

• 普通化学

● 刘承科 梁乃懋 编
● 中南工业大学出版社

·普通化学

· 刘承科 梁乃懋 编

· 中南工业大学出版社

前 言

本书是为高等工业学校开设《普通化学》(90~110学时)课程的专业所编写的教材,适用于本科、专科和函授教学。本书主要依据“高等学校工科本科普通化学基本要求(90~110学时)”组织教材内容。使用本教材时,课堂讲授时数约需70学时,实验约30学时;打有*号者为选学内容。如后继课程开设物理化学,则胶体一章可不讲授;有机化学一章可作学生自学材料。

全书共十三章,包括化学基本理论和元素化学的事实材料。编者认为,高等工业学校的学生毕业后将主要从事实际工作,他们学习这门课程的目的,除了掌握最基本的基础理论外,还应当掌握一定数量的实际材料,以便在学习后继课程或在将来的实际工作中遇到具体的化学问题时会有个基本思路而不致于无从着手。因此,本书对元素化学给予了应有的重视。主族元素按族编写,副族元素则以第一过渡系元素为主,这样便于较系统地掌握元素化学的内容。基础理论的叙述尽量作到简明扼要、概念准确清楚,着重在元素化学中的应用。这样,一方面可以加深对基本理论的理解和灵活运用,另一方面也能更深刻地理解元素及其化合物的性质。考虑到学时数和篇幅的限制,元素化学是择其最重要的元素和最基本的化合物予以叙述。

本书由下列同志分工编写:桂林冶金地质学院梁乃懋(第一、二、三、十二、十三章)、叶启俭(第五、六章)、中南工业大学刘承科(第八、九、十、十一章)、陈克英(第四、七章)。刘承科和梁乃懋任主编。编写过程中曾得到两校无机化学教研室的领导和老师们的关心和支持,在此表示衷心的感谢。

限于编者水平,对于书中错误和不妥之处,热忱欢迎批评指正。

编 者

一九八九年三月

单 位 及 符 号

本书采用“中华人民共和国法定计量单位”。现将本书所涉及的计量单位及符号摘录如下。

一、国家法定单位（只摘与本书有关的部分）

1. 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	千克(公斤)	kg
时 间	秒	s
电 流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol

2. 国际单位制中具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频 率	赫[兹]	Hz	S^{-1}
力；重力	牛[顿]	N	$kg \cdot m/S^2$
压力，压强	帕[斯卡]	Pa	N/m^2
能量；功、热	焦[耳]	J	$N \cdot m$
功 率	瓦[特]	W	J/S
电 荷 量	库[仑]	C	$A \cdot S$
电压，电动势	伏[特]	V	W/A
摄氏温度	摄氏度	℃	

3. 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时 间	分	min	1min = 60 s
	[小]时	h	1h = 60min = 3600 s
	天[日]	d	1d = 24h = 86400 s
体 积	升	L, (l)	1L = 1dm ³ = 10 ⁻³ m ³ , 1L = 10 ³ ml
能	电子伏	eV	1eV ≈ 1.6021892 × 10 ⁻¹⁹ J

4. 用于构成十进倍数和分数单位的词头

所表示的因素	词头名称	词头符号
10 ⁶	兆	M
10 ³	千	k
10 ⁺¹	分	d
10 ⁻²	厘	c
10 ⁻³	毫	m
10 ⁻⁹	纳[诺]	n
10 ⁻¹²	皮[可]	p

注：1. []内的字，是在不致混淆的情况下，可以省略的字。

2. ()内的字为前者的同义语

3. 升的符号中，小写字母l为备用符号。

二、物理量的单位及符号

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	量的名称	量的符号	单位名称	单位符号
半 径	r	埃 皮米	$\text{\AA}$ pm	内 能	U	焦 耳	J
波 长	λ	米 埃	m $\text{\AA}$	焓 变	ΔH	焦 耳	J
体 积	V	升 毫升	L ml	标准焓变	ΔH°	焦 耳	J
时 间	t	小时 分 秒	h min s	标准生成焓	ΔH_f°	焦耳每摩尔	J/mol
频 率	ν	赫兹	Hz	自由能变化	ΔG	焦 耳	J
质 量	m	千克 克	kg g	标准自由能变化	ΔG°	焦 耳	J
密 度	ρ	克每立方 厘米	g/cm^3	标准生成自由能	ΔG_f°	焦耳每摩尔	J/mol
压 强	p	帕斯卡 大气压	Pa atm	标准熵	S°	焦耳每开 每摩尔	J/(K·mol)
热力学温度	T	开尔文	K	标准熵变	ΔS°	焦耳每开	J/K
摄氏温度	t	摄氏度	$^\circ\text{C}$	电离焓	ΔH_i	千焦每摩尔	kJ/mol
功	W	焦 耳	J	电子亲和焓	ΔH_{EA}	千焦每摩尔	kJ/mol
能	E	焦 耳 电子伏特	J eV	溶解焓	ΔH_D	千焦每摩尔	kJ/mol
热 量	Q	焦 耳	J	升华焓	ΔH_s	千焦每摩尔	kJ/mol
电荷, 电量	Q	库 仑	C	晶格焓	ΔH_c	千焦每摩尔	kJ/mol
基元电荷	e	库 仑	C	离子水合焓	ΔH_h	千焦每摩尔	kJ/mol
质子数、原子序数	Z			标准电极电位	E°	伏 特	V
				电动势	ε	伏 特	V
				平衡常数	K		
				弱酸电离常数	K_a		
				弱碱电离常数	K_b		
				溶度积常数	K_{sp}		
				键 长	d	埃	$\text{\AA}$
				A-B键的键能	$E(A-B)$	千焦每摩尔	kJ/mol
				偶极矩	p	库仑米	C·m

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	量的名称	量的符号	单位名称	单位符号
粒子的磁矩	μ	安培平方米	$A \cdot m^2$	摩尔质量	M	千克每摩尔	kg/mol
主量子数	n			摩尔体积	V_m	升每摩尔	L/mol
角量子数	l			成分B的浓度, 成分B的物质的 量浓度	C_B	摩尔每升	mol/L
磁量子数	m			成分B的摩尔分 数	x_B		
自旋量子数	s			溶质成分B的质 量摩尔浓度	m_B	摩尔每千克	mol/kg
分子或其它 基本单元数	N_A			成分B的分压 (在混合气体中)	p_B	帕斯卡 大气压	Pa atm
阿伏加德 罗常数	N_A	每摩尔	mol^{-1}	溶质成分B的活 度系数	f_B		
物质的量	n	摩 尔	mol	溶质成分B的 活度	a_B		

三、某些基本常数 (只取适当的有效数字)

1. 阿伏加德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$
2. 法拉第常数 $F = 96487 C \cdot mol^{-1}$
3. 电子电荷 $e = 1.602 \times 10^{-19} C$
4. 电子质量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} kg$
5. 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$
6. 真空中光速 $C_0 = 2.9979 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$
7. 玻尔半径 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$
8. 里德堡常数 $R_\infty = 1.097 \times 10^7 m^{-1}$
9. 玻尔磁子 $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} A \cdot m^2$
10. 气体常数 $R = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 0.082 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
11. 1mol理想气体体积 $V_m = 22.414 L \cdot mol^{-1}$ (在0℃和1atm下)

四、常用换算因素

1. $1 J = 6.242 \times 10^{18} eV$
2. $1 cm^{-1}$ 的波数 $= 11.96 J \cdot mol^{-1}$
3. 每分子1eV的能量 $= 9.649 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$
4. $1 atm = 1.013 \times 10^5 Pa = 101.3 kPa$
5. $T(K) = t(^\circ C) + 273.15$

6. $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 1000\text{ml}$

五、希腊字母表 (小写)

希腊字母	英文读音	希腊字母	英文读音
α	[ˈa:lfa]	μ	[mju:]
β	[ˈbeita]	ν	[nju:]
γ	[ˈga:ma]	π	[pai]
δ	[ˈdelta]	ρ	[rou]
ϵ	[epsila]	σ	[ˈsigma]
ζ	[zeita]	τ	[tau]
θ	[ˈtheta]	φ	[fai]
λ	[laemda]	ψ	[psi:]

目 录

前 言	(I)
单位及符号	(II)
第 1 章 原子结构与元素周期律	(1)
§ 1.1 玻尔的氢原子结构理论	(1)
§ 1.2 氢原子结构的现代理论	(3)
§ 1.3 多电子原子结构和元素周期系	(9)
§ 1.4 元素的性质与原子结构的关系	(17)
复 习 思 考 题	(22)
习 题	(24)
第 2 章 化学键与分子结构	(26)
§ 2.1 离子键	(26)
§ 2.2 共价键的价键理论	(29)
* § 2.3 价层电子对互斥理论简介	(36)
* § 2.4 分子轨道理论简介	(39)
§ 2.5 分子间力和氢键	(42)
复 习 思 考 题	(45)
习 题	(45)
第 3 章 物质的聚集状态	(47)
§ 3.1 气 态	(47)
§ 3.2 液 态	(50)
§ 3.3 固 态	(52)
复 习 思 考 题	(61)
习 题	(61)
第 4 章 化学反应的速度、自发性和平衡	(63)
§ 4.1 反应速度	(63)
§ 4.2 反应的热效应	(69)
§ 4.3 反应自发进行的方向	(73)
§ 4.4 化学平衡	(78)
复 习 思 考 题	(86)
习 题	(87)
第 5 章 溶液与离子平衡	(90)
§ 5.1 非电解质稀溶液的依数性	(90)
§ 5.2 单相离子平衡	(92)

§ 5.3 多相离子平衡.....	(105)
复 习 思 考 题.....	(111)
习 题.....	(112)
第 6 章 氧化还原反应.....	(116)
§ 6.1 氧化还原及其反应式的配平.....	(116)
§ 6.2 原电池和电极电位.....	(119)
§ 6.3 影响电极电位的因素.....	(124)
§ 6.4 电极电位的应用.....	(126)
* § 6.5 E—pH 图.....	(130)
§ 6.6 元素电位图.....	(132)
复 习 思 考 题.....	(133)
习 题.....	(134)
第 7 章 配位化合物.....	(137)
§ 7.1 配位化合物的基本概念.....	(137)
§ 7.2 配合物在溶液中的状态.....	(139)
§ 7.3 配合物的化学键理论.....	(145)
复 习 思 考 题.....	(153)
习 题.....	(153)
第 8 章 主族元素 (一)	(155)
§ 8.1 氢与稀有气体.....	(155)
§ 8.2 碱金属元素.....	(158)
§ 8.3 碱土金属元素.....	(161)
§ 8.4 卤族元素.....	(163)
§ 8.5 碳族元素.....	(167)
复 习 思 考 题.....	(178)
习 题.....	(179)
第 9 章 主族元素 (二)	(181)
§ 9.1 氮族元素.....	(181)
§ 9.2 氧族元素.....	(189)
§ 9.3 卤族元素.....	(199)
复 习 思 考 题.....	(204)
习 题.....	(206)
第10章 ds区元素.....	(209)
§ 10.1 铜.....	(209)
§ 10.2 银和金.....	(212)
§ 10.3 锌和镉.....	(214)
§ 10.4 汞.....	(215)
复 习 思 考 题.....	(217)
习 题.....	(219)

第11章 d 区元素和 f 区元素	(220)
§ 11.1 钛和钒	(220)
§ 11.2 铬、钼、钨	(223)
§ 11.3 锰	(226)
§ 11.4 铁	(227)
§ 11.5 钴和镍	(230)
§ 11.6 副族元素概述	(232)
§ 11.7 稀土元素和铜系元素	(235)
复习思考题	(238)
习 题	(239)
*第12章 胶 体	(242)
§ 12.1 胶体的基本概念	(242)
§ 12.2 胶体的制备与特性	(243)
§ 12.3 扩散双电层与胶团结构	(245)
§ 12.4 胶溶作用和保护作用	(247)
§ 12.5 凝胶	(249)
复习思考题	(250)
习 题	(251)
第13章 有机化合物	(252)
§ 13.1 有机化合物概述	(252)
§ 13.2 有机化合物的重要反应	(254)
§ 13.3 高分子化合物的合成	(260)
§ 13.4 高分子化合物的结构和性能	(262)
§ 13.5 一些重要的高分子化合物	(265)
复习思考题	(270)
习 题	(271)
附 录	(273)
一 某些单质、化合物的 ΔH_f° (kJ/mol)、 ΔG_f° (kJ/mol) 及 S° (J/K·mol)	(273)
二 某些弱酸和弱碱的电离常数	(284)
三 某些难溶电解质的溶度积常数	(285)
四 标准电极电位	(286)
元素周期表	(290)

第1章

原子结构与元素周期律

物质的种类繁多,性质各异。物质在性质上的差异,皆与其组成和结构有关。要掌握物质的性质及其变化规律,就必须深入学习物质结构的知识,首先要从研究原子的内部结构入手。通常化学反应并不涉及到原子核的变化,而只是核外电子的运动状态发生改变。因此,我们研究原子结构,主要是研究核外电子的运动状态以及原子结构与元素性质之间的关系。

§ 1.1 玻尔的氢原子结构理论

在原子结构理论发展过程中,玻尔理论起过非常重要的作用。玻尔理论的提出是与研究氢原子光谱的实验工作密切相关的。

1.1.1 氢原子光谱

当气体或蒸气被火焰、电弧或其它方法灼热时,能发出不同波长或频率的光线。利用棱镜可以把它们分成一系列按照波长长短的顺序排列的线条,称为谱线。线状光谱是这些谱线的总称。原子光谱都是线状光谱。每种元素都有自己的光谱,氢原子光谱(图1—1)是最简单的一种,它在可见光范围内有比较明显的四条谱线 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 。后来在紫外区和红外区还分别找到若干组谱线系。这一系列谱线的频率(ν)符合下列经验公式:

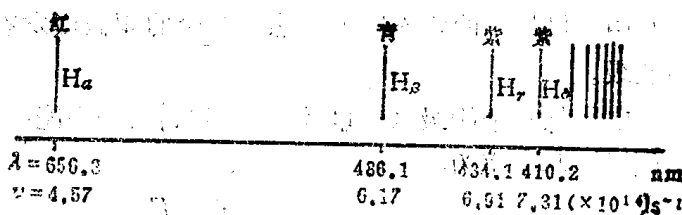


图1—1 氢原子的可见光谱示意图

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

此式叫做里德堡(J.R.Rydberg)公式。式中 n_1 和 n_2 都是正整数,且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 2$, n_2 分别为3、4、5、6时,便可以算出氢原子在可见光范围的四条谱线的频率。例如,将 $n_1 = 2$, $n_2 = 3$ 代入(1—1)式,便可计算得 H_α 谱线的频率:

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 4.568 \times 10^{14} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda = \frac{c_0}{\nu} = \frac{2.9979 \times 10^8}{4.568 \times 10^{14}} = 6.563 \times 10^{-7} \text{ (m)}$$

计算结果与实验值符合。从(1—1)式可以看出,氢原子光谱的谱线频率随着两个正数整(n_1 和 n_2)的改变呈跳跃式的改变,即频率不是连续的。当然其波长也是不连续的。

1.1.2 玻尔理论

为了解释氢原子光谱的实验结果,1913年,丹麦物理学家玻尔(N.Bohr)引用普朗克(M. Planck)的量子论,提出了氢原子的结构理论。

按照量子论的观点,一个原子不能连续地吸收或发射辐射能,而只能按一个基本定量或其整数倍一份一份地进行吸收或发射。这种情况叫做能量的量子化,这个基本定量的辐射能叫做量子,或称光子。量子的能量 E 和频率 ν 的关系是:

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中 h 叫普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)}$ 。

玻尔根据量子理论,提出了如下的假设:

1) 在原子中,电子不能沿着任意轨道绕核运动,而只能沿着某些特许的轨道运动。这些特许的轨道必须符合量子化条件,即电子在这些轨道上运动时,角动量(mvr)必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍:

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 m_e 是电子的质量, v 是电子运动的速度; r 是轨道半径; n 称为量子数,即主量子数。

凡符合量子化条件的轨道称为稳定轨道。距核近的轨道的能量低于距核远的轨道的能量。沿着稳定轨道运动的电子叫做处在定态的电子,它完全不辐射出能量。原子可以有許多定态,其中能量最低的定态叫做基态,其余的叫做激发态。通常把这些具有不连续能量值的定态叫能级。

2) 电子从一个能级(能量为 E_1)跳到另一个能级(能量为 E_2)的过程中将放出(或吸收)能量,其频率为:

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (1-3)$$

根据以上假设,玻尔推算出氢原子和类氢离子(指核外只有一个电子,而核内多于一个质子的正离子,如 He^+ 、 Li^{2+} ...等)核外电子各个定态轨道的半径 r 和能量 E :

$$r = 0.529 \left(\frac{n^2}{Z} \right) \text{ (}\text{\AA}\text{)} \quad (1-4)$$

$$E = -13.6 (Z^2/n^2) \text{ (eV)} \\ = -2.18 \times 10^{-18} (Z^2/n^2) \text{ (J)} \quad (1-5)$$

对于氢原子,原子序数 $Z = 1$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 等正整数。当 $n = 1$ 时, $r = 0.529 \text{ \AA}$,表示基态氢原子中电子的轨道半径,称为玻尔半径,用 a_0 表示;相应的能量为 $E = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。负号表明在原子核的正电场作用下,电子受核吸引,因为我们把电子在离核无穷远处作为位能的零点。随着 n 的增大,能量的代数值增大,即体系的能量升高;当 $n = \infty$ 时, $E = 0$,相当于电子完全脱离了原子。

(1-5)式表明,在一定轨道上运动的电子具有一定的能量,其大小取决于 n 的数值。由于 n 只能取正整数,显然能量是不连续的,故电子在跃迁时,辐射的能量也是不连续的,所以氢原子光谱是线状光谱,从而解释了氢光谱的不连续性。

当电子从较高能级 (E_2) 的轨道跃迁到较低能级 (E_1) 的轨道时, 原子放出能量, 其频率可由玻尔理论的 (1-3) 式求得:

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{1}{h} \left[\left(\frac{-2.18 \times 10^{-18}}{n_2^2} \right) - \left(\frac{-2.18 \times 10^{-18}}{n_1^2} \right) \right] \\ &= \frac{2.18 \times 10^{-18}}{6.626 \times 10^{-34}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)\end{aligned}$$

这个从理论上导出的关于谱线频率的公式与前述的里德堡公式完全一致, 从而解释了氢光谱频率或波长的规律性。

玻尔理论比较成功地解释了氢原子光谱, 提出原子中轨道能级的概念, 指出原子中电子能量量子化的特性, 这是玻尔理论的合理内容。但由于它没有完全冲破经典力学的束缚, 而是在经典力学的基础上引入了量子化条件, 将电子看成是沿着固定轨道绕核运动的微粒, 没有考虑电子运动的重要特性, 即同时具有波动性和微粒性的双重性。所以玻尔理论不能说明多电子原子光谱, 也不能说明氢原子光谱的精细结构 (每条谱线实际上是由两条波长相差极小的谱线组成的)。这说明玻尔理论并没有完全反映核外电子运动的真实情况。

§ 1.2 氢原子结构的现代理论

玻尔理论从根本来说是不符合原子核外电子运动的实际情况的, 这就需要建立更符合微观粒子运动规律的原子结构理论。新理论的建立是以对微观粒子运动的量子性和波粒二象性的认识为基础的, 因此, 除了已经介绍过的电子运动的量子化特性外, 还必须介绍微观粒子运动的波粒二象性。

1.2.1 核外电子运动的波粒二象性

二十世纪初, 物理学上已经证实, 光具有波动性和微粒性的双重性质。1924年法国物理学家德布罗依 (de Broglie) 受到光的波、粒二象性的启发, 提出了电子、原子、分子等实物微粒也具有波、粒二象性, 并提出了德布罗依关系式:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-6)$$

式中 p 为微粒的动量, m 为微粒的质量, v 为微粒运动的速度, λ 为波长。上式把动量 (粒子性) 和波长 (波动性) 通过普朗克常数 h 联系起来。

例如, 电子的质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 若电子的运动速度为 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 则由 (1-6) 式求得其波长:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.27 \times 10^{-10} \quad (\text{m})$$

这个数值落在 X 光的波长范围 ($\lambda = 1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ m}$) 内。

德布罗依的设想, 在 1927 年被电子衍射实验所证实。如图 1-2 所示, 当一束电子流以一定速度穿过晶体粉末 (晶体起光栅作用) 时, 在照相底片上观察到的不是一个黑点, 而是一系列因电子衍射所产生的明暗交替的同心环纹, 与 X 射线穿过晶体时所得到的衍射图形很

类似。而且根据实验测得电子波的波长，与由(1-6)式计算所得的结果相吻合。这就证实了电子与X射线一样，确实具有波的特性。

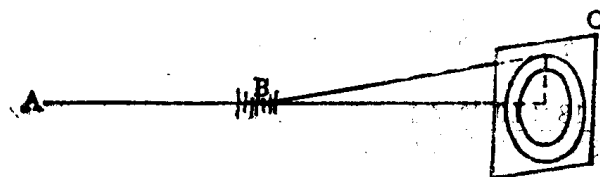


图1.2 电子衍射实验示意图

不仅光子、电子具有波、粒二象性，实际上所有微观粒子均具有波、粒二象性。但必须指出，微观粒子的粒子性，不像宏观物体那样有固定的运动轨道；微观粒子的波动性也不同于由于介质的质点振动而引起的机械波（如水波）的波动性。那么微观粒子的波到底是一种什么波？人们在考察电子衍射实验时，发现用一束较强的电子流做实验，可以在较短的时间内形成电子衍射环纹。但用一束极弱的电子流做实验时，电子几乎是一个一个地通过晶体发生衍射；如果曝光时间较短，则在底片上出现若干不规则的衍射斑点；若曝光时间较长，在底片上就形成了衍射环纹，显示出电子的波动性。可见就一个电子的行为来说，虽然不能确定它究竟要落在底片上的哪一点，但若重复进行许多次相同的实验，同样也会得到衍射环纹的图象。这就揭示了电子的波动性是电子无数次行为的统计结果。衍射强度大的地方表示电子出现次数多，或电子出现的几率大；衍射强度小的地方表示电子出现次数少，或电子出现的几率小。衍射强度是物质波强度的一种反映。所以可以认为在空间任一点物质波的强度与微粒出现的几率密度成正比。因此电子等物质波是具有统计性的几率波。

1.2.2 波函数、原子轨道可量子数

电子运动既然具有波动性，这就说明了电子运动并不服从经典力学的规律，而是服从波动力学（即量子力学）的规律。薛定谔方程是量子力学的基本方程，它是描述微观粒子的运动方程。

氢原子和类氢离子定态下的薛定谔方程为：

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

式中： ψ 、 E 、 e 、 m 、 r 和 z 分别代表波函数、电子的总能量、电子电荷、电子的质量、电子离核的距离和原子序数。薛定谔方程式如何建立及如何求解不属于本课程的范围。

通过求解薛定谔方程式，便可得到波函数 ψ 和相应的能量 E 。但求出的波函数不是一个确定的数值，而是一个用空间坐标（如 x 、 y 、 z ）来描述原子中核外电子运动状态的数学函数式。

每个波函数 ψ 表示电子的一种运动状态，习惯上仍然把波函数 ψ 叫做“原子轨道”，但与玻尔轨道的含意完全不同。这里所说的原子轨道只不过是代表描述原子中电子运动状态的一个波函数。

为了求解薛定谔方程，常将用直角坐标 x 、 y 、 z 描述的波函数 $\psi(x, y, z)$ 转换为用球坐标 r 、 θ 、 ϕ 来描述的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ ，其转换关系见图1-3。在数学上，又将 $\psi(r, \theta, \phi)$ 分解成两个函数的乘积：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$R(r)$ 为径向波函数, 只与离核的距离有关;

$Y(\theta, \phi)$ 为角度波函数, 只与角度有关。

求解薛定谔方程的结果表明, 波函数的具体表达式与主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 有关。当这三个量子数的数值一定时, 波函数 ψ 的表达式也就随之确定。当这三个量子数的数值有所改变时, 波函数 ψ 的表达式也就随之改变。但为了使薛定谔方程得到合理的解, n 、 l 、 m 的取值必须符合一定的物理意义, 其取值要求如下。

1. 主量子数 n 确定原子轨道或电子云的大小。 n 只能取正整数 $1, 2, 3, 4, \dots \infty$ 。

2. 角量子数 l 确定原子轨道或电子云的形状。 l 的取值为 $0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ 。

3. 磁量子数 m 确定原子轨道或电子云在空间的取向。 m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ 。

从上述三个量子数的取值可见, l 的取值受到 n 的数值限制, m 的取值又受到 l 的数值限制, 即三个量子数的组合不可能是任意的。三个量子数的每一种组合 (n, l, m) 便有一个确定的波函数 (即一个原子轨道), 用 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ 来表示。这样, 当 $n=1$ 时, l 只可取 0 , m 也只可取 0 , 三个量子数的组合方式只可能有一种, 即 $(1, 0, 0)$ 。此时的波函数也只有一个, 即 $\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)$ 。例如, 基态氢原子的波函数有如下的形式:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (1-7)$$

表1.1 氢原子的部分波函数 (a_0 为玻尔半径)

量子数			轨道符号	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
n	l	m				
1	0	0	1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
		± 1	$2p_x$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
		± 1	$2p_y$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$

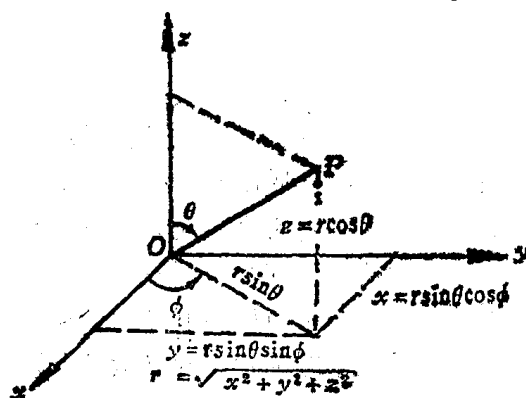


图1.3 球坐标与直角坐标的转换关系

P——核外空间位置

上式说明, 基态氢原子 ψ 的值随着电子离核距离 (r) 的增大而迅速减小, 它仅为 r 的函数, 而与 θ 、 ϕ 无关。当 $n = 2$ 时, 这三个量子数的组合方式可以有四种, 即 $(2, 0, 0)$ 、 $(2, 1, 0)$ 、 $(2, 1, 1)$ 、 $(2, 1, -1)$, 此时的波函数也有四个。当 $n = 3$ 时, 这三个量子数的组合方式有 9 种; $n = 4$ 时, 有 16 种, ……; 并都可以得到相应数目的波函数。表 1-1 列出了氢原子的部分波函数以及其相应的径向波函数和角度波函数。

径向波函数的性质由量子数 n 、 l 确定, 角度波函数的性质由量子数 l 、 m 确定。所以, 凡是 n 、 l 相同的轨道 (如 3 个 $2p$ 轨道, $n = 2$, $l = 1$), 其径向波函数相同。凡是 l 、 m 相同的轨道 (如 ns 轨道, $l = 0$, $m = 0$), 其角度波函数相同。

综上所述, 原子中核外电子的运动状态可以用波函数来描述, 即每个波函数的特征可以用三个量子数来予以确定。波函数是求解薛定谔方程的解。表 1-2 列出主量子数为 1—4 时, 三个量子数与轨道数之间的关系。

表 1.2 轨道数与量子数之间的关系

n	l	m	轨道名称	轨道数	
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	4
	1	+1, 0, -1	2p	3	
3	0	0	3s	1	9
	1	+1, 0, -1	3p	3	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	5	
4	0	0	4s	1	16
	1	+1, 0, -1	4p	3	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	4d	5	
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f	7	

此外, 核外电子除绕核作轨道运动外, 还有自旋运动。电子的自旋运动可用自旋量子数 s 来描述。 s 的取值只有 $\pm \frac{1}{2}$ 两个, 分别表示顺时针方向和逆时针方向的自旋。

在求解薛定谔方程时, 还得到与每一个波函数相对应的能量 E 。对于氢原子及类氢离子, 各电子层中电子的能量为:

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{J}) \quad (1-8)$$

这个公式与玻尔理论得出的公式 (1-5) 完全一致。表明对单电子原子 (或离子) 来说, n 值越大, 电子的能量越高。

1.2.3 几率密度和电子云

既然电子波是一种几率波, 根据量子力学关于几率波的概念, 电子在空间某特定的位置上出现的几率大小可用波函数平方的数值来衡量, 即波函数的平方 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ (简称为 ψ^2) 代表电子在核外空间某点 $P(r, \theta, \phi)$ 附近单位体积中出现的几率。由于指的是单位

体积, 所以 ψ^2 又叫几率密度。 ψ^2 数值大的地方反映电子出现的几率密度较大, ψ^2 数值小的地方反映电子出现的几率密度较小。由于电子是按照几率的大小在核外空间各点出现, 好象电子是分散在原子核周围的空间, 如同一团带负电的“云”把整个原子核包围起来, 所以人们常常形象地将电子在核外空间的几率密度 (即 ψ^2) 分布称为电子云。

1.2.4 原子轨道和电子云的图形

1.2.4.1. 原子轨道角度分布图

波函数的角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 随角度 θ, ϕ 变化的图形叫做原子轨道角度分布图, 它表示原子轨道的形状和在空间的取向。这种图形对研究原子之间的成键情况很有用。图 1-4 画出了 s 、 p 、 d 原子轨道的角度分布图。

由图可见, s 轨道的形状为球形, 无方向性 (因为 Y_s 与 θ, ϕ 无关)。 p 轨道的形状都是“双球”形或“8”字形, 它在空间有三种取向, 包括 p_x 、 p_y 和 p_z 三个轨道。 d 轨道的形状除 d_{z^2} 外都可看成是“花瓣”形, 它在空间有五种取向, 包括 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 五个轨道。 p 轨道和 d 轨道都有方向性, 因为 Y_p 和 Y_d 与 θ, ϕ 有关。图中 +、- 号表示其波函数角度部分的三角函数在不同象限的正、负值。 f 轨道有七种取向, 形状更复杂, 此处从略。

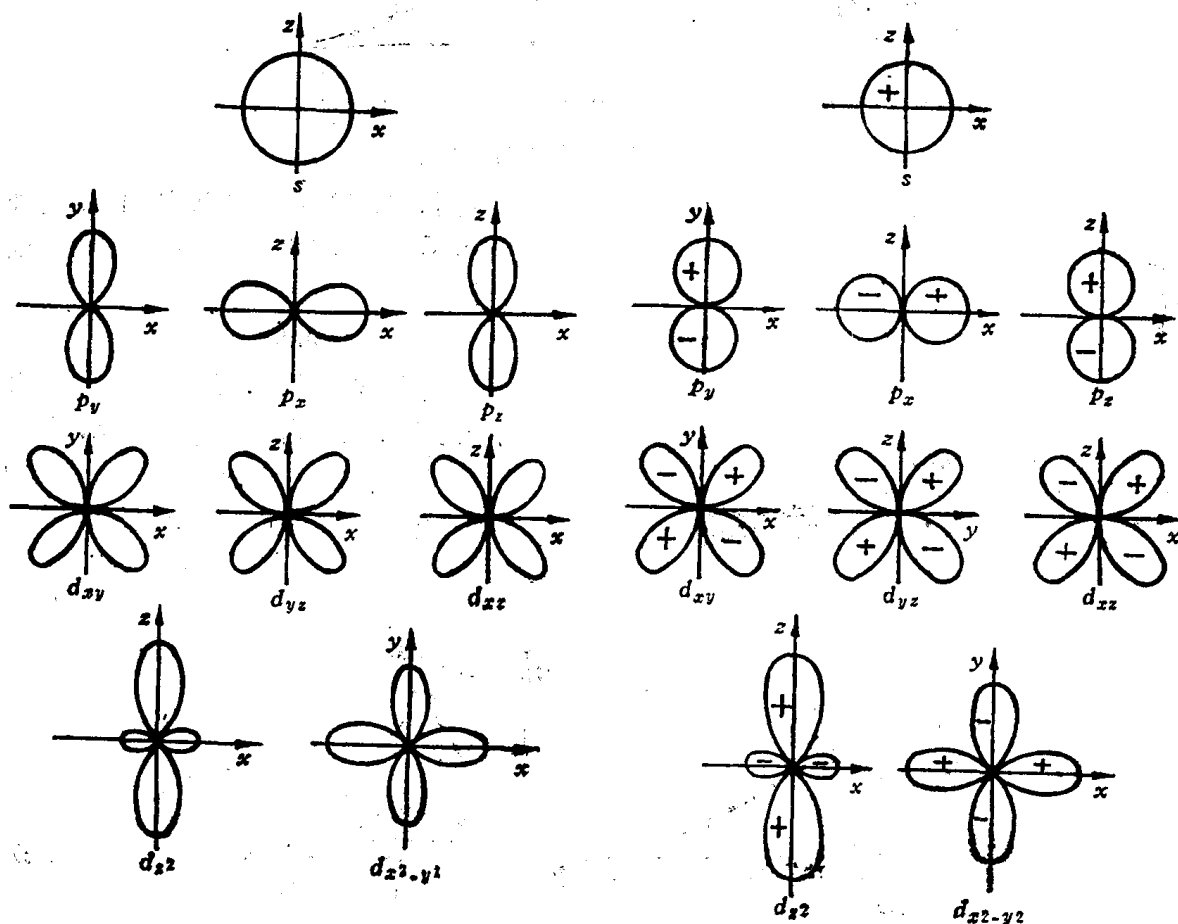


图1.4 s 、 p 、 d 原子轨道角度分布平面示意图

图1.5 s 、 p 、 d 电子云角度分布图 (平面图)