



化学原理入门

王静霞 苏芳 著



华东师范大学出版社

化学原理入门

王静霞 苏 芳 著

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学原理入门/王静霞,苏芳著. —上海:华东师范大学出版社,2013.7

ISBN 978-7-5675-1027-2

I. ①化… II. ①王…②苏… III. ①化学—理论—高等学校—教材 IV. ①O6-0

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 167168 号

化学原理入门

著 者 王静霞 苏 芳

责任编辑 朱建宝

审读编辑 王伟宇

封面设计 黄慧敏

出版发行 华东师范大学出版社

社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062

网 址 www.ecnupress.com.cn

电 话 021-60821666 行政传真 021-62572105

客服电话 021-62865537 门市(邮购)电话 021-62869887

地 址 上海市中山北路 3663 号华东师范大学校内先锋路口

网 店 <http://hdsdcbs.tmall.com>

印 刷 者 上海华大印务有限公司

开 本 890×1240 32 开

印 张 4.75

字 数 135 千字

版 次 2013 年 9 月第一版

印 次 2013 年 9 月第一次

书 号 ISBN 978-7-5675-1027-2/O·242

定 价 15.00 元

出 版 人 朱杰人

质量问题,请寄回本社客服中心调换或电话 021-62865537 联系)

前言

教学经验使我们一再感觉到,应该给刚进入大学的化学系学生提供一本言简意赅的化学原理入门书,使之学习方向明确、奋斗目标凸显:化学的科学根基是化学键理论。化学键涉及结构和能量两个方面。结构制约能量,能量制约变化。“结构决定性质”是化学的纲领,化学围绕着这个纲领逐步地展开和深入。

教学过程中我们每每发现,化学系学生对于必修或选修的数学、物理、生物等相关课程往往望而生畏,而对于文史哲、艺术等学科却因知识缺乏又常常不屑一顾。由此反观,其他专业的学生对于化学的态度也当如是。众所周知,这种现象是我们教育理念的缺陷和课程设置的偏颇造成的。我们无力改变课程设置,但却有心改变教学理念。在本书相关的地方我们“注入”了一些“要想学作诗,功夫在诗外”的内容,力争使之不仅成为一本化学原理入门书,同时还企望它具有引导思想方法、培养科学精神的作用。

在编写本书的过程当中我们深切的意识到,不仅要为化学系学生扩大知识面而努力,同时也有责任和义务去激发其他专业的学生对化学的兴趣,应该借此机会为学科交叉和通识教育做一些有益的尝试。理科其他专业的学生或文科学生对化学似乎总有一种偏见:化学知识琐碎、凌乱、庞杂,多是瓶瓶罐罐的实验、缺少精密系统的理论。打开他们的这种心结,最好办法是使之尽快感觉到丰富多彩、变换奇妙的化学现象背后的万方归宗。为此,在内容的编排上我们特别注意突出了物质结构理论、热力学理论的逻辑简单性及其应用的针对性和有效性。

我们虽然做了许多努力,试图编撰一本不仅适合化学专业,而且

能够文理通用的化学原理入门书,但因时间仓促,书中难免不当或者错误之处,敬请读者批评指正。

本书在编写过程中得到了济宁学院化学与化工系殷向晨教授的慷慨相助,得到了系主任陈万东教授的支持和鼓励,在此表示衷心的感谢!

我们还要感谢华东师范大学出版社朱建宝编辑以及为本书的出版不辞辛劳反复校稿、认真排版的老师们。

王静霞 苏 芳

2013年7月于圣城曲阜

目 录

第一编 化 学 键

第一章	核外电子的运动规律	(3)
第一节	核外电子的运动特点:波粒二象性与能量 量子化	(4)
第二节	薛定谔的巧妙类比:以波动方程描述核外 电子运动	(6)
第三节	薛定谔方程的求解	(7)
第四节	基态原子核外电子排布	(15)
第五节	标度元素性质的几种常见方法	(23)
第二章	化学键理论	(25)
第一节	现代价键理论	(26)
第二节	分子轨道理论	(38)
第三节	分子轨道理论的应用扩展	(42)
第四节	离子键	(51)
第五节	离子键向共价键转变——离子极化	(52)
第六节	配位化合物的化学键	(56)
第七节	氢键	(65)
第八节	简述成键性质和原子结构的关系	(69)

第二编 化学反应原理

第三章	化学热力学基本原理	(75)
-----	-----------------	------

第一节	化学反应方向和能量最低原理	(76)
第二节	影响反应方向的因素	(77)
第三节	热力学的应用	(82)
第四节	简单聊熵	(84)
第五节	热力学原理和化学反应方向	(89)
第四章	化学动力学基本原理	(91)
第一节	反应速率方程	(93)
第二节	由速率方程看影响反应速率的因素	(95)
第五章	化学平衡	(99)
第一节	化学平衡的特征	(99)
第二节	化学平衡移动原理	(101)
第三节	化学平衡分类	(104)
第四节	化学平衡原理的应用	(108)
第六章	电化学基础	(118)
第一节	电化学的一些相关概念或术语	(120)
第二节	标准电极电势的测定	(121)
第三节	标准电极电势的应用	(122)
第四节	标准电极电势与非标准电极电势	(127)
附录		(133)

第一编 化学键

化学键是原子之间的结合力,要想掌握化学键,必须弄清楚原子结构。因此,学习化学首先讨论原子结构。因为化学键是由核外电子之间的相互作用形成的,所以化学最关心核外电子的运动规律。

第一章 核外电子的运动规律

涉及核外电子运动的原子结构理论,是从 1909 年卢瑟福(E. Rutherford)根据 α 粒子散射实验,建立行星式原子模型开始的。该模型认为,原子不仅有结构,而且还是一个完美的动力学体系:核外电子像行星绕太阳运动那样绕核运动。但是,不久人们就发现,此模型和经典电磁理论相互矛盾:如果核外电子在行星式原子轨道上运动,势必迟早会螺旋式地落进原子核。为了解决这个矛盾,卢瑟福的学生玻尔(Bohr)在 1913 年对行星式原子轨道进行改造:设想原子轨道是分立的,各轨道之间都有一定的能量差,但能量差不是任意的,而只能是某个基本能量单位的整数倍。这就是所谓的能量量子化轨道。玻尔的模型不仅消除了和经典电磁理论的矛盾,而且又能顺利说明原子光谱、原子半径等诸多问题。美中不足的是,玻尔模型难以解释精细原子光谱,还需要进一步地完善。就在这个当口,1924 年德布罗意提出了一个奇特想法:电子有可能像光子一样也具有波粒二象性。1927 年革末(Germer)以阴极射线衍射实验证明,电子的确具有波动性质。于是,人们开始意识到(或者已经开始相信),电子不会再像宏观物体那样,能够在一定的几何型轨道上运动,而应该按照波粒二象性的规律进行运动。从此,人们彻底放弃了寻找原子轨道的努力,转而去探讨电子如何按照波粒二象性的方式运动。回首当年,思想精英们(海森堡、薛定谔、玻恩、玻尔、爱因斯坦、玻姆、狄拉克……)天马行空,各显其能,创造了各种石破天惊的新说,逐步构筑了量子力学(或称为波动力学)。建立量子力学的过程促使人类改变了思维方式、开阔了科学视野、深化了哲学思想,使人类逐渐明确了自身在自然界中的地位与自身理解自然的能力,意识到了自身原先

的傲慢和无知。值得回味的是,在建立量子力学的历程中,学术派别争奇斗艳、思想跌宕起伏、科学理念不断得以洗礼,以至迄今尚未达成理性的“九九归一”。有兴趣的读者可以阅读相关文献。此处仅讨论与描述化学键有关的部分内容。

本章重点

1. 德布罗意的奇特思想。
2. 核外电子的运动特点。
3. 薛定谔的巧妙类比。
4. 波动方程的求解。
5. 四个量子数的引入与取值。
6. 角度函数的意义。
7. 径向函数的意义。
8. 基态原子核外电子排布。
9. 核外电子排布与周期系的关系。
10. 化学注重的原子结构三要素。
11. 标度元素性质的几种常见方法。

第一节 核外电子的运动特点:波粒二象性与能量量子化

波粒二象性的概念来自于对光的认识。对光的认识历史上分成截然不同的两派:一派是以牛顿(I. Newton)为祖师爷的粒子说,认为光线是由极小的粒子组成的;另一派是以惠更斯(C. Huygens)为鼻祖的波动说,认为光线是一种波。两派各有其据、各执己见,一直争论不休。20世纪初,爱因斯坦(A. Einstein)通过研究光电效应认为,光线由光量子组成,因为光量子不是实物粒子(而是能量子),所以光线具有波动性,因此光应该具有“波粒二象性”。爱因斯坦给出了光量子的能量 E 和频率 ν 之间的关系式:

$$E = h\nu$$

结合相对论质能公式：

$$E = mc^2$$

可以推论出光的波长 λ 和动量 p 之间的关系：

$$p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

即

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

或者

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

左边是表征粒子性的物理量能量 E 和动量 p ，右边是表征波动性的物理量频率 ν 和波长 λ ，两种性质通过普朗克常数 h 定量的联系起来。爱因斯坦被称为改变了人类思想史的三个犹太人之一（其他二位是弗洛伊德和卡尔·马克思），他的这个思维创新改变了人们“非此即彼”的传统思维，其重要性实际上一点也不亚于相对论，注定要引发一场波澜壮阔的科学思想的革命。

路易·德布罗意(Louis de Broglie)受爱因斯坦的启发，1924 年，大胆提出了一个假设：像电子这样的实物粒子也可能具有波粒二象性，波长和动量也符合相应的关系式：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

式中， m 是电子的质量， v 是电子的速度。

1927 年，革末(Germer)的电子衍射实验证明了德布罗意的假设。当高速电子流穿过薄晶体片(晶体中的质点按一定的方式排列，相当于光栅)投射到感光屏幕上，得到了如右图所示的一系列明暗相间的环纹，正

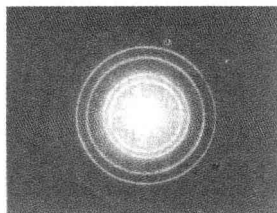


图 1-1 电子衍射图像

像单色光发生衍射的现象一样,说明电子与光相似,具有波动性。

因为电子具有波粒二象性,所以核外电子运动不可能遵循宏观物体运动那样的轨道。但玻尔的能量量子化轨道能够合理解释原子光谱,因此核外电子虽然不能具有几何型轨道,而能量却仍然应该是量子化的。可见,描述核外电子运动需要把波粒二象性和能量量子化综合在一起。为此,海森堡创造了矩阵方法,薛定谔找到了一个波动方程。因为前者偏重于描述能量量子化,而被称为量子力学;后者偏重于描述波动性,被称为波动力学。两种描述方法的目标一致,且结果殊途同归,所以量子力学也称为波动力学,波动力学也称为量子力学。但终因矩阵方法艰涩抽象,而没有兴旺起来;薛定谔方程虽然求解繁琐,却因逻辑简明得到蓬勃发展并沿用至今。

第二节 薛定谔的巧妙类比:以波动方程描述核外电子运动

1926年,薛定谔(Schrödinger)在休假期间产生了一个奇妙的想法:通过类比可以把现成的波动方程用来描述核外电子的运动。薛定谔的类比如下:

(1) 光有波粒二象性,可用波动方程来描述,电子也有波粒二象性,也应该能用波动方程描述。

(2) 核外电子的运动被限制在原子的范围内,电子波应该是驻波。所以描述核外电子的运动应该用驻波方程。

(3) 通用的驻波方程形式为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0$$

十分巧合的是,驻波方程中波动的能量恰好符合能量量子化条件,正好对应电子的能量是量子化要求。因此经常有人戏说薛定谔是歪打正着。由德布罗意关系知:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

代入方程的 $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$ 项得:

$$\left(\frac{2\pi mv}{h}\right)^2 \psi = \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \cdot \psi = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{mv^2}{2} \cdot \psi$$

$\frac{mv^2}{2}$ 是电子的动能,动能又可表示为电子的总能量 E 与电子的势能 V 之差:

$$\frac{mv^2}{2} = E - V = E - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

(r 为原子半径, z 为原子的核电荷数)

代入驻波方程得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

因为 m 、 E 、 v 体现粒子性, ψ 体现波动性, 由此把电子幽灵般的行为收进了数理逻辑的框架。薛定谔因此被授予 1933 年度诺贝尔物理学奖。

第三节 薛定谔方程的求解

解方程就是要解得 ψ 和与之相应的能量 E , 据此了解电子的运动状态。应注意, ψ 不是具体的数值, 而是相应的函数式 $\psi(x, y, z)$ 。因为 ψ 代表了电子的波动性, 描述了电子的运动状态, 于是被称为波函数, 而习惯上 ψ 又被称为“原子轨道”, 有时也被称为“轨函”。必须明确, ψ 不再是传统意义上的运动轨道或轨迹, 而是代表核外电子的一种运动状态。

逻辑上讲, 求解方程很简单, 只要解出 ψ 的函数形式、描述出相应的解析图象, 就清楚了它所代表的运动状态。但是, 实际求解 ψ 的函数形式和描述图象却非常困难, 因为 ψ 是三个自变量的函数, 解析图象只能在四维空间里表达出来。于是, 人们就采取分离变量法来分步求解 ψ 。

1. 求解步骤

(1) 把三个变量分成两组

$$\psi(x, y, z) = f(x, y, z) = R(x) \cdot Y(y, z)$$

一个函数分成两个函数的乘积,每个函数都可以直接画出解析图象,把两个图象综合起来便可以组合出原函数的图象。

(2) 坐标变换

因为核外电子的运动限制在原子核外的球形空间里(人们总是先天的认为核外电子在球型空间里运动),所以把直角坐标转化为球极坐标便于求解:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

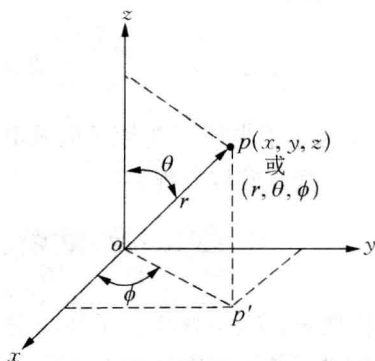


图 1-2 球坐标系与直角坐标系的关系

于是, $\psi(x, y, z) = f(x, y, z) = R(x) \cdot Y(y, z)$ 可表示为:

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

$R(r)$ 是半径 r 的函数,称为径向分布函数,代表电子运动随半径变化的情况。 $Y(\theta, \phi)$ 是两个角度的函数,称为角度分布函数,代表电子运动随角度变化的情况。

(3) 引入三个量子数

为了使 ψ 得到“合理”的解,需要引入三个量子数 n, l, m 。于是,

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

变为:

$$\psi(n, l, m) = R[n, l(r)] \cdot Y[l, m(\theta, \phi)]$$

从此,求解 ψ 就成了构建 $R[n, l(r)]$ 和 $Y[l, m(\theta, \phi)]$ 的问题。由

$$\psi(n, l, m) = R[n, l(r)] \cdot Y[l, m(\theta, \phi)]$$

可知, $R(r)$ 与 n 和 l 相关, $Y(\theta, \phi)$ 和 l, m 相关。 $R(r)$ 的解析图象是一条曲线, $Y(\theta, \phi)$ 的解析图象是一个面。综合 $R(r)$ 和 $Y(\theta, \phi)$ 的描述就能够了解 ψ , 即了解核外电子的空间运动状态。

(4) 引入第四个量子数

前已述及, n, l, m 三个量子数是为了使 ψ 具有合理的解人为引入的。后来, 乌伦贝克和古德斯密特考虑到电子应该有两种自旋方式而人为引入了第四个量子数 m_s , 用于描述电子的自旋运动。

四个量子数的合理组合, 代表核外电子的一种具体的运动状态(包括空间运动和自旋运动状态), 决定原子核外的电子排布。电子排布需要和元素周期系一致。所以, 四个量子数必须依照一定的规则进行取值。

2. 四个量子数取值规则及相关意义

(1) 主量子数

$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, 取正整数, 分别对应核外 K, L, M, N, O, P... 能级层, 是决定电子能量高低的主要因素, n 越大电子离核越远。

(2) 角量子数

$l=0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$, 每个 n 可取 n 个 l 值, l 的最大值为 $(n-1)$ 。 l 值分别对应着 s, p, d, f, g... 亚能级层。 l 值决定原子轨道的形状或种类。每个 n 值可取几个 l 值, 表示该能级就有几个亚能级层。例如:

$n=1, l=0$, 表示在第一能级层只有 s 一个亚层, 记作 1s, 表示第一能级层只有 s 轨道。

$n=2, l=0, 1$, 表示在第二能级层有 s 和 p 两个亚层, 记作 2s 和 2p, 表示第二能级层有 s 和 p 两种轨道。

$n=3, l=0, 1, 2$, 表示第三能级层有 s, p, d 三个亚层, 记作 3s, 3p, 3d, 表示在第三能级层有 s、p 和 d 三种轨道。

(3) 磁量子数

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm l$, 每个 l 值可取 $2l+1$ 个 m 值, m 的

最大值为 l 。 m 值决定原子轨道的空间取向(或每种轨道的数目)。例如:

$l = 0, m = 0$, 代表 s 亚层。在 s 亚层 m 只有一个值, 表示 s 轨道只有一个, 空间取向为以坐标原点为核心的球形。

$l = 1, m = 0, \pm 1$, 代表 p 亚层。在 p 亚层 m 有三个值, 表示 p 轨道有三个, 空间取向分别是 x 、 y 、 z 三个坐标轴, 记为 p_x, p_y, p_z 。三个轨道的空间伸展方向不同, 但能量相同。能量相同的轨道称为简并轨道, 所以在 p 亚层存在三个简并轨道。

$l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$, 代表 d 亚层。在 d 亚层 m 有五个值, 表示 d 轨道有五个, 空间取向分别是三个坐标轴和坐标平面的夹角, 记为 $d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ 。五个 d 轨道的空间伸展方向不同而能量相同, 所以在 d 亚层存在五个简并轨道。

表 1-1 n, l, m 取值与原子轨道的类别和数目

n	主层	l	亚层	m	原子轨道
1	K	0	1s	0	1s
2	L	0	2s	0	2s
		1	2p	0, ± 1	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	M	0	3s	0	3s
		1	3p	0, ± 1	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
		2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	$3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$
4	N	0	4s	0	4s
		1	4p	0, ± 1	$4p_x, 4p_y, 4p_z$
		2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$	$4d_{z^2}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2}$
		3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	...

(4) 自旋量子数

电子自旋只有顺时针和逆时针两种方式, 且两种自旋方式的几率相同。所以 m_s 只能取 $\pm 1/2$ 两个值。每一组量子数代表核外电子一种具体的运动状态。一个原子中不会存在四个量子数完全相同的两个电子。

综合 n, l 和 m 三个量子数的取值关系可知, 每个能级层所包含