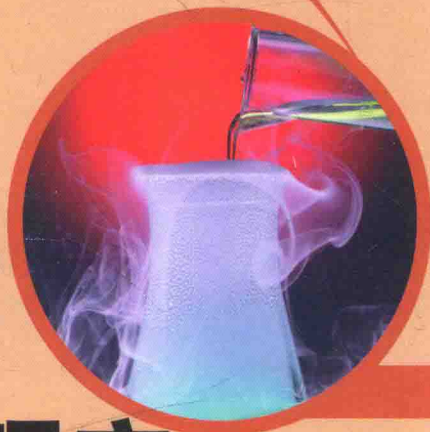


应用化学



基础及其应用研究

YINGYONG HUAXUE JICHU JIQI YINGYONG YANJIU

谢海泉 何林 李杰 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

应用化学

基础及其应用研究

YINGYONG HUAXUE JICHU JIGI YINGYONG YANJIU

谢海泉 何林 李杰 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书主要论述了应用化学的基础知识、基本原理和主要技能。全书共 11 章,主要包括绪论、物质结构、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液、有机化合物、金属材料、非金属材料、化学与能源、化学与环境、化学在日常生活中的应用、功能材料的进展等内容。

本书既可作为高等院校化学、化工、石油、生物、环境、医学、农学、材料等专业的基础课程教材,也可作为高专层次相关专业的教材和参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

应用化学基础及其应用研究/谢海泉,何林,李杰

编著. —北京:中国水利水电出版社,2014.3

ISBN 978-7-5170-1810-0

I. ①应… II. ①谢… ②何… ③李… III. ①应用化学—研究 IV. ①O69

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 049160 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:马静静

书 名	应用化学基础及其应用研究
作 者	谢海泉 何 林 李 杰 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 16.75 印张 407 千字
版 次	2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	58.00 元



凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

化学是自然科学中的一个重要组成部分,它的研究对象是物质的化学变化。物质的化学变化取决于物质的化学性质,而化学性质又由物质的组成和结构所决定。因此,化学是研究物质组成、结构、性质、合成及其变化规律的一门自然科学。21 世纪,人类的文明得到长足的进步,化学科学对此作出了重大的贡献,它已渗透到现代科学技术和人类生活的各个方面,起着日益重要的作用。

应用化学是化学科学中的一个重要的基础课程,主要涉及化学方面的基础知识、基本原理和基本技能,同时它又是一个在物理、化学、数学等学科基础上发展起来的交叉性很强的学科。基于此,特编撰了《应用化学基础及其应用研究》一书。

本书在编撰的过程中以贯彻理论知识,注重联系实际,强调应用为原则。全书共分 11 章:第 1 章绪论主要介绍了化学在社会发展中的作用与地位和应用化学所包含的内容;第 2~5 章由浅入深地分别讨论了物质结构、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液和有机化合物等;第 6、7 章根据材料的分类分别对金属材料和非金属材料进行了探讨;第 8~10 章从社会发展中的各个方面研究了应用化学的具体应用,即化学与能源、化学与环境 and 化学在日常生活中的应用,通过这三章的内容,可以更清晰、更具体、更实际、更全方面地了解应用化学,理解应用化学;第 11 章探讨了功能材料的新进展,包括有机电致发光材料、富勒烯有机太阳能电池、糖类药物、高性能有机颜料、酞菁类功能材料。

本书与其他书籍相比,具有以下显著特点。

(1)是内容安排合理。针对应用化学知识点多、涉及面广的特点,本书采用由浅入深、层层渗透的方法将应用化学的知识点全面系统的展现出来。

(2)是联系实际,应用性强。针对应用化学学科应用性强、学科交叉性强的特点,本书注重淡化理论,强调应用,注重理论联系实际。

(3)是引入了生态文明理念。介绍了应用化学专业知识对人与人、人与社会和人与自然的影响和作用,强调了应用化学在社会发展和人类进步中的重要作用。

本书在编撰过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。由于作者水平有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家批评指正。

作者
2014 年 1 月

目 录

前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 化学在社会发展中的作用与地位	1
1.2 应用化学的内容	2
第 2 章 物质结构	3
2.1 原子结构和元素周期律	3
2.2 化学键	19
2.3 分子结构	25
2.4 晶体结构	32
第 3 章 化学反应速率和化学平衡	36
3.1 化学反应速率	36
3.2 影响化学反应速率的因素	38
3.3 化学平衡	49
第 4 章 电解质溶液	57
4.1 概述	57
4.2 弱电解质的电离平衡	58
4.3 溶液的酸碱性	61
4.4 缓冲溶液	64
4.5 溶液的渗透压	68
第 5 章 有机化合物	72
5.1 概述	72
5.2 烃及其衍生物	76
5.3 合成高分子材料	92
5.4 新型高分子材料	96
第 6 章 金属材料	98
6.1 概述	98
6.2 常见金属及其化合物	103

6.3	耐热钢的成分设计	109
6.4	金属功能材料	113
6.5	新型金属材料	122
第7章	非金属材料	126
7.1	概述	126
7.2	陶瓷	127
7.3	玻璃	137
7.4	硅酸盐水泥	141
7.5	耐火材料	147
第8章	化学与能源	155
8.1	概述	155
8.2	化学电源	156
8.3	矿物能源	159
8.4	核能	163
8.5	新型能源的开发	164
第9章	化学与环境	168
9.1	概述	168
9.2	水体的污染及控制	168
9.3	硬水的软化	181
9.4	大气污染物的治理	183
第10章	化学在日常生活中的应用	194
10.1	化妆品	194
10.2	服装材料	195
10.3	营养饮食	197
10.4	居室环境	209
10.5	控烟禁毒	212
第11章	功能材料的新进展	215
11.1	有机电致发光材料	215
11.2	富勒烯有机太阳能电池	221
11.3	糖类药物	229
11.4	高性能有机颜料	235
11.5	酞菁类功能材料	258
参考文献		261

第 1 章 绪 论

1.1 化学在社会发展中的作用与地位

1.1.1 化学与生活

化学是自然学科和社会发展中的重要组成部分,化学对人类物质生活作出巨大的贡献。化学在改善和提高人类的生活质量、促进社会进步方面起着十分重要的作用,人们的生活、生产和经济的发展均离不开化学。人们居住着有化学材料建筑的公寓,穿着化学染色加工的服装,吃着化学肥料滋养培育出的食物,乘坐着靠化学加工生产出的汽车、火车或是飞机等等。可以说人类生活的世界是由化学组成。

俗话说:“民以食为天”,化学的发展提高了农作物的产量,为人类提供了最根本的生活保障。化学研发的高效肥料、饲料添加剂、农药、农用材料、环境友好的生物肥料等都大大推动了农业的发展。

医学上,化学的发展使得人类对自身结构的认识更为清晰,因此,可以更好地了解生理、病理现象的本质,从而认识生命活动的规律。在疾病诊断的过程中,需要用化学手段对血、尿、胃液等进行化学检验;在治疗疾病的过程中,需使用药物,而药物的制备、药物药理作用的确定,都与化学结构和化学知识有关。化学的发展还使得许多历史性疾病的治愈成为了可能。

随着公众环保意识的提高和国家对环境治理的越来越重视,化学在环境保护方面的作用越来越突出。无论是控制、抑制生态或环境恶化,还是保护人类身体健康、改善环境质量和促进国民经济的持续发展等方面都发挥着重要作用。重污染企业的整治、废水污水的净化处理、大气污染的改善、温室效应的治理、臭氧层的保护等都主要涉及到化学方面的知识与技术。

1.1.2 化学与社会发展

化学与国民经济各个部门都有着非常密切的关系。化学在国防和工业现代化方面发挥着重要的作用。现代化的工业不仅急需研制各种性能的催化剂,还需研制高性能的金属、非金属和高分子材料以及开发新工艺。

1. 纳米化学

纳米化学使化学在生命科学、环境、能源和材料等研究上发挥越来越重要的作用。从物理学角度或化学应用基础化学的角度来看,纳米级(10^{-9} m)的微粒,其性能由于表面原子或分子所占的比例超乎寻常地大而变得不同寻常。研究其特殊的催化性、光学、电学性质以及特别的量子效应已受到重视。纳米化学的研究进展将大大促进纳米材料的研究与应用。

2. 绿色化学

绿色化学又叫清洁化学、环境友好化学、环境无公害化学,它是指用化学的原理、技术和方法去消除对人体健康、安全、生态环境有毒有害的化学用品。为了强化环保,减少污染,我国现阶段一方面,正在强制降低各种工业过程的废物排放,废料的净化处理和环境污染的治理;另一方面,鼓励并重视开发低污染或无污染的产品。因此,现代化学家除了要追求高效率和高选择性,还要追求反应过程的“绿色”。这种“绿色化学”将促使 21 世纪化学与其他学科之间相互渗透、相互融合,不断形成许多新的边缘学科和应用学科,如大分子化学、医学化学、药物化学、生物化学和环境化学等。

3. 清洁生产

清洁生产是人类思想和观念的一种转变,是环境保护反被动为主动的行为转变。清洁生产包括清洁能源、清洁原料、清洁的生产过程和清洁的产品四个方面,通过化学新型催化剂书、化学生物工程技术、膜技术、微波化学技术、声化学技术、电化学技术、光化学技术等实现工业的低消耗、低污染、高产出、高效益的生产模式,从而实现我国工业的可持续发展。

化学知识不仅是化学工作者的专业知识,也是医务工作者的必备知识,更是人类在日常生活中需要掌握的常识。化学的发展必将对生命科学、环境保护和新材料的合成等重大课题的研究起到重要的作用。因此说,化学是人类社会,是社会发展的动力。

1.2 应用化学的内容

应用化学是对原来无机化学、分析化学的基本理论、基本知识进行优化组合、整合而成的一门知识。应用化学包括以下基本内容:

(1)近代物质结构理论。研究原子结构、分子结构和晶体结构,了解物质的性质、化学变化与物质结构之间的关系。

(2)元素化学。在元素周期律的基础上,研究重要元素及其化合物的结构、组成、性质的变化规律,了解常见元素及其化合物在各有关领域中的应用。

(3)物质组成的化学分析法及有关理论。应用平衡原理和物质的化学性质,确定物质的化学成分、测定各组分的含量,即四种平衡在定量分析中的应用,掌握一些基本的分析方法。

(4)化学平衡理论。研究化学平衡原理以及平衡移动的一般规律,讨论酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

应用化学的基本内容可描述为:结构、平衡、性质、应用。学习应用化学要求理解并掌握物质结构的基础理论、化学反应的基本原理及其具体应用、元素化学的基本知识、培养运用理论去解决一般问题的能力。

任何科学研究几乎都要涉及化学现象与化学变化。应用化学的基本理论、基本知识以及基本实验技能都被运用到研究工作中。如化工新产品的开发研究、工艺参数的确定、食品新资源的开发、食品中的各种营养成分与有害元素的研究与测试、控制以及环境保护和环境监测、三废的监测治理及综合利用等都需要牢固扎实的化学基础。

第 2 章 物质结构

2.1 原子结构和元素周期律

2.1.1 波尔原子模型

1. 光与电磁辐射

1865 年, 麦克斯韦指出光是电磁波, 即电磁辐射的一种形式。太阳或白炽灯发出的白光通过三棱镜时, 其中不同波长的光折射的程度不同, 形成红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫等没有明显界限的光谱, 这类光谱称为连续光谱。一般炽热的固体、液体、高压气体所发出的光都形成连续光谱。

人类肉眼能观察到的电磁辐射, 波长范围是 $400 \sim 700 \text{ nm}$, 这仅仅是电磁辐射的一小部分。电磁辐射包括无线电波、TV 波、微波、红外射线、可见光、紫外射线、X 射线、 γ 射线和宇宙射线, 如图 2-1 所示。这些不同形式的辐射在真空中均以光速运行。它们的区别只在于频率、波长的不同。电磁辐射的频率与波长的乘积等于光速, 即

$$c = \nu \lambda$$

式中, ν 为频率, Hz; λ 为波长, m; c 为光速, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

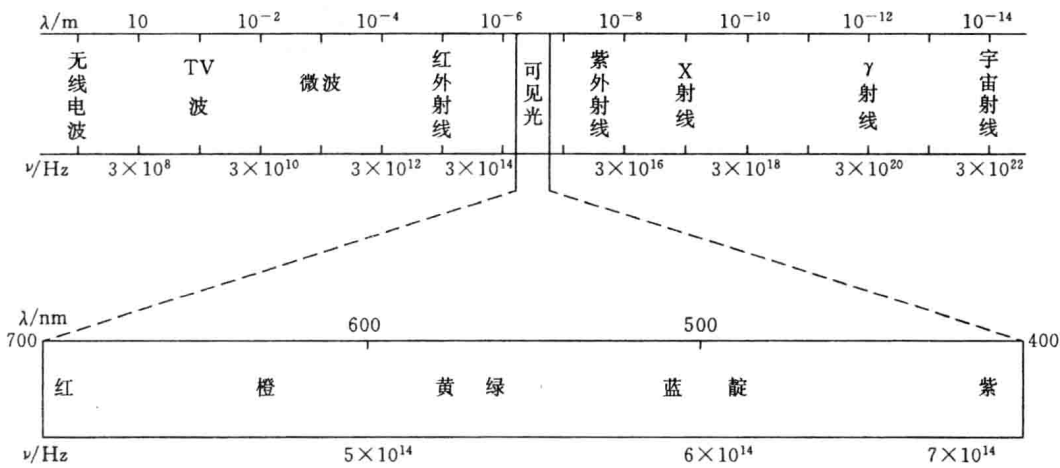


图 2-1 电磁辐射与可见光

2. 氢原子光谱

氢原子是最简单的原子,人们对原子结构的研究从研究氢原子结构开始。将白光通过三棱镜后,产生红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色的谱带,波长连续,称为连续光谱。若将化学元素置于高温环境(火焰或电弧)中,所发射出的光谱通过三棱镜后,则会得到一系列不连续的线状光谱,称为原子光谱。

1885年,巴尔麦在可见光区观察氢原子的发射光谱时发现光谱线的波长符合如下经验公式:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

式中, λ 为波长; B 为常数; n 为大于2的正整数。

1913年,里德堡找出了能概括氢原子光谱各线系频率的经验公式:

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

式中, $R = 3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$,海森堡常数; n_1 和 n_2 为正整数,且 $n_2 > n_1$ 。

式(2-1)为著名的里德堡方程。

3. 玻尔理论

1900年,普朗克为了解释黑体辐射的实验事实,提出了著名的量子论。他认为,在微观领域里能量是不连续的,物质吸收或辐射的能量总是一个最小的能量单位的整数倍,即

$$E_n = nE \quad n = 1, 2, 3 \cdots \text{正整数}$$

能量的这种不连续性,称为(能量)量子化, E 称为能量子。能量子的大小与辐射的频率 ν 成正比,即

$$E_{(\text{能量子})} = h\nu_{(\text{能量子})}$$

式中, h 为普朗克常数。

1905年,爱因斯坦为了解释光电效应,提出了光子学说。他认为光子的能量与光的频率 ν 成正比:

$$E_{(\text{光子})} = h\nu_{(\text{光子})}$$

式中, h 为普朗克常数。

1913年,波尔在卢瑟福原子模型的基础上,根据原子光谱为线状光谱的事实,吸收了普朗克的量子论和爱因斯坦的光子学说,提出了以下点假设:

(1)在原子中,电子只能在符合一定条件的某些特定轨道上运动。这些轨道的角动量为

$$P = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

式中, P 为角动量; n 为主量子数,其取值为1,2,3,⋯,正整数; m 为电子的质量; v 为电子运动的线速率; r 为电子运动轨道的半径。

符合量子化条件的轨道称为能级。电子在稳定轨道上运动时不辐射能量。

(2)离核近的轨道能量低,离核远的轨道能量高。正常情况下,原子中的电子总是尽可能处在能量最低的轨道上,也称原子处于基态。当原子从外界吸收能量时,电子从基态跃迁到能

量较高的轨道上,这时原子和电子处于激发态。

(3)处于激发态的电子不稳定,很快跳回较低能级,同时以光的形式辐射能量,光的频率取决于轨道的能量之差,即

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

波尔根据上述基本假设,计算出氢原子原子轨道的能量为

$$E = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

式中,负号表示电子被原子核吸引。

将 E_1 和 E_2 带入光频率之差的表达式得

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ s}^{-1}$$

上式与海森堡方程完全吻合。

玻尔原子模型成功地解释了氢原子和类氢粒子(如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等)的光谱现象。时至今日,玻尔提出的关于原子中轨道能级的概念仍然有用。但是玻尔理论有着严重的局限性,它只能解释单电子原子(或离子)光谱的一般现象,不能解释多电子原子光谱,其根本原因在于玻尔的原子模型是建立在牛顿的经典力学理论基础上的。它的假设是把原子描绘成一个太阳系,认为电子在核外运动就犹如行星围绕着太阳旋转,会遵循经典力学的运动规律。但实际上电子这样微小、运动速度又极快的粒子在极小的原子体积内的运动不遵循经典力学的运动定律。玻尔理论的缺陷促使人们去研究和建立能描述原子内电子运动规律的量子力学原子模型。

2.1.2 原子结构的近代概念

1926年,薛定谔(E. Schrodinger)奥地利科学家建立起描述微观粒子运动规律的量子力学理论。人们运用量子力学理论研究原子结构,逐步形成了原子结构的近代概念。

2.1.2.1 电子的波粒二象性

17~18世纪,关于光的本质问题存在着两种学说,即微粒说和波动说。人们对这两种学说一直争论不休,直到20世纪初才逐渐认识到光既有波的性质又有粒子的性质,即光具有波粒二象性。1905年,爱因斯坦在他的光子学说中提出了联系二象性的关系式:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2-2)$$

式中, p 是为动量表征粒子性的物理量; λ 为波长,表征波动性的物理量; h 为普朗克常数。式(2-2)很好地揭示了光的波粒二象性的本质。

1924年,德布罗意(de Bröglie 法国科学家)受到光的二象性启发,大胆提出电子、原子等实物粒子也具有波粒二象性的假设。这种微粒的波称为物质波,也称德布罗意波,并提出了表征粒子性的质量和表征波动性的波长之间存在如下关系:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2-3)$$

式(2-3)即著名的德布罗意关系式。式中, v 为粒子运动的速度; h 为普朗克常数。它

虽然形式上与爱因斯坦关系式相同,但却完全是一个新的假定,因为它不仅适用于光,而且适用于电子等实物粒子。它将微观粒子的波动性与粒子性通过普朗克常数 h 联系起来。

德布罗意关系式的正确性很快被证实了。1927 年美国物理学家 Davisson C 和 Germer L 用电子束代替 X 射线,用镍晶体薄层作光栅进行衍射实验,得到与 X 射线衍射类似的图像,如图 2-2(a)所示。同年英国的 Thomson G 用金箔作光栅也得到类似的电子衍射图。

电子的波动性既不意味着电子是一种电磁波,也不意味着电子在运动过程中以一种振动的方式行进,电子的波动性与电子运动的统计性规律相关。以电子衍射为例,让一束强的电子流穿越晶体投射到照相底片上,可以得到电子的衍射图像。如果电子流很微弱,几乎只能让电子一个一个射出,只要时间足够长,也可形成同样的衍射图像,如图 2-2 (b)、(c)所示。也就是说,一个电子每次到达底片上的位置是随机的,不能预测,但多次重复以后,电子到达底片上某个位置的概率就显现出来了。衍射图像上,亮斑强度大的地方,电子出现的概率大;反之,电子出现少的地方,亮斑强度就弱。所以,电子波是概率波,它反映了电子在空间区域出现的概率。电子运动遵循统计规律。

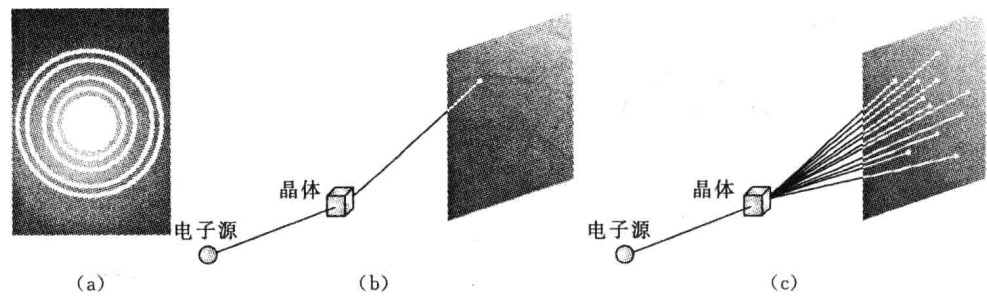


图 2-2 电子衍射图

2.1.2.2 原子轨道

1. 波函数

1926 年,薛定谔根据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为薛定谔波动方程。这个方程是一个二阶偏微分方程,即

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

式中, ψ 为波函数, h 为普朗克常量, m 为粒子的质量, x 、 y 、 z 为粒子的空间坐标; E 为氢原子的总能量, V 为电子的势能(亦即核对电子的吸引能)。对氢原子体系来说,波函数 ψ 是描述氢核外电子运动状态的数学表示式,是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数 $\psi = f(x, y, z)$ 解一个体系(如氢原子体系)的薛定谔方程,一般可以得到一系列的波函数 ψ_{1s} , ψ_{2s} , ψ_{2p_x} , $\dots$, ψ_i 和相应的一系列能量值 E_{1s} , E_{2s} , E_{2p_x} , $\dots$, E_i 。方程式的每一个合理的解 ψ_i 代表体系中电子的一种可能的运动状态。例如,基态氢原子中电子所处的能态:

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad E_{1s} = -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

式中, r 为电子离原子核的距离; a_0 为玻尔半径, $a_0=53\text{ pm}$ 。

可见,在量子力学中用波函数和与其对应的能量 a_0 描述微观粒子运动状态。原子中电子的波函数 ψ 既然是描述电子运动状态的数学表示式,而且又是空间坐标的函数,其空间图像可以理解为电子运动的空间范围,俗称“原子轨道”。原子轨道与玻尔原子模型所指的原子轨道截然不同:前者指电子在原子核外运动的某个空间范围;后者指原子核外电子运动的某个确定的圆形轨道。

2. 原子轨道的角度分布

波函数 ψ 描述原子中电子运动状态的数学表达式,解薛定谔方程可得出系列波函数 ψ , 它们是三维空间坐标函数。每一个 ψ 都代表着电子在原子中的一种运动状态。求解薛定谔方程时,为了数学处理方便,用极坐标代替直角坐标,把直角坐标表 $\psi(x,y,z)$ 转换成球极坐标表示的 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 。球极坐标与直角坐标的关系如图 2-3 所示。为了方便起见,通常把 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 描述的一种电子运动状态仍称为一个原子轨道,即波函数 ψ 就是原子轨道。但这里原子轨道仅仅是波函数 ψ 的代名词,绝无经典力学中的轨道含义。 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 将在球极坐标中作图,可以得到原子轨道的图形表示,如图 2-4 实线部分表示。

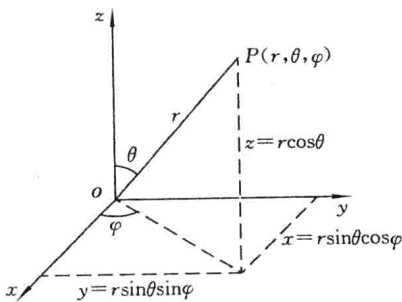


图 2-3 将直角坐标转换成球极坐标

3. 概率密度与电子云

在光的波动方程中, ψ 代表电磁波的电磁场强度。由于
光的强度 $\propto$ 光子密度
而光的强度又与电磁场强度 (ψ) 的绝对值平方成正比,即
光的强度 $\propto |\psi|^2$
所以,光子密度与 $|\psi|^2$ 成正比。同理,在原子核外某处空间,电子出现的概率密度 (ρ) 也是与该处波函数 (ψ) 的绝对值平方成正比,即

$$\rho \propto |\psi|^2$$

但在研究 ρ 时,有实际意义的只是它在空间各处的相对密度,而不是其绝对值本身,故作图时可不考虑 ρ 与 $|\psi|^2$ 之间的比例常数,因而电子在原子内核外某处出现的概率密度可直接用 $|\psi|^2$ 来表示。

由于电子在核外的高速运动,并不能肯定某一瞬间它在空间所处位置,只能用统计方法推

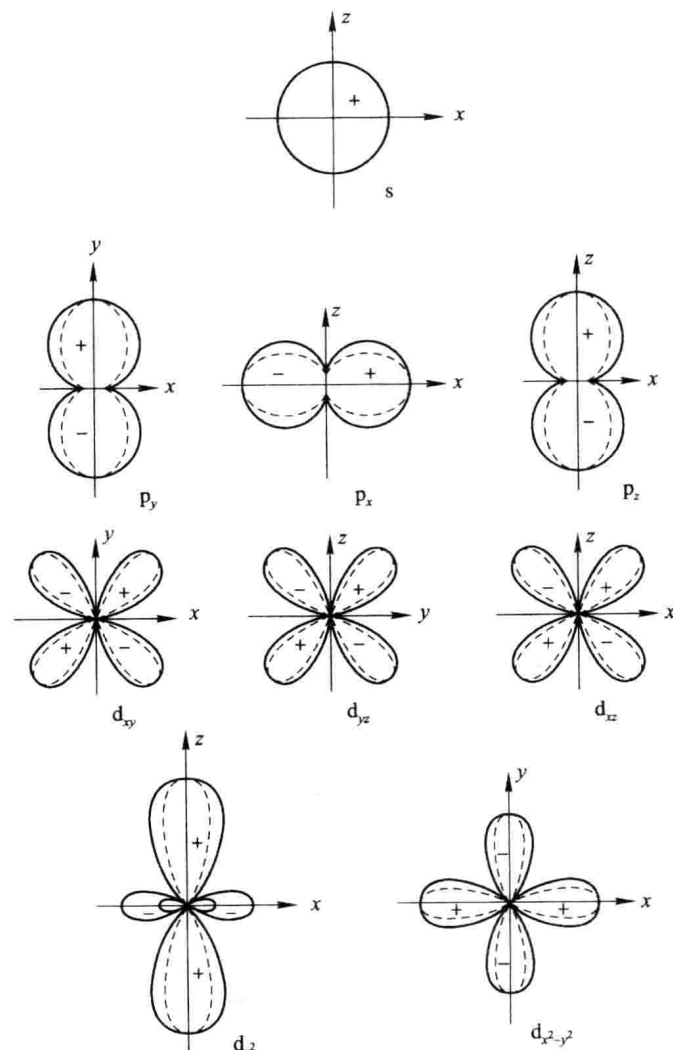


图 2-4 s、p、d 原子轨道(实线部分)、电子云(虚线部分)角度分布剖面图

算出在空间各处出现的概率,或者是电子在空间单位体积内出现的概率,即概率密度。如果用密度不同的小黑点来形象地表示电子在原子中的概率密度分布,所得图像称为电子云。所以,用 $|\psi|^2$ 作图可以得到电子云的近似图像。电子云的图像也是分别从角度分布和径向分布去表达的。图 2-5 为基态氢原子中电子的概率密度分布及电子云示意图。

电子云的角度分布图(见图 2-4 的虚线部分)与原子轨道角度分布图相比,两种图形基本相似,但有两点区别:①原子轨道的角度分布图带有正、负号,而电子云的角度分布图均为正值,通常不标出;②电子云角度分布的图形比较“瘦”些。

4. 测不准原理

1927 年,海森伯格(Heisenberg)德国物理学家指出:人们不可能同时准确地测定微观粒子的空间位置和动量。这一观点称为测不准原理,它的数学表达式为

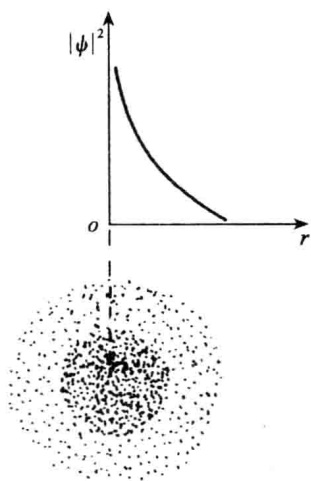


图 2-5 基态氢原子中电子概率密度分布及电子云

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

或

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v} \quad (2-4)$$

式中, Δx 为粒子位置的测量偏差; Δp 为粒子动量的测量偏差; Δv 为粒子运动速率的测量偏差。

式(2-4)说明,微观粒子位置的测量偏差 Δx 越小,则相应的动量的测定偏差 Δp 和速率的测定偏差 Δv 就越大;反之亦然。

测不准原理是粒子波动性的必然结果。如果微观粒子如同宏观物体那样在一个精确的轨道上运动,那就意味着它既有确定的位置同时又具有确定的速度,这违背了测不准原理,微观粒子的运动不存在确定的轨迹,不遵循经典力学规律。

2.1.2.3 量子数

描述原子中各电子的状态,包括电子所在的电子层和原子轨道的能级、形状、延展方向、以及电子的自旋方向等,需要主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数四个参数。

1. 主量子数

主量子数用符号 n 表示。它是决定电子能量的主要因素。它可以取任意正整数值(即 1, 2, ...)。电子能量的高低主要取决于主量子数, h 越小能量越低,当 $n = 1$ 时能量最低。H 原子核外只有一个电子,能量只由主量子数决定,即 $E = -\frac{R_H}{n^2}$ 。

主量子数还决定电子离核的平均距离,或者说决定原子轨道的大小,所以 n 也称为电子层。 n 越大,电子离核的平均距离越远,原子轨道也越大。具有相同量子数 n 的轨道属于同一电子层。按光谱学习惯,电子层的符号表示见表 2-1。

表 2-1 主量子数、电子层数名称和电子层符号对应的关系

n	1	2	3	4	5	6	...
电子层名称	第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层	...
电子层符号	K	L	M	N	O	P	...

电子层能高低顺序：

$$K < L < M < N < O < P$$

2. 角量子数

角量子数用符号 l 表示。它决定原子轨道的形状。它的取值受主量子数限制，只能取小于 n 的正整数和零(即 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$)，共可取 n 个值，给 n 种不同形状的轨道。

在多电子原子中，角量子数还决定电子能量高低。当 n 一定时，即在同一电子层中， l 越大原子轨道能量越高，所以 l 又称为能级或电子亚层。按光谱学习惯，见表 2-2。

表 2-2 主量子数与角量子数的关系

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

每个 l 值代表一个亚层，亚层用光谱符号 s, p, d, f 等表示。角量子数、亚层符号及原子轨道对应关系式见表 2-3。

表 2-3 角量子数、亚层符号及原子轨道形状对应的关系

l	0	1	2	3
亚层符号	s	p	d	f
原子轨道或电子云形状	球形	哑铃形	花瓣形	花瓣形

同一电子层中，随着 l 数值的增大，原子轨道能量也依次升高，即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

3. 磁量子数

磁量子数用符号 m 表示。它决定原子轨道的空间取向。它的取值受角量子数的限制，可以取 -1 到 $+1$ 共 $2l+1$ 个值(即 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$)。所以， l 亚层共有 $2l+1$ 个不同空间伸展方向的原子轨道。例如， $l=1$ 时，磁量子数可以有三个取值(即 $m=0, \pm 1$)， p 轨道有三种空间取向，或者说这个亚层有 3 个 p 轨道。磁量子数与电子能量无关，这 3 个 p 轨道的能级相同，能量相等，称为简并轨道或等价轨道。

量子数 n, l, m 的组合很有规律。例如， $n=1$ 时， l 和 m 只能等于 0，量子数组合只有一种，即 $(1, 0, 0)$ ，这说明 K 电子层只有一个能级，也只有一个轨道，这个轨道可以表示为 $\psi_{1,0,0}$ 或 ψ_{1s} 。 $\psi_{1,0,0}$ 或 ψ_{1s} 也称为 $1s$ 轨道。当 $n=2$ 时， l 可以等于 0 和 1，所以 L 电子层有两个能级。当 $n=2, l=0$ 时， m 只能等于 0，只有一个轨道 $\psi_{2,0,0}$ 或 ψ_{2s} ；当 $n=2, l=1$ 时， m 可以等于 $0, \pm 1$ ，有三个轨道： $\psi_{2,1,0}$ 、 $\psi_{2,1,1}$ 、 $\psi_{2,1,-1}$ 或 ψ_{2p_x} 、 ψ_{2p_y} 、 ψ_{2p_z} 。 ψ_{2p_x} 、 ψ_{2p_y} 、 ψ_{2p_z} 分别表示 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道。L 电子层共有 4 个轨道，其中 s 能级 1 个、p 能级 3 个。由此类推，每个电子层

的轨道总数为 n^2 。表 2-4 给出了 n, l 和 m 之间的关系。

表 2-4 n, l, m 之间的关系

主量子数(n)	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
角量子数(l)	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
电子亚层符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
磁量子数 m	0	0	0 ± 1	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0 ± 1 ± 2 ± 3
亚层轨道数($2l+1$)	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数 n^2	1	4		9			16			

4. 自旋量子数

自旋量子数用符号 m_s 表示。一个原子轨道由 n, l 和 m 三个量子数决定,但要描述电子的运动状态还需要有第四个量子数即自旋量子数,它不是通过解薛定谔方程得到的。自旋量子数可以取 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值,分别表示电子自旋的两种相反方向。电子自旋方向也可用箭头符号“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”表示。两个电子的自旋方向相同称为平行自旋,方向相反称为反平行自旋。电子的运动状态由 n, l, m 和 m_s 四个量子数确定。

2.1.3 核外电子排布

2.1.3.1 基态电子分布原理

1. 泡利原理

1925 年,泡利(Pauli)瑞士科学家,根据实验结果以及周期系中每一周期元素的数目提出了一个假设: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。这一假设称为泡利不相容原理。

根据泡利不相容原理,每个原子轨道最多能容纳两个电子,而且这两个电子的自旋方向必须相反。

例如,氢原子的 1s 原子轨道中有两个电子,其中一个电子的量子数 n, l, m, m_s 如果是 $(1,0,0,+\frac{1}{2})$,则另一个电子的量子数必然是 $(1,0,0,-\frac{1}{2})$ 。

He、Li 原子中电子填充的轨道表示式及电子排布式如下:

