1 微观粒子的运动特性	1
1.2 核外电子的运动状态	5
1.3 原子的电子层结构与元素周期系.....	12
1.4 原子结构与元素性质的关系.....	23
思考题	28
习题	29
第 2 章 分子结构和分子间力	31
2.1 离子键理论简介.....	31
2.2 共价键理论.....	31
2.3 键参数与键的极性.....	52
2.4 分子间力和氢键.....	53
思考题	61
习题	62
第 3 章 晶体结构	64
3.1 晶体的结构特征与类型.....	64
3.2 离子晶体.....	67
3.3 原子晶体和分子晶体.....	77
3.4 金属晶体.....	78
3.5 混合晶体和晶体的缺陷.....	81
思考题	84
习题	85
第 4 章 物质的聚集状态	88
4.1 气体.....	88
4.2 液体和溶液.....	92
4.3 相变化和相图	101
思考题.....	105
习题.....	105
第 5 章 化学热力学基础	107
5.1 热力学的基本概念和术语	107
5.2 热力学第一定律	111
5.3 化学反应热效应	113
5.4 化学反应的方向	119

思考题.....	126
习题.....	128
第 6 章 化学反应速率和化学平衡.....	131
6.1 化学反应速率	131
6.2 化学反应速率理论简介	133
6.3 影响化学反应速率的因素	135
6.4 化学平衡	139
思考题.....	150
习题.....	151
第 7 章 定量分析中的误差和数据处理.....	155
7.1 实验误差及其表示方法	155
7.2 实验数据的统计处理	160
7.3 有效数字及其运算规则	167
思考题.....	170
习题.....	172
第 8 章 酸碱平衡与酸碱滴定.....	174
8.1 酸碱理论的发展简介	174
8.2 质子酸碱理论	176
8.3 酸碱溶液中有关平衡浓度的计算	182
8.4 酸碱离解平衡的移动	191
8.5 酸碱滴定分析	195
8.6 酸碱滴定法的应用	205
思考题.....	210
习题.....	211
第 9 章 沉淀—溶解平衡和沉淀分析法.....	216
9.1 沉淀—溶解平衡	216
9.2 沉淀滴定法	225
9.3 重量分析法	230
思考题.....	236
习题.....	237
第 10 章 氧化还原反应与氧化还原滴定	242
10.1 氧化还原反应及其配平.....	242
10.2 原电池与电极电势.....	245
10.3 电极电势的应用.....	255
10.4 元素的标准电极电势图及其应用.....	260
10.5 氧化还原滴定.....	264
思考题.....	282
习题.....	283

第 11 章 配位平衡与配位滴定	288
11.1 配位化合物的基本概念	288
11.2 配合物的化学键理论	293
11.3 配合物在水溶液中的稳定性	305
11.4 配合物的应用	310
11.5 配位滴定	312
思考题	327
习题	328
第 12 章 主族元素	332
12.1 s 区元素	332
12.2 p 区元素	335
12.3 主族元素化合物性质综述	375
思考题	381
习题	381
第 13 章 过渡元素	384
13.1 过渡元素的通性	384
13.2 钛分族和钒分族元素	387
13.3 铬分族元素	389
13.4 锰分族元素	393
13.5 铁系元素	396
13.6 铜分族元素	403
13.7 锌分族元素	408
13.8 f 区元素	413
思考题	420
习题	420
附录	424
附录 1 国际制单位(SI)	424
附录 2 常用的换算关系	425
附录 3 一些基本的物理常数	425
附录 4 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus (298.15K)	426
附录 5 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(298.15K)	432
附录 6 弱电解质的离解常数	433
附录 7 难溶化合物的溶度积常数	436
附录 8 标准电极电势表(298.15K)	438
附录 9 金属配合物的累积稳定常数	441
附录 10 常见物质的摩尔质量	444
附录 11 某些离子和化合物的颜色	446
参考文献	448

第 1 章 原子结构和元素周期系

种类繁多的物质,其结构各不相同。物质在性质上的差别是由于物质的内部结构不同引起的。研究原子结构(atomic structure)是研究物质结构的基础。原子是由原子核和核外电子组成的,化学变化一般只涉及核外电子运动状态的改变,所以研究原子结构主要是研究核外电子的运动状态。而核外电子质量小,运动速率快,属微观粒子,它的运动不遵守经典物理学规律,不能用研究宏观物体的方法来研究。本章运用量子力学(quantum mechanics)的观点主要讨论原子结构的特点、核外电子的运动状态、核外电子的排布规律、元素性质的周期性变化和原子结构的关系。

1.1 微观粒子的运动特性

1.1.1 经典原子模型的建立

原子是化学上最重要、使用频率最高的术语之一,它是由古希腊哲学家德谟克里特在物质是否能无限分割的辩论中首先提出的。德谟克里特认为:一切物质都是由某种不可穿透的微粒构成;对不同物质而言,微粒的大小和形状不同;微粒处于不断的运动状态之中,且相互间能以不同的方式结合。尽管他的原子概念与现代的原子概念相当接近,但在当时的争论中不占上风,没有得到人们的承认。而另一位古希腊哲学家亚里士多德提出关于物质是由土、气、水、火四要素构成的观点得到了当时的认可,占统治地位长达 1500 年。随着科学的发展,科学家们对原子结构的认识逐渐深入。

1808 年,英国化学家道尔顿(J. Dalton)提出了“物质是由原子构成,原子不可再分割”,这种说法几乎影响了一个世纪。1897 年,汤姆逊(J. J. Thomson)发现了原子内有电子存在,测定了电子荷质比(e/m),1904 年提出:“电子是均匀地分布在正电荷的海洋中”,打破了原子不可再分割的学说。1911 年,英国物理学家卢瑟福(E. R. Rutherford)根据 α 粒子散射实验,发现原子内有原子核,提出了“有核原子模型”。其基本观点是:

(1)每个原子的中央都有一个体积极小的、带正电荷的原子核,核外有一定数目的电子绕核旋转。电场把核和电子束缚在一起形成了相对稳定的原子。

(2)原子核所带正电量与核外电子所带负电的总量相等,所以原子是电中性的。

(3)因为电子的质量极小,所以原子的质量几乎全部集中在原子核上。

1.1.2 氢原子光谱

太阳光是复合光,经棱镜折射后可以得到按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的次序有规律分布的连续光谱(continuous spectrum)。

如果将气态原子在高温、火焰、电火花或电弧作用下,所发出的光通过三棱镜,则在棱镜后的屏幕上得到一根根不连续的光谱,称为线状光谱(line spectrum)。由于这种光谱是不连续

的,也称为不连续光谱(discontinuous spectrum)。线状光谱是由元素的原子态激发所产生的,因此,线状光谱也称原子光谱(atomic spectrum)。原子光谱中谱线的位置与受激发的原子种类有关,即每种原子受激发后得到的原子光谱都有其特征谱线,与该种原子的内部结构有关,故可借此进行定性分析。

氢原子光谱(hydrogen spectral series)是最简单的原子光谱,它从红外光区到紫外光区,呈现多条具有特征频率的谱线。在可见光区,有4条主要特征谱线,即 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ ,如图1.1所示。谱线的波长从 H_α 到 H_δ 由长到短,谱线间的距离由大到小,谱线的强度由弱到强,频率由小到大,表现出明显的规律性。

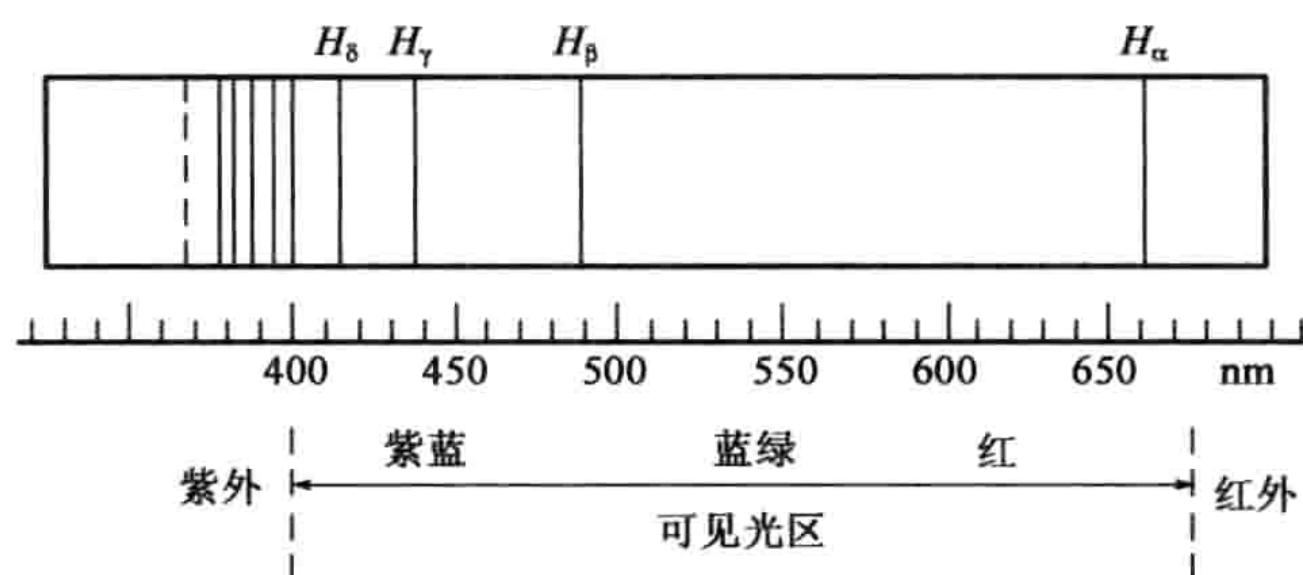


图 1.1 氢原子光谱示意图

1885年,瑞士的巴尔麦(J. J. Balmer)首先发现氢原子可见光谱的各谱线频率可用一个较简单的关系式表示:

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1)$$

当 $n=3,4,5,6$ 时,由式(1.1)得到的值即为氢原子光谱在可见光区的四条谱线 H_α 、 H_β 、 H_γ 和 H_δ 的波长。因此,把氢原子光谱的这一组谱线称为巴尔麦系。

1890年,瑞典物理学家里德堡(J. R. Rydberg)进而提出了氢原子光谱中各谱线,包括紫外光区(Lyman 线系)、红外光区(Paschen、Brackett 线系)、可见光区等频率的经验计算通式:

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.2)$$

式中, ν 是频率; n_1 和 n_2 为正整数,且 $n_2 > n_1$ 。

1.1.3 玻尔理论

1913年,丹麦年轻的物理学家玻尔(Niels Bohr)综合了卢瑟福(E. R. Rutherford)的有核模型、普朗克(M. Planck)的量子论和爱因斯坦(Albert Einstein)的光子学说,提出了定态原子模型,成功地解释了氢原子的光谱。玻尔理论有以下基本假设:

(1)定态轨道的概念。原子中,电子不能任意绕核旋转,而只能在以核为中心的某些能量确定的圆形轨道上运动,这种轨道的能量状态不随时间变化,所以称为定态轨道(stationary state orbital)或稳定轨道(steady state orbital)。在定态轨道上运动的电子既不吸收能量,也不放出能量。

(2)轨道能级的概念。不同的定态轨道具有不同的能量,当电子在轨道上运动时,所处的能量状态称为轨道能级(orbital energy level)。轨道能级 E 是由某些量子化条件所决定的数

值。根据量子化条件可推出氢原子核外轨道能量公式：

$$E = -\frac{B}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.3)$$

式中, $B = 2.18 \times 10^{-18} \text{J}$ 是常量, 即 $n=1$ 时基态能量; n 为主量子数, 取正整数。

在物理学里, 如果某一物理量的变化是不连续的, 即这一物理量是量子化的。由于电子在各轨道上所具有的能量是由量子数 n 决定, 所以轨道能级是量子化的。对于氢原子, 当 $n=1$ 时, 轨道离核最近, 能量最低, 这时电子处于的能量状态称为基态(ground state); 当 $n \geq 2$ 时, 轨道离核渐远, 能量逐渐升高, 电子处于的能量状态称为激发态(excited state)。

(3) 激发态原子能发光。原子中的电子可以吸收一定的能量, 从能量较低的能级跃迁到能量较高的能级, 也可以辐射一定的能量从能量较高的能级跃迁到能量较低的能级。由于处于激发态的电子具有较高的能量, 不稳定, 随时都有可能从能级高的轨道跃迁到能级低的轨道, 所释放出的能量等于这两个定态轨道的能级差, 即 $\Delta E = E_2 - E_1$, 而这种能量又是以光的形式释放出来, 即 $\Delta E = h\nu$, 所以激发态原子会发光。

例如, 氢原子中, 当电子从 $n=3$ 的轨道上跃迁到 $n=2$ 的轨道上, 发射光的频率和波长分别为:

$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{-2.42 \times 10^{-19} - (-5.45 \times 10^{-19})}{6.626 \times 10^{-34}} = 4.57 \times 10^{14} (\text{s}^{-1})$$
$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{4.57 \times 10^{14}} = 656.5 (\text{nm})$$

这是所观察到的红色谱线。同理, 当电子从 $n=4, 5, 6$ 的轨道上跃迁到 $n=2$ 的轨道上时, 将得到青、蓝、紫色谱线(即 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$), 如图 1.1 所示。

玻尔理论的成功就在于它能很好地解释氢原子或类氢离子的光谱。直到今天, 他提出的轨道能级概念仍然是有用的, 玻尔因提出氢原子模型而获得 1922 年诺贝尔物理学奖。但模型本身也显示出局限性, 如不能解释光谱的精细结构, 也不能解释多电子原子、分子或固体的光谱, 更不能用来进一步去研究化学键的形成。原因是玻尔理论建立在“量子化假设的经典力学”基础上, 不能完全反映微观粒子的运动特征和规律。但玻尔理论的建立仍是物质结构理论发展中的一个重要里程碑。

1.1.4 微观粒子及其运动特征

平常肉眼可以看到的物质都是大量分子或原子的聚集体。这些物质中, 其质量和体积都比较大, 运动速率比光速小得多, 称之为宏观物体。而组成物质的结构微粒, 其质量和体积都很小, 运动速度接近光速, 称之为微观粒子, 如光子、中子、电子、质子、原子、分子等。这些微观粒子的运动与宏观物质运动规律不同, 其主要差别表现为微观粒子的波粒二象性与测不准原理。

1.1.4.1 微观粒子的波粒二象性

关于光的本性问题, 1680 年英国科学家牛顿(J. Newton)提出了光的微粒学说, 1690 年荷兰物理学家哈根斯(C. Huygens)提出了光的波动学说。光的干涉、衍射、光电效应以及黑体辐射等物理现象逐渐被人们所认识。直到 20 世纪初, 科学家归纳出: 凡是与光的传播有关的现象如干涉、衍射等, 均表现为波动性; 凡是与光和实物相互作用有关的现象如光电效应、原子光谱等, 均表现为微粒性。从此, 明确了光的波粒二象性(dual wave-particle nature)。

1924年,法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)发现电子的行为和光的行为极为相似,于是,他大胆地提出了实物粒子也有波粒二象性的假设,并根据光的波粒二象性关系式,预言高速运动电子的波长 λ 为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.4)$$

式中 m ——电子的质量,kg;

v ——电子运动速率, $m \cdot s^{-1}$;

p ——电子的动量, $N \cdot s$;

h ——普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

这种波通常称为物质波(matter waves),又称德布罗意波(de Broglie waves)。

1927年戴维逊(C. J. Davisson)和革麦(L. H. Germer)的电子衍射实验证实了德布罗意的假设。将一束加速的电子束通过一层单晶镍晶体(可视为衍射光栅),投射到照相用的底片上,可得到电子的衍射图,如图1.2所示。随后,英国的汤姆逊(G. P. Thomson)用极薄的金箔作光栅,也得到了相似的电子衍射图案。

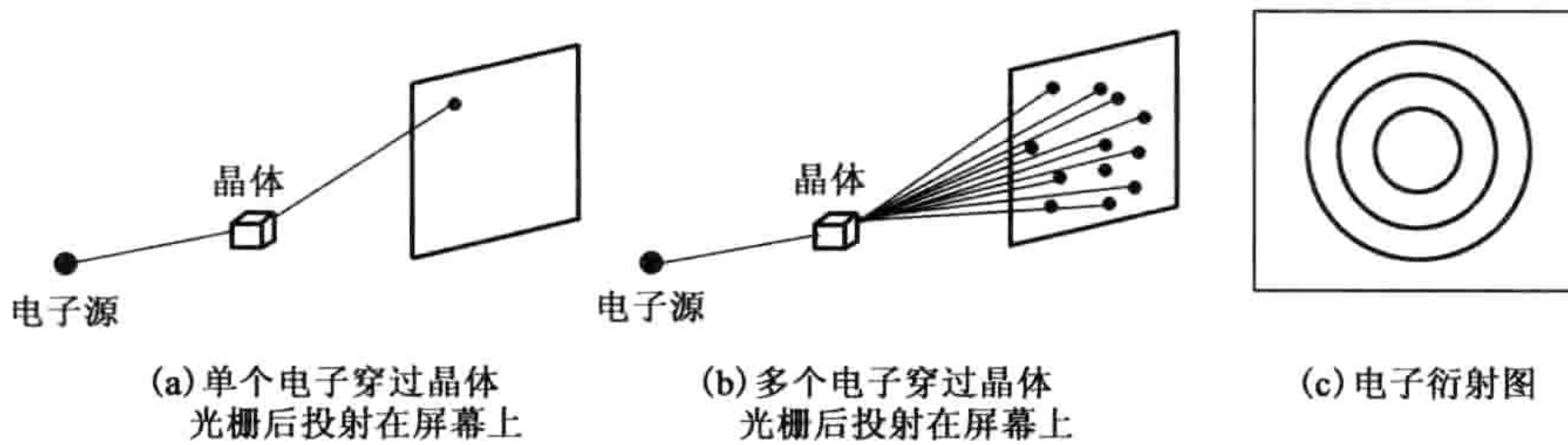


图 1.2 电子衍射实验示意图

电子的衍射现象证实了实物微粒所具有的波动性,肯定了德布罗意的物质波理论。1928年以后,人们陆续发现了质子射线、 α 粒子射线、中子射线、原子射线和分子射线,这就进一步证明了微观粒子的波粒二象性。

德布罗意物质波是微观粒子的基本属性,其物理意义不能用经典物理学解释,而只能用量子力学和统计学的观点进行说明。一束电子流通过晶体投射到照相底片上,可以得到电子的衍射图案。如果用一个慢射电子枪发出的电子进行衍射实验,开始时,由于时间短,只有少数电子先后一个一个地投射到屏幕上(用胶片代替),发现每个电子的位置是毫无规律的,即每个电子运动是没有任何规律的,如图1.2(b)所示。但如果经过足够长的时间,有大量的电子投射到屏幕上以后,在感光底片上可获得明暗相间的衍射纹环,如图1.2(c)所示。这种衍射图案表明每个电子在底片不同区域出现的机会不同,在衍射条纹上的区域电子出现的机会多,而在其它区域电子出现的机会少,这就说明电子波是概率波。

1.1.4.2 测不准原理

根据经典力学,宏观物体的空间位置和运动速率(或动量)可以同时准确地确定,可预测其运动轨迹,但微观粒子则不同。1927年德国科学家海森堡(W. Heisenberg)提出了著名的测不准原理(uncertainty principle),即不可能同时准确地确定微观粒子的空间位置和动量,其关系式为:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.5)$$

式中 Δx ——微观粒子在 x 方向上的位置不确定量；

Δp ——动量在坐标 x 方向上的不确定量。

式(1.5)说明,微观粒子的位置越准确,其动量(或速率)就越不准确;反之,其动量越准确,位置就越不准确。

由于微观粒子运动具有波粒二象性和测不准关系这些特征,使人们认识到不能用“在固定的圆形轨道上绕核运动”的经典力学方法来描述微观粒子的运动,只能用量子力学和统计力学的原理与方法来描述微观粒子的运动状态。

1.2 核外电子的运动状态

1.2.1 薛定谔方程

1926年,奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)根据微观粒子具有波粒二象性的概念,提出了一个描述微观粒子运动的基本方程:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.6)$$

式中, Ψ 为波函数(wave function),是描述核外电子运动状态的数学函数式,是空间坐标 x, y, z 的函数; E 为体系的总能量; V 为体系的势能; m 是电子的质量。

薛定谔方程的物理意义是:对于一个质量为 m ,在势能为 V 的势场中运动的微观粒子来说,一般可以同时得到一系列的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 和相应的能量 E 。每一个合理的解,都可以用来描述电子的某一种运动状态和能量的高低。在大学一年级的化学中,既没有足够的数理知识,又没有解这个方程的必要,这里只是为了了解用量子力学处理原子结构问题的思路。

解薛定谔方程时,为了方便起见,需要把空间直角坐标 (x, y, z) 转换成球极坐标 (r, θ, φ) ,如图 1.3 所示。 r 为核外空间某点 $P(r, \theta, \varphi)$ 到核的距离,则 $x = r \sin \theta \cdot \cos \varphi, y = r \sin \theta \cdot \sin \varphi, z = r \cos \theta, r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 。因此, $\Psi(x, y, z)$ 又可表示为 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 。

为了得到薛定谔方程的合理解,要求一些物理量是量子化的,这就必须引用 3 个参数 n, l, m ,这 3 个参数称为量子数(quantum number)。因此,一个合理的波函数(一种运动状态或一个原子轨道)就可以简化为用包含 3 个量子数 (n, l, m) 的函数 $\Psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 或 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 来表示。

需要指出的是:量子数 n, l, m 是在薛定谔方程的求解过程中自然产生的,不是人为引入的,这点与玻尔理论中人为引入的量子化条件有本质区别。

对波函数进行变量分离:

$$\Psi_{n,l,m}(x, y, z) = \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

其中, $R(r)$ 与核外电子与核的距离有关,称为波函数的径向部分,它表明 θ, φ 一定时波函数 Ψ 随 r 的变化关系;而 $\Theta(\theta), \Phi(\varphi)$ 与电子所处位置的坐标角度有关,将两项合并为:

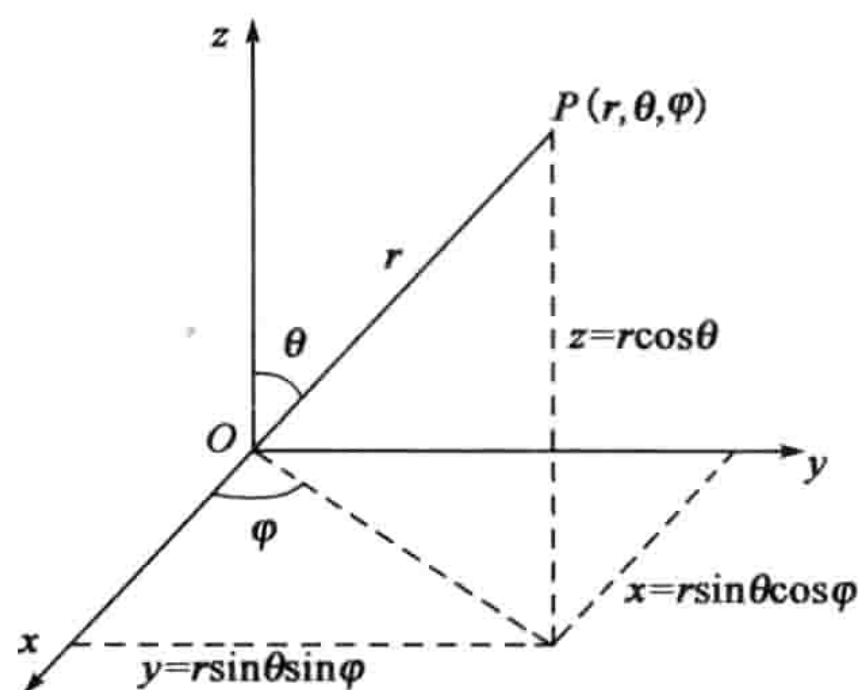


图 1.3 直角坐标和球极坐标的关系

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

$Y(\theta, \varphi)$ 称为波函数的角度部分,它表明 r 一定时的波函数 Ψ 随 θ, φ 的变化关系。表 1.1 列出了若干氢原子的波函数及其径向和角度部分的函数。

表 1.1 氢原子的若干波函数表达式(a_0 为玻尔半径)

轨道	$\Psi(r, \theta, \varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p _z	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2p _x	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
2p _y	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\varphi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$

1.2.2 波函数和原子轨道

波函数(Ψ)是描述核外电子运动状态的数学函数式,即

$$\Psi_{n,l,m}(x, y, z) \quad \text{或} \quad \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

原子轨道是电子在核外运动的空间范围,是波函数的空间图像,即原子轨道的数学函数式就是波函数。它们都是描述电子在空间的运动状态,所以波函数与原子轨道是同义的,常常混用。值得注意的是,“原子轨道”只是人们的一种假想,它与宏观物体的运动轨道有着本质的区别。原子轨道仅表示核外电子存在着可能的各种波函数的数学关系,或者说是电子在原子核外可能出现的某个空间范围。

1.2.3 概率密度和电子云

电子在核外空间某处出现的次数占整个空间该电子出现的总数的百分比,称为该电子在空间某处出现的概率(probability)。在正常情况下,离核越近,能量越低,电子出现的概率越大。对氢来说,电子在 $a_0 = 53\text{pm}$ 处出现的概率最大,而 a_0 是玻尔用经典力学计算出的氢原子半径,所以 a_0 称为玻尔半径(Bohr radius)。

电子在核外某处单位体积内出现的概率称为概率密度(probability density),以 ρ 表示。原子内,电子在核外的概率密度 ρ 与 $|\Psi|^2$ 成正比。在研究概率密度时,有实际意义的只是它在空间各处的相对值,而不是绝对值,因而概率密度 ρ 可直接用 $|\Psi|^2$ 来表示。

图 1.4(a)是用小黑点的疏密来表示电子在空间各点处出现概率密度的大小, $|\Psi|^2$ 大的地方,小黑点的密度大; $|\Psi|^2$ 小的地方,小黑点的密度就小。这种形象化地表示电子在核外出现概率密度大小的图形称为电子云(electron cloud),它是 $|\Psi|^2$ 的具体图像。图 1.4(b)是一系列的同心球面,一个球面代表一个等密度面,在一个等密度面上概率密度相等,图中的数字表示

概率密度的相对大小,离核越近,概率密度越大,其值规定为1。图1.4(c)为电子云界面图,表示电子在界面内空间出现的总概率的95%都包含在这一等密度曲面内。

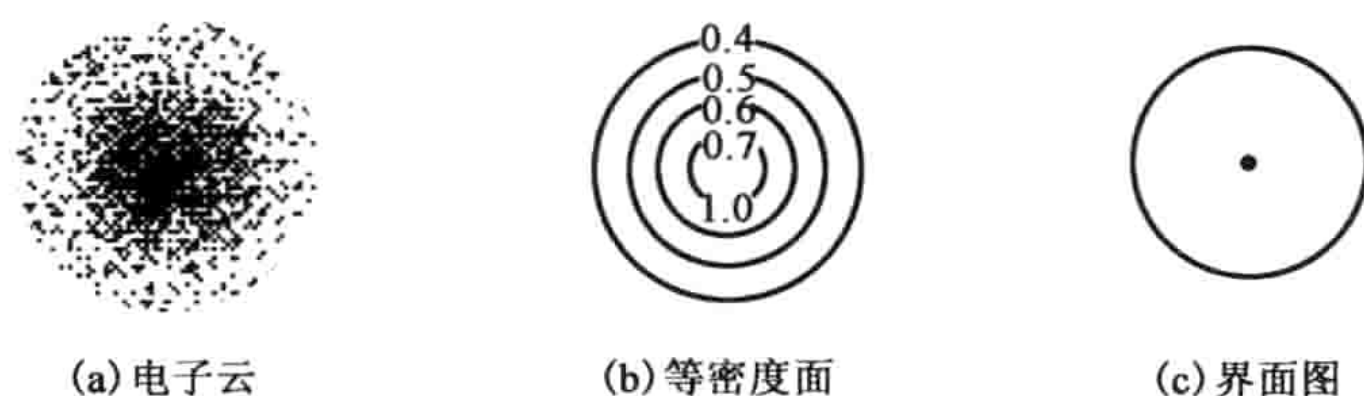


图 1.4 基态氢原子电子的 $|\Psi|^2$ 示意图

1.2.4 波函数和电子云的空间图形

波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 是包含三维空间的函数,若要用 r, θ, φ 三个变量同时描绘 Ψ 的空间图像是比较困难的,但如果从径向部分和角度部分两方面去研究 Ψ 的图像,就比较容易,而且有实际意义。

1.2.4.1 原子轨道的径向分布图和电子云的径向分布图

1. 原子轨道的径向分布图

原子轨道的径向分布图是径向波函数 $R_{n,l}(r)$ 对极半径 r 作图,表示在任一角度 (θ, φ) 方向 $R_{n,l}(r)$ 随 r 的变化情况。图 1.5 表示氢原子径向波函数 $R_{n,l}(r)-r$ 关系图。由该图可见, $R_{n,l}(r)$ 随 r 变化时可以出现负值。

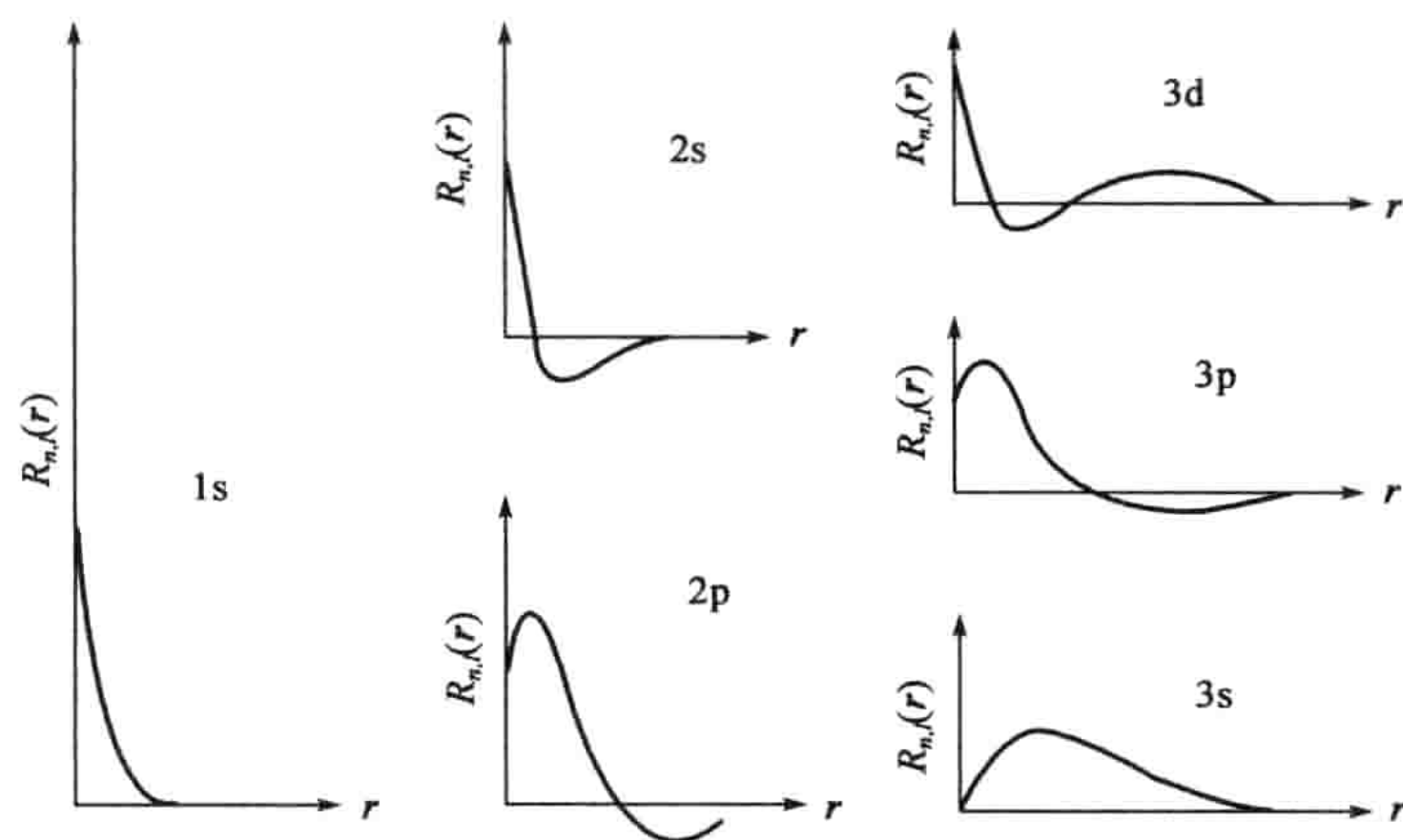


图 1.5 氢原子波函数的 $R_{n,l}(r)-r$ 关系图

2. 电子云的径向分布图

电子在半径为 r 、厚度为 dr 的薄球壳内出现的概率应等于概率密度的径向函数部分 $|R(r)|^2$ 乘以该球壳的体积 $(4\pi r^2 dr)$, 即 $R^2(r) \times 4\pi r^2 dr = 4\pi r^2 R^2(r) dr$ 。将 $4\pi r^2 R^2(r) dr$ 称为电子云的径向分布函数,以 $D(r)$ 表示。

利用 $D(r)$ 对 r 作图,得到径向分布函数图,称为电子云的径向分布图。此图形象地反映了电子出现的概率大小与离核远近的关系,如图 1.6 所示。

从图 1.6 可以看出,曲线的极大值(峰)个数为 $n-l$ 。例如, $3s$ 轨道, $n=3, l=0$, 即有 3 个极大值, $D(r)-r$ 曲线上有 3 个峰; n 相同, l 不同时, 峰的个数也不同。 l 越小, 最小峰离核越

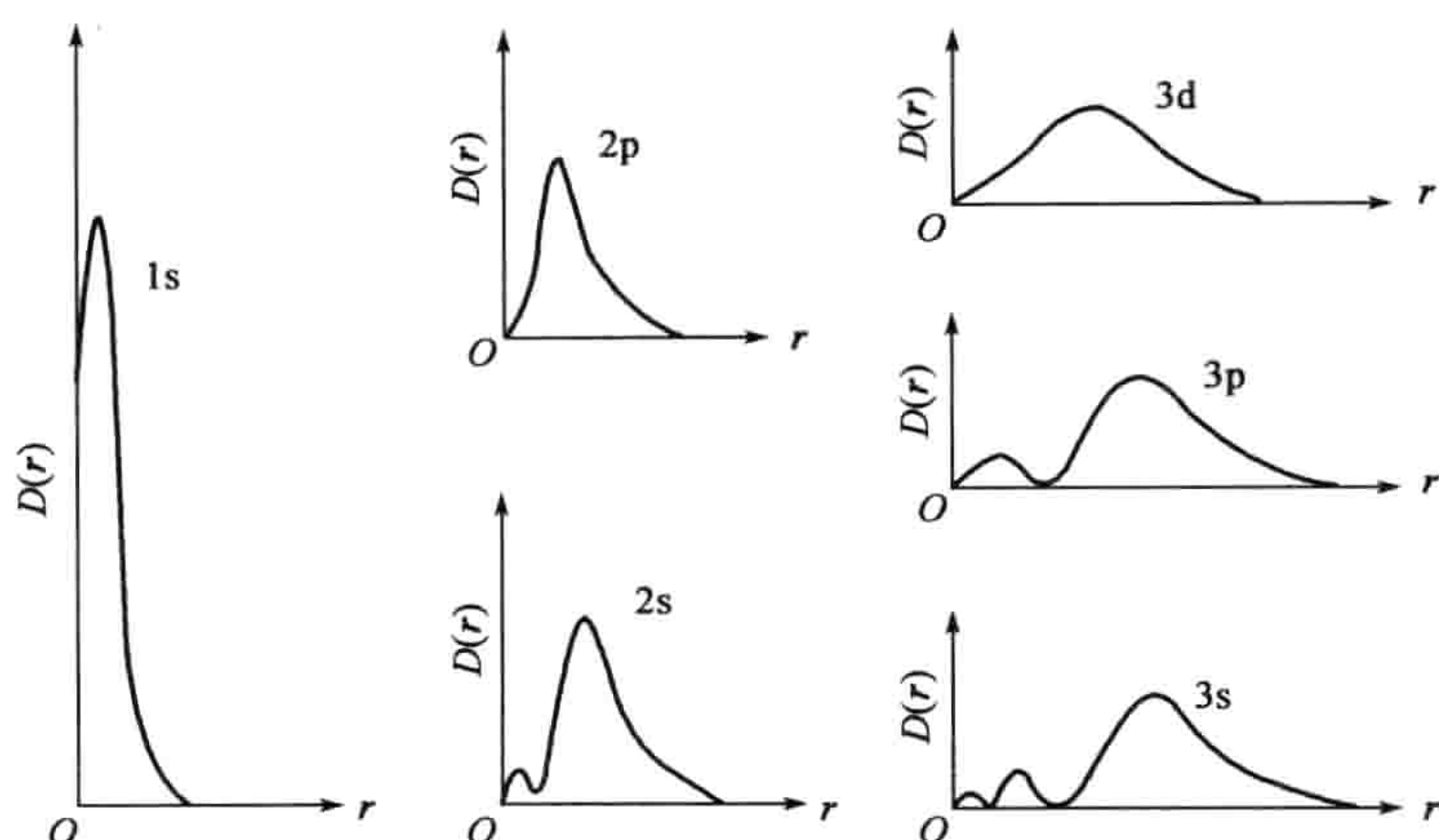


图 1.6 氢原子电子云径向分布函数的 $D(r)-r$ 关系图

近,主峰(最大峰)离核越远; n 越大,主峰离核越远。

在多电子原子中,两个原子轨道的 n 和 l 都不相同,情况就较为复杂。例如,4s 轨道有 4 个峰,3d 轨道有 1 个峰,而 4s 轨道的第一个峰是最小峰,它出现的位置甚至比 3d 轨道的主峰更靠近原子核,这反映了电子具有波动性。

1.2.4.2 原子轨道和电子云的角度分布图

1. 原子轨道的角度分布图

原子轨道角度分布图是表示波函数角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 随 θ 和 φ 变化的情况。具体做法是:从球极坐标原点出发,引出各条方向为 θ, φ 的直线,取它们的长度等于相应的 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 值,将所有这些线段的端点连起来,在空间形成的曲面即为原子轨道的角度分布图。

【例题 1.1】 已知 p_z 轨道波函数的角度分布 $Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$, 试画出 p_z 轨道的角度分布图。

解: $Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = R \cos\theta$, 其中, $R = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ 。

Y_{p_z} 值随 θ 的变化而变化,在作图前先求出 θ 为某些角度时的 Y_{p_z} 值。

θ	0°	15°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	165°	180°
$\cos\theta$	1.00	0.97	0.87	0.71	0.50	0.00	-0.50	-0.71	-0.87	-0.97	-1.00
Y_{p_z}	R	$0.97R$	$0.87R$	$0.71R$	$0.50R$	0.00	$-0.50R$	$0.71R$	$-0.87R$	$-0.97R$	$-R$

然后,从原点引出与 z 轴成一定 θ 角的线段,令线段长度等于相应的 Y_{p_z} 值,连接所有线段的端点,再把所得到的图形绕 z 轴旋转 360° ,所得空间曲面即为 p_z 轨道的角度分布图,如图 1.7 所示。这样的图像应该是立体的,但一般是取剖面图。 Y_{p_z} 图在 z 轴上出现极值,所以称为 p_z 轨道。此图形的 xy 平面上 $Y_{p_z} = 0$,这样的平面称为节面。其它原子轨道的角度分布也可根据各自的数学函数式,用类似的方法作图,如图 1.8 所示。

由图 1.8 可以看出,s 轨道的角度分布图为球形;p 轨道有 3 个形状相同但伸展方向不同的分布图。由于 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 只与量子数 l 和 m 有关,而与主量子数 n 无关,所以只要 l 和 m 相同,它们的原子轨道角度分布函数就相同,如 $2p_x$ 、 $3p_x$ 、 $4p_x$ 轨道的角度分布图都是在 zy 平面