

绪 论

1. 化学研究的对象、内容和目的

世界是由物质组成的，而且物质处于永恒的运动之中。所谓物质是不依赖于我们的意识而客观存在的实实在在的东西。一切自然科学都是以客观存在的物质世界作为它考察和研究对象。目前人们把客观存在的物质划分为实物和场（如电磁场、引力场等）两种基本形态，化学研究的对象是实物而不是场。就物质的构造情况来说，大至天体、小到基本粒子，其间可分为若干个层次。如包括地球在内的天体作为一个层次，组成天体的单质和化合物是一个层次，组成单质和化合物的原子、分子和离子又可作为一个层次，组成原子、分子和离子的电子、质子、中子以及其他许多基本粒子还可构成一个层次。化学研究的对象只限于原子、分子和离子这一层次上的实物，也常称为物质。

物质的运动形式有物理运动、化学运动和生物运动等。化学研究的内容主要是化学运动即化学变化。在化学变化过程中，分子、原子或离子因核外电子运动状态的改变而发生分解或化合，同时伴有物理变化（如光、热、电、颜色、物态等），因此在研究物质化学变化的同时还应注意有关的物理变化。由于物质的化学变化与物质的化学性质有关，而物质的化学性质又同物质的组成和结构密切相关，所以物质的组成、结构和性质必然成为化学研究的内容。由于化学变化与外界条件有关，所以研究化学变化的同时要研究变化发生的外界条件。

综上所述，化学是一门在原子、分子或离子层次上研究物质的组成、结构和性质及其相互联系和变化规律的自然科学。

学习与研究化学的目的是要通过认识物质化学变化的规律，了解天然资源的形成，以便开采利用廉价而丰富的天然资源，提取加工有用的原料或用以制备各种人工合成产品，以便最大限度地满足人类日益增长的物质生活和精神生活的需要。

2. 化学在国民经济发展中的作用和地位

在现代生活和科技、生产中，化学起着十分重要的作用，几乎每一个部门都离不开化学。例如航空航天及原子能事业中，特殊性能的橡胶、高能燃料、核燃料和各种耐高温、耐腐蚀材料、合金材料的制取和合成；半导体、超导材料、激光和光纤材料的研制和生产以及有关超纯试剂的提纯和合成，尤其是当前人类关

心的能源与资源的开发和利用；粮食增产需要的高效、低污染的新农药研制，长效复合肥的生产、农副产品的综合利用、保鲜、防腐和合理贮运都离不开化学。环境污染的防治与保护、三废的利用、生命过程奥秘的探索，乃至人们日常生活衣食住行等都离不开化学。如香料、调味剂、防腐剂、美容品、洗涤剂、化妆品、牙膏、牙刷、药品等也大多是用化学合成方法或用化学分离方法从天然产物中提取制备出来的。建筑、装饰用的水泥、石灰、油漆、涂料、玻璃、塑料等都是化工产品。交通用的汽油、柴油、防冻剂，润滑油等也是石油化工产品。

综上所述，化学与国民经济、尖端科学技术各个领域以及人们日常生活等方面密切相关。因此化学在自然科学中是一门中心科学，在国民经济发展中具有十分重要的地位和作用。

化学与地质科学有密切的关系。地球相当于一个规模庞大而有足够生产时间的天然化工厂，不断地生产出产品——矿物，为人们提供丰富的天然资源。为了有效寻找、开发、利用矿物资源，必须研究地球的成因及其演变的规律，研究矿物的组成及元素的迁移、富集规律等。化学变化对地质现象、地球的成因、矿物的形成都起着十分重要的作用。矿物学、岩石学、矿床学和冶金学等不同程度都涉及到化学问题，尤其地球化学更是化学和地质学相互渗透的边缘学科，是化学科学的一个分支学科。当今地质学也不只是单纯的地质找矿、勘探，而是集找矿、采矿、选矿、冶金、矿产等方面的综合利用、矿物分析测试、地质环境保护于一体的综合学科，这些都与化学密切相关，所以现代化学是现代地质学的重要基础。

3. 现代化学发展的特点和发展趋势

现代化学科学的发展和进步，与当今世界科学技术的发展、进步紧密相关。现代科学技术取得了突飞猛进的发展，人类取得的科技成果，即科学新发现和技术新发明的数量，超过过去两千多年的总和。当代科学技术的发展呈指数增长的趋势，每3年至5年翻一番。现代科学技术的发展越来越综合化、整体化，形成大量边缘学科、交叉学科以及综合性很强的“大学科”。现代科学的发展，从理论创立到实践应用周期越来越短，科学、技术、生产日益形成统一的整体，涌现了大批知识密集型的高新技术产业。现代科学技术的发展极大地扩展了科学研究的范围，自然科学研究的尺寸由小到基本粒子 $1 \times 10^{-18} \text{ m}$ ，大到宇宙总星系的半径 $1 \times 10^{26} \text{ m}$ ，时间尺度由短到共振态粒子的寿命 $1 \times 10^{-24} \text{ s}$ ，长到地球的年龄 $1 \times 10^{17} \text{ s}$ （即46亿年）。科学研究的对象更趋向复杂的、非线性的、非平衡的而真实的系统。现代科学技术的发展的这些特点和趋势，包含着现代化学科学发展的特点和趋势，并且深刻地影响21世纪化学科学的发展。

现代化学的发展，一般从19世纪末物理学的三大发现（X射线——1895年、元素放射性——1896年、电子——1897年）之后的20世纪算起，距今90多

年来化学科学的发展进入了微观领域，获得了巨大的发展。20世纪初在相对论（1916年）和量子力学（1926年）创立之后，改变了人类的时空观。现代化学基本理论，例如价键理论、分子轨道理论、配位场理论、能带理论等逐步形成和建立；20世纪60年代以后，借助计算机科学技术的进步，不仅使量子力学、结构化学得到迅速发展和广泛应用，而且化学正在走向分子设计的新方向；分子反应动力学以及态-态化学的发展，正在分子水平的微观程度上对化学科学的核心问题——化学反应的本质——做深入的揭示；50年代DNA双螺旋结构的发现以及随后DNA重组技术和RNA功能的发现，不仅使生物化学、分子生物学取得巨大发展，而且为生命科学的发展奠定了基础；化学家以惊人的速度发现和合成新的化合物，90年代初（1991年）已达到1200多万种，平均每天发现和合成7000多种新化合物。化学研究的范围扩大到宇宙空间、人类社会、微观世界的各个领域，形成了众多交叉学科、边缘学科，例如星际化学、地球化学涉及到天体演化，生命起源等重大问题，环境化学、能源化学、材料化学、生物化学等正在为社会、经济、技术的发展以及人类生活和健康水平的提高大显身手；脑化学、神经化学等将为揭示精神世界以及认知、思维的物质基础和本质做出贡献。

化学科学的发展，已经从宏观深入到微观，从定性走向定量，从描述进入推理，从静态到动态的新发展阶段。21世纪将是化学科学全面发展的世纪，理论、实验和应用等方面都将获得巨大的新成果。化学科学的发展，不仅将在更深的层次揭示化学反应、物质结构与性能关系等的本质，而且将在揭示和解决许多自然的、社会的、精神的实际问题，例如生命科学中的化学问题以及人类认知和思维的物质基础等问题中发挥巨大作用和做出贡献。环境、能源、资源向化学提出建立洁净、节能、节源和可持续发展的化学合成与工艺，因此推动化学工业研制的新方法、发展高效、节能的新流程、为市场提供更多的新产品。化学与化工、材料、能源、制药、食品、环境、农业、军工等产业的紧密结合，将为社会创造更多的财富。

现代化学科学的发展，将大力推动现代地质科学的发展。地质工作在21世纪对我国经济建设的腾飞将起着很大的作用。现代地质的研究范围已从地表到深部，从地球到星球，从“找矿型”到“社会型”，从富矿、浅层矿到贫矿、深部矿、难选矿、难冶矿、伴生矿等的研究。这些地质研究的新特点，化学将在其中发挥重大的作用。如地质构造物理化学从地壳物质结构构造和物质组成成分两个静态系统的相关性研究，发展到构造动力学和物理化学两个动态系统相关性探讨的新层次的研究。地质环境化学探索人类健康与地质环境的相互作用，化学元素在地质环境中的迁移、转化规律及其与地质环境的关系，已成为当今国内外一个重要的研究领域。量子地球化学是应用量子力学理论研究地球物质的结构物理与结构化学的一门新理论，在地球科学和应用领域有着极广阔的前景。化学热

力学是现代地质学的重要内容，也是地质学从定性描述向半定量、定量计算发展的重要途径之一。地球主要是一个非平衡系统，因此非平衡热力学在今后地质学领域中有着重要的应用和广阔前景。化学动力学，近年来关于自然反应动力学的研究正在把成岩成矿问题的研究引向一个新的深度。

4.《现代化学基础》内容和学习目的、方法

现代化学科学的发展，在 19 世纪形成无机化学、分析化学、有机化学、物理化学四门学科，随后又进一步划分出许多分支学科。例如高分子化学、放射化学、地球化学、稀有元素化学、稀土元素化学、生物化学、农业化学、环境化学、结构化学、量子化学、催化化学、电化学等分支学科。现代化学在继续分化的同时，更重要的趋势是走向综合。这不仅是化学四大学科内部在分化、综合，而且与物理学、生命科学、材料科学、环境科学、信息科学以至人文科学和社会科学相互交叉、渗透、融合，相互促进形成更大更多的综合趋势。这是生产科技发展的结果，也是人们对化学科学提出的更高要求和需要。

《现代化学基础》是一门为高校非化工类专业开设的要求具有较多、较深的化学理论和知识的基础化学课程。它综合了现代无机化学、有机化学、物理化学、分析化学的最基本理论、基本知识，反应了现代化学在地质、冶金、矿产、材料、能源、环境保护、分析测试等方面的一些应用及最新成果。全书以讲清化学基本理论和基本知识为主，适当结合工程中的应用。

本课程的教学目的是使学生对现代物质结构理论、化学热力学、化学平衡、化学动力学、电化学、胶体化学、有机化学等学科有一个较全面、系统的了解并联系地质、冶金、矿产、能源、材料、环保等和现代分析测试以及工程实际密切相关的重要元素单质和化合物的学习使学生在地质、矿产、冶金、材料等工程技术中能以化学的观点观察物质的变化现象，对一些涉及化学有关的实际问题有一定的分析、综合考虑的能力，培养学生正确的学习和研究方法，逐步树立唯物主义的世界观。

化学是一门以实验为基础的自然科学，因此，现代化学基础实验课是本课程不可缺少的一个重要环节。通过实验课加深对基本理论和基本知识的理解，训练基本操作和撰写实验报告的能力，并培养独立观察现象、分析现象和作出结论的能力，以培养科学的工作方法。

学习《现代化学基础》和学习其他课程一样，在学习某一个问题时，首先要注意问题是怎样提出来的，并懂得解决问题的方法，需要借助哪些理论和实验。要求刻苦钻研教材，力求贯通，提倡独立思考、相互讨论，并在辩证地思考教材内容的过程中，善于提出矛盾和问题。学会查阅一些参考文献和资料，结合工程技术中的问题解决一些实际的化学问题，为学习专业课程奠定必要的化学基础。

第一章 原子结构和元素周期律

世界上的物质种类繁多、性质各异，其根本原因都与物质的组成和结构有关。为了了解和掌握物质的性质及其变化规律，必须了解物质的内部结构，特别是原子结构。由于在通常情况下，化学变化并不发生原子核的变化，而只是核外电子运动状态的改变，因此，在化学中讨论原子结构着重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变化规律。

地质的宏观现象，如岩石的风化变质，矿物的性质、变化，其本质原因是组成矿物的原子的核外电子运动状态的变化。要阐明自然界的化学反应和探讨各种主要的地质作用，以及矿物和岩石的开发和综合利用，首先应从原子的水平上来研究物质的运动规律。

本章主要介绍原子中电子在核外的运动状态和核外电子分布规律，以及周期系与原子结构的关系。

§ 1.1 氢原子光谱和微观粒子运动的特性

关于原子的组成问题，在 20 世纪 30 年代已有了正确的回答。人们已认识到原子是由原子核和电子组成。电子的质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，所带电荷为 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。原子核由质子和中子组成。原子序数等于原子核的正电荷数，也等于原子核外电子数。而对于原子中核外电子的分布规律和运动状态等问题的解决以及近代原子结构理论的确立，首先是从研究氢原子结构开始的。

1.1.1 氢原子光谱和玻尔理论

1. 氢原子光谱

在一个抽成真空，两端熔焊着两个电极的玻璃管内，装入高纯的低压氢气，然后在两极上施加很高的电压，使低压氢气放电。氢原子在电场的激发下发光。让此光通过狭缝，再经三棱镜或光栅分光后，在屏幕或感光底片上可得几条亮线，这个光谱称为氢原子的线状光谱，简称氢光谱。氢光谱在可见光区有四条较明显的谱线，通常用 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 来标记，称为氢原子的特征线状光谱，如图 1.1 所示。

实际上，任何原子被火花，电弧或用其他方法激发时，都可得到相应的线状光谱，或称作此原子的原子光谱，并且每种原子都具有自己的特征线状光谱，以

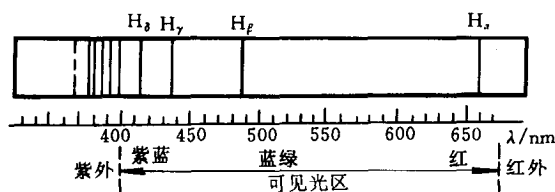


图 1.1 氢原子的特征线状光谱图

此来鉴定该元素的存在与否，称为元素的光谱定性分析。根据元素的特征光谱强度可以测定该元素的含量，称为元素的光谱定量分析。多数元素的原子光谱较复杂，而氢光谱则是最简单的。

在原子光谱中，各谱线的波长或频率有一定的规律性。1890年瑞典物理学家里德伯(Rydberg J)仔细测定了氢原子光谱在可见光区各谱线的频率，总结出能概括谱线之间频率或波长普遍联系的经验公式，称为里德伯方程：

$$\sigma = R_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1)$$

式中 σ 为波数的符号， $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ， σ 的单位为 m^{-1} ，频率 $\nu = \frac{c}{\lambda} = \sigma c$ ， c 为光速 ($c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)； λ 为波长， R_{∞} 称作里德伯常量，($R_{\infty} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)， n_1 和 n_2 为正整数，而且 $n_2 > n_1$ 。随着人们对氢原子光谱的深入研究，在紫外光区又发现了赖曼系 (Lyman series) 和红外光区的帕邢系 (Paschen series) 等谱线系。这些谱线的频率和波长也都符合公式 (1-1)。

19世纪末，科学家们试图用经典的电磁理论解释氢光谱的产生和规律性时，发现经典电磁理论和卢瑟福的有关原子结构的行星模型理论来解释氢光谱与其实验结果发生了尖锐的矛盾。卢瑟福的行星原子模型理论假设电子绕核运转，根据电磁理论和宏观的实验表明，带负电荷的电子绕着静止的带正电荷的核运动时会成螺旋线形向核靠近，导致电子最终与核碰撞，导致原子的毁灭。根据另一些实验结果可以推断，带负电荷的电子在正电荷核的电场中运动时，将以电磁波 (光) 的形式不断发出能量，使电子自身的能量减少，电子绕核所辐射出光子的频率也将是连续的变化，因而所得的原子光谱应是连续光谱。但这些推论与实际不符，原子光谱不是连续光谱，而是线状光谱。这些矛盾是用经典理论不能解释的。

1900年德国物理学家普朗克 (Planck M) 提出了著名的量子化理论，简称量子论。普朗克认为能量像物质微粒一样是不连续的，光具有微小的基本能量单位——量子。物质吸收或发射的能量不是连续的，而是量子能量的整数倍。能量以光的形式传播时，其最小单位称为光量子，亦称光子。光子能量的大小与

光的频率成正比。即：

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

式中 E 为光子的能量, ν 为光的频率, h 为普朗克常量, ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)。物质以光的形式吸收或发射的能量只能是光子能量的整数倍, 因此称此种能量是量子化的。

2. 玻尔理论

1913 年丹麦物理学家玻尔 (Bohr N), 在卢瑟福的行星原子模型理论, 普朗克的量子论和爱因斯坦 (Einstein) 光子学说的基础上, 提出了原子结构理论的几点假设, 成功地解释了氢光谱。

(1) 在原子中, 电子不是在任意轨道上绕核运动, 而是在一些符合一定条件的轨道上运动。这些轨道的角动量 L 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍, 即:

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1-3)$$

这些轨道称为稳定轨道, 它具有固定的能量。沿此轨道运动的电子, 称为处在定态的电子, 它既不吸收能量, 也不发射能量。

(2) 电子在不同轨道上运动时具有不同的能量, 即具有许多定态。最低能量的定态, 称为基态。在正常情况下, 原子中各个电子尽可能处在离核最近的轨道上, 即基态。当原子从外界吸收能量, 电子可以跃迁到离核较远的轨道上去, 这时原子和电子所处的状态, 称为激发态。通常把这些具有不连续能量的定态称为能级。

(3) 处于激发态的电子不稳定, 可以跃迁到离核较近的轨道上, 这时电子会以光的形式释放能量。电子跃迁以光的形式释放或吸收能量, 光的频率决定于较高能级轨道与较低能级轨道之间的能量差:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

即
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1-4)$$

式中 E_2 和 E_1 分别为电子处于较高能级轨道和较低能级轨道的能量, ν 为光的频率, h 为普朗克常量。

根据以上假定和电磁理论, 玻尔计算了处于定态下氢原子和类氢离子 (核外只有一个电子, 而核内质子数大于 1 的带正电荷的离子, 如 He^+ , Li^{2+} 等) 核外电子各个定态轨道的半径 r 和能量 E 为:

$$r = \left(\frac{n^2}{Z} \right) a_0 \quad (1-5)$$

$$E_n = -R_y \cdot \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) \quad (1-6)$$

式中 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$ 和 $R_y = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$, Z 是核电荷数, n 是量子数, 是能级的编号, 只能取 1, 2, 3, ... 等自然数。对于氢原子, $Z = 1, n = 1, r = a_0 = 52.9 \text{ pm}$ 。 a_0 称为玻尔半径, R_y 为里德伯能量 ($R_y = R_\infty \cdot hc$)。其各能级的能量为:

$$E_n = -\frac{2.180 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad (1-7)$$

负号表明在原子核的正电场作用下, 电子受核吸引。我们把电子在离核无穷远处作为势能的零点。当 $n = 1$ 时, 氢原子处于基态。当 $n = \infty$ 时, $E = 0$ 相当于氢原子的电离。

从式 (1-7) 可知, 氢原子中电子的能量取决于量子数 n 的数值, 只允许电子有某些能量, 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, 从而解释了氢光谱不连续的原因。

表征微观粒子运动状态的某些物理量, 如能量、频率、波长等, 只能是不连续地变化, 称为量子化。因原子中电子的能量是不连续地变化, 故是量子化的。所以量子化是原子中电子及一切微观粒子运动的特征之一。

玻尔理论对于代表氢光谱规律的里德伯公式也给予了很好的解释。即将式 (1-7) 代入式 (1-4) 即得里德伯公式。

若令里德伯公式中的 $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$ 则可从理论上得出可见光区的氢光谱中各谱线位置, 称为巴尔麦 (Balmer) 系。如电子从 $n_2 = 3, 4, 5, 6$ 等轨道跃迁到 $n_1 = 2$, 代入式 (1-1) 则可得 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 谱线的频率与实验测得结果一致。若电子由其他较高能量能级 n_2 跃迁到较低能量能级 $n_1 = 1, 3, 4, 5$ 等能级, 则可分别得到紫外光区的赖曼系, 近红外光区的帕邢系和远红外光区的布拉开系 (Brackett series) 及普丰德系 (Pfund series), 也与实验结果一致, 如图 1.2 所示。

玻尔理论冲破了经典物理中能量连续变化的束缚, 用量子化解释了经典物理无法解释的氢原子结构和氢光谱之间的关系, 提出了原子轨道能级的概念, 引用了普朗克量子化的概念, 正是玻尔理论合理的内容, 而玻尔理论属于旧量子论的范畴, 它的缺点恰恰在于未能完全冲破经典物理的束缚, 在经典力学连续概念的基础上勉强加进了一些人为的量子化条件和假定。由于没有考虑电子运动的另外一个重要特性——波粒二象性, 使电子在原子核外运动采取了宏观物体的固定轨道, 不仅不能解释多电子原子 (核外电子数大于 1 的原子) 分子或固体的光谱, 就是氢光谱的每条谱线实际上还可分裂为两条谱线 (在强磁场中) 也不能解释。

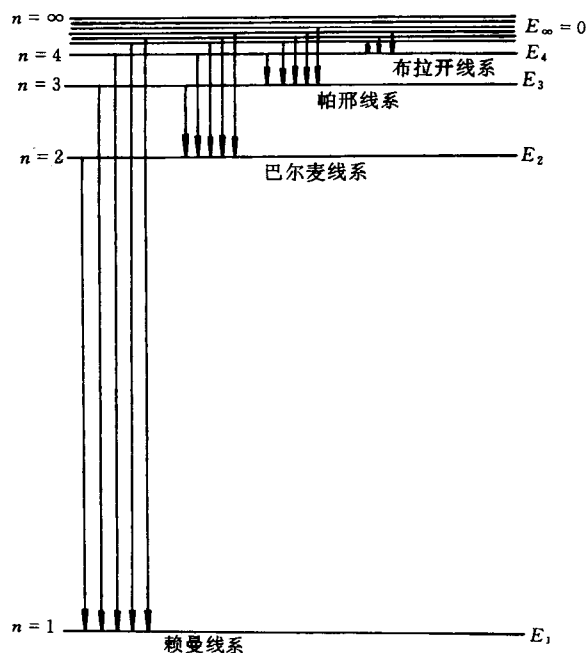


图 1.2 氢原子的各谱线系形成示意图

玻尔理论由于有很大的缺陷，要建立更符合微观粒子运动规律的理论，就得建立新的理论系统。为了了解近代原子结构理论的基本观点，除了认识电子运动的量子化特性外，还必须对微观粒子运动的波粒二象性有所认识。

1.1.2 微观粒子的波粒二象性

1. 电子的波粒二象性

早在 20 世纪初，人们根据光的衍射、干涉和光电效应认识到光具有波粒二象性，而电子、质子、中子、原子和分子等微观粒子是否也有波粒二象性？尤其是有无波动性呢？

1924 年，法国物理学家德布罗意 (de Broglie L) 在光的波粒二象性的启发下，大胆地提出了实物粒子、电子、原子等也具有波粒二象性的假设，并根据光的波粒二象性的关系式：

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1-8)$$

预言高速运动的电子的波长符合下式：

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (1-9)$$

式中 m 是电子的质量, v 是电子运动的速率, h 是普朗克常量。这种实物粒子所具有的波, 通常称为物质波, 或称德布罗意波。上式左边波长 λ 表征微观粒子的波动性, 右边动量 P 表征微观粒子的粒子性, 通过普朗克常量 h 将微观粒子的波动性和粒子性定量地联系了起来。上式称为德布罗意关系式。

微观粒子所具有的静止质量、动量是微观粒子粒子性的表现, 那么微观粒子的波动性有无实验来证明呢?

1927 年 戴维逊 (Davisson) 和革末 (Germer) 作了电子衍射实验, 证实了电子具有波动性的假设。通过衍射光栅 (薄晶片 M), 投射到有感光底片的屏幕 P 上, 得到一系列明暗相间的衍射环纹——电子衍射图。光的衍射现象证明光具有波动性, 而电子的衍射现象, 说明电子运动也具有波动性。电子的波动性已被应用于电子显微镜的制作。

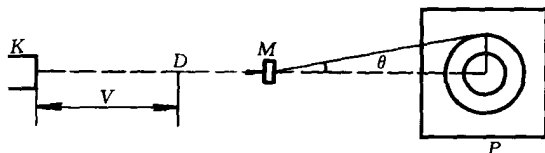


图 1.3 电子衍射实验图

例 1.1 设电子运动速率为光速的一半, $v = 1.5 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子质量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 普朗克常量 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。试计算该电子的德布罗意波长。

解: 根据德布罗意关系式

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.5 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ m}$$

答 该电子的德布罗意波长为 $4.85 \times 10^{-12} \text{ m}$ 。

上例题中, 波长正好落在 X 光波的波长范围 ($\lambda = 1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ m}$) 之内。

不仅光子、电子具有波动性, 而且所有微观粒子也能产生衍射现象, 说明任何微观粒子也具有波动性。故波粒二象性是微观粒子运动的基本特征。

2. 海森堡不确定原理

对于微观粒子的粒子性不同于宏观物体的粒子性, 它没有固定的运动轨道, 而宏观物体能同时测定它的位置和动量和运动速率。但是量子力学认为, 对于具有量子化和波粒二象性的微观粒子不可能同时准确地测定它的空间位置和动量(或速率)。这是 1927 年德国物理学家海森堡发现的, 所以称为海森堡不确定

原理。海森堡提出了量子力学中一个重要的关系式——不确定原理，其数学表达式为：

$$\Delta x \cdot \Delta P \approx h \quad (1-10)$$

式中 Δx 为粒子的位置不确定量， ΔP 为动量不确定量。上式说明粒子位置测定越准确（ Δx 越小），则其相应动量的准确度就愈小（ ΔP 越大），而位置和动量不能同时被精确测定。

3. 波粒二象性的统计解释

不确定原理并不说明微观粒子的运动无规律可循或不可认识，只是说明不能把微观粒子的运动和宏观物体运动同样地用经典力学来处理。物质波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。那么物质波的本质是什么呢？怎样把以连续分布于空间为特征的波动性和以分离分布为特征的粒子性统一起来呢？1926年玻恩（Born）提出了物质波的“统计解释”。统计解释认为在空间某一点波的强度（波的振幅的绝对值的平方）和粒子出现的概率密度（单位体积的概率）成正比。

我们可以通过衍射实验说明统计解释。人们发现强度较大的电子流可以在短时间内得到衍射图。当用强度很弱的电子流，即让电子一个一个地通过晶体到达底片，这时底片上就会出现一个一个显示电子微粒性的斑点，但是对一些斑点的位置是无法预言的，似乎是毫无规则地分散在底片上，但是只要时间足够长，这些逐渐增多的斑点最后就会形成和前面所得的衍射图案一样，显示了电子的波动性。这说明电子等微观粒子的运动还是遵循一定规律的。对大量粒子行为而言，衍射强度大的地方，出现粒子的数目就多，强度小的地方出现粒子数目就少；而对一个粒子的行为而言，通过晶体后粒子所到达的地方是不能预测的，但衍射强度大的地方，粒子出现的机会也多（概率大），而强度小的地方，粒子出现的机会也少（概率小）。衍射强度大小即表示波的强度大小，即电子出现概率的大小。所以，电子运动虽然没有确定的轨道，但是它在空间运动也是遵循一定规律的，即在空间出现的概率可以由波的强度表现出来，因此电子及其微观粒子波（物质波）又叫概率波。由此可见，电子的波动性确实和微观粒子行为的统计性联系在一起，反映了微观粒子在空间区域出现概率的大小。

由于电子具有量子化的粒子性和概率波的波动性，遵循不确定原理和统计性，因此不能根据经典力学的方法，用动量和坐标来描述核外电子的运动状态，而只能用统计的方法统计核外电子在一个特定位置或在一定空间体积中出现的概率（机会）是多少。20世纪20年代发展起来的一门学科称为量子力学，正是研究微观粒子运动统计规律的。下面介绍量子力学如何描述核外电子的运动状态。

§ 1.2 氢原子核外电子的运动状态

1.2.1 波函数

在探讨微观系统，如电子运动规律时，必须解决如何描述微观系统的运动状态，首先是氢原子核外电子的运动状态。在量子力学中原子核外电子的运动状态是用一个波函数来描述的。什么是波函数？为什么可以用波函数来描述核外电子的运动状态？如何描述核外电子的运动状态呢？

在经典物理学中，波的运动状态一般是通过波函数来描述的。例如，描述琴弦的振动所产生的驻波（两个频率、振幅相同的波，以相反方向传播时相互重叠而形成的波）可用波函数 ψ (psai) 来描述琴弦上下振动产生的驻波在传播时振幅的变化规律。如图 1.4 所示。波的振幅 $\psi(x)$ 与传播位置 x 的关系的数学表达式为：

$$\psi(x) = A \cdot \sin 2 \frac{x}{\lambda} \quad (1-11)$$

式中 A 和 λ 分别表示波的最大振幅和波长。从式 (1-11) 中可以看出每个波的振幅 $\psi(x)$ 是其位置 x 的函数。这种波的数学函数称为波函数。

微观粒子如电子除了粒子性，还具有波动性，是一种概率波。而根据量子力学第一基本假定：任何微观系统的运动状态都可以用波的数学函数式——波函数来描述。

1.2.2 波动方程——薛定谔方程

知道微观系统状态可由波函数来描述，那么具体系统的波函数的具体形式如何求得呢？在经典波的研究中，了解波动状态变化的根本规律是靠一些波动方程来概括，并通过给定的物理条件，由解波动方程便可得到波函数从而了解波的性质。那么微观粒子如电子是否也存在波动方程，用它来概括微观粒子运动的普遍规律，再通过解这个方程得到我们关心的波函数的具体形式，从而了解微观系统的性质呢？

1926 年奥地利物理学家薛定谔 (Schrödinger E) 根据微观粒子波粒二象性的概念，联系驻波的波动方程，并运用德布罗意关系式，提出了描述微观粒子运

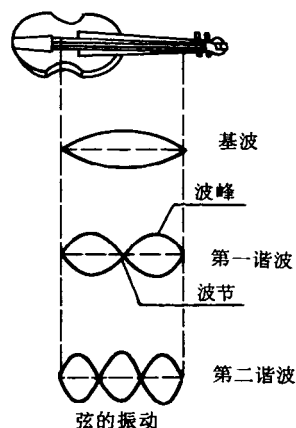


图 1.4 驻波示意图

动规律的波动方程式——薛定谔方程。对于描述氢原子和类氢离子稳定状态（能量有确定值的状态）的电子运动的薛定谔方程为一个二阶偏微分方程：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-12)$$

式中 x, y, z 表示空间直角坐标， E, e, m, r, ϵ_0 和 Z 分别代表电子的总能量、电子电荷、电子质量、电子离核的距离、真空介电常数和该原子的核电荷数。该方程称为定态的薛定谔方程，也就是不含时间变量（即电子概率密度不随时间而变化）的薛定谔方程。它可用来描述原子中稳定态电子运动的客观规律，并不需要论证，但为了理解该方程，可以用与驻波相联系的方式引出该方程。 ψ 叫做稳定态的波函数，通常就称为波函数。

薛定谔方程的求解涉及较深的数学知识，这是结构化学或量子化学课程的内容。在此只定性地讨论这个方程的解。

1. 波函数

求解薛定谔方程可以得到波函数 $\psi(x, y, z)$ 的一系列具体函数式，它是空间坐标 x, y, z 的函数，而不是一个确定的数值。它表示在核外空间一个质量为 m 离核的距离为 r 的电子在核电场势能作用下电子的运动状态。波函数没有明确的物理意义，通过它的平方—— $|\psi(x, y, z)|^2$ 绝对值，代表电子在核外空间某点电子出现的概率密度。对这一性质，今后我们还将看到它还能决定电子的能量，角动量和其他性质。例如解薛定谔方程得到的氢原子中基态电子的波函数为：

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} \quad (1-13)$$

式中 a_0 为玻尔半径 r 为电子离核的距离， e 为自然对数之底。上式表明氢原子基态电子的波函数 $\psi(x, y, z)$ 与驻波的波函数 $\psi(x)$ 一样是距离 r 的函数， $\psi(x, y, z)$ 随着电子离核的距离 r 的增大而减小。

2. 量子数

在量子力学中常用三个量子数的合理组合代表一个波函数。即主量子数 n ，角量子数 l 磁量子数 m 。它们是在求解薛定谔方程中为了得到合理的解而引进的 3 个参数。

在求解薛定谔方程过程中，常将直角坐标系换算成球极坐标 (r, θ, ϕ) 系的形

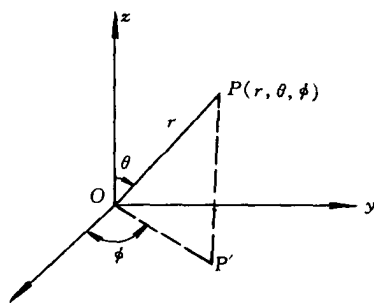


图 1.5 球极坐标与直角坐标

式。我们将原子的核通常认为是不动的，位于坐标原点 O 上，运动的电子位于空间的 P 点上，电子离核的距离为 r ； θ 表示 OP 与 z 轴正向夹角， ϕ 表示 OP 在 x 平面内的投影与 x 轴正向的夹角，如图 1.5 所示。显然有如下变换关系：

$$\begin{cases} x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi \\ y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\phi \\ z = r \cdot \cos\theta \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{cases} \quad (1-14)$$

坐标变换后要分离变量，即将一个含有 3 个变量的方程化成 3 个只含一个变量的方程，以便求解。令

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1-15)$$

式 (1-15) 中 $R(r)$ 只是与距离 r 有关的函数，称为径向波函数。 $Y(\theta, \phi)$ 是与角度 θ, ϕ 有关的函数称为角度波函数。再将 $Y(\theta, \phi)$ 分离成各含 θ 和 ϕ 变量的 $\Theta(\theta)$ 函数和 $\Phi(\phi)$ 函数的乘积，即

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (1-16)$$

则得：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (1-17)$$

将式 (1-17) 代入用球极坐标表示的波动方程中，就能得到含变量 r 的 $R(r)$ 方程含变量 θ 的 $\Theta(\theta)$ 方程和含 ϕ 变量的 $\Phi(\phi)$ 方程等 3 个方程式，然后分别求解这 3 个方程式。

为了得到合理的解，在解 $R(r)$ 方程时，要引入一个参数 n 在解 $\Theta(\theta)$ 方程时要引入一个参数 l 在解 $\Phi(\phi)$ 方程时要引入一个参数 m 。 n, l, m 均为整数，即是量子化的，所以称它们为量子数，并根据它们的物理意义，将 n 称为主量子数， l 称为角量子数， m 称为磁量子数。它们的取值范围分别是：

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \end{aligned}$$

由解得的 $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$ 函数，即可由它们的连乘积求得波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 的具体形式。由于量子数 n, l 决定 $R(r)$ 函数，量子数 l, m 决定 $\Theta(\theta)$ 函数，量子数 m 决定 $\Phi(\phi)$ 函数，则由 3 个量子数的合理取值可得到一个确定的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)_{n, l, m}$ 。例如 $n=1, l=0, m=0$ ，则解波动方程可得：

$$R_{1,0}(r) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0}$$

$$\Theta_{0,0}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) &= R_{1,0}(r) \cdot \Theta_{0,0}(\theta) \cdot \Phi_0(\phi) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ &= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-Zr/a_0} \end{aligned}$$

当 $n=2, l=0, m=0$ 时 则 $Y_{0,0}(\theta, \phi) = \Theta_{0,0}(\theta) \cdot \Phi_0(\phi)$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$R_{2,0}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{8a_0^3}} \cdot (2 - Zr/a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0}$$

所以 $\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{2,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi)$

$$\begin{aligned} &= \left\{ \sqrt{\frac{Z^3}{8a_0^3}} \cdot (2 - Zr/a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0} \right\} \cdot \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right] \\ &= \frac{1}{4} \cdot \sqrt{\frac{Z^3}{2\pi a_0^3}} \cdot (2 - Zr/a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0} \end{aligned}$$

所谓合理的取值，即三个量子数的取值是有一定规律。其规律是： l 的取值受 n 的制约 $n \geq l+1$ 即 l 只能取比 n 小 1 的任何正整数。如 $n=1$ 时 l 只能取 0 当 $n=2$ 时 l 的取值为 0 或 1； m 的取值受 l 的限制，因为 $l \geq |m|$ ，所以 m 只能取等于或大于 1 的正或负的整数或零。即 l 确定后 m 可取 0, ± 1 , $\pm 2, \dots, \pm l$ 如 $l=3, m$ 可取 0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ 七个值。

3. 原子轨道及其符号

在量子力学中，常借用经典力学中描述物体运动的轨道概念，把 n, l, m 都有确定值的波函数称为原子轨道。必须注意，这里原子轨道的含义不同于宏观物体的运动轨道，也不同于玻尔理论中的固定轨道，它指的是电子的一种空间运动状态。

原子轨道的名称用符号表示，由 n, l, m 三个量子数组成，即用 n, l, m 表示原子轨道。其中 n 由 n 的取值 1, 2, 3, ... 数字表示； l 按照光谱学上的规定： $l=0, 1, 2, 3$ 分别用 s, p, d, f 符号表示； m 写在 l 的右下角。 m 的符号用角度波函数的最大绝对值在 x, y, z 直角坐标轴的位置标示。对 s 轨道： $l=0, m=0$ ，原子轨道符号为 ns 如 $1s, 2s, 3s, \dots$ 等；对 p 轨道， $l=1$ ，原子轨道的符号为

np_m 。当 $m=0$ 时,以 np_z 表示, z 表示该轨道角度波函数值在 z 轴方向最大;当 $m=|\pm 1|$ 时,以 np_x 或 np_y 表示,对 d 轨道, $l=2$ 时原子轨道符号以 nd_m 表示。当 $m=0$ 时,以 d_{z^2} 表示, $m=|\pm 1|$ 时以 nd_{xz} 或 nd_{yz} 表示。 xz 或 yz 代表该轨道的角度波函数值在 xz 平面或 yz 平面两轴之间 45° 方向最大。当 $m=|\pm 2|$ 以 nd_{xy} 或 $nd_{x^2-y^2}$ 表示。 xy 表示在 xy 平面两轴夹角 45° 方向角度波函数值最大 而 x^2-y^2 表示在 x 轴和 y 轴方向上角度波函数值为最大。

如表 1.1 列出了 n, l, m 的合理取值关系,轨道名称和轨道数。

表 1.1 n, l, m 的组合关系,轨道名称和轨道数

n	l	l 符号	m	轨道名称	l 相同 轨道数	n 相同 轨道数
1	0	s	0	1s	1	1
2	0	s	0	2s	1	4
	1	p	0	2p _z	3	
			$ \pm 1 $	2p _x		
				2p _y		
3	0	s	0	3s	1	9
	1	p	0	3p _z	3	
			$ \pm 1 $	3p _x		
				3p _y		
	2	d	0	3d _{z²}	5	
			$ \pm 1 $	3d _{xz}		
				3d _{yz}		
			$ \pm 2 $	3d _{x²-y²}		
				3d _{xy}		

从表 1.1 中 n, l, m 各种可能的合理取值中可以得出,一定 n 值的总轨道数为 n^2 ,一定 l 值的轨道数为 $2l+1$ 。如 s 轨道,其轨道数为 $2 \times 0 + 1 = 1$, p 轨道数为 $2 \times 1 + 1 = 3$, d 轨道数为 $2 \times 2 + 1 = 5$, f 轨道数为 $2 \times 3 + 1 = 7$ 。

4. 氢原子中电子的能量

在求解薛定谔方程的 $R(r)$ 方程中,随着径向波函数 $R(r)$ 的确定还得到了氢原子和类氢离子的每一个波函数即原子轨道与之对应的能量 E 的公式:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m K^2 e^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (1-18)$$

式中 m, e, K, Z, h 和 n 分别为电子的质量、电量、静电常数、核电荷数、普朗克常量和主量子数。它们的单位均采用 SI 基本单位。 $K = 8.987 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2}$ 。代入式 (1-18)，则氢原子和类氢离子能级的能量为：

$$E_n = -Ry \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \quad (1-19)$$

式中 $Ry = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$ ，上式与玻尔能级公式 (1-6) 相同。从式 (1-19) 可见，主量子数在确定电子运动的能量中起头等重要的作用。 n 由小到大，电子的能量由低至高，电子的能量是量子化的。

综上所述，在量子力学中每一组 n, l, m 的合理取值决定一种波函数 $\psi_{n,l,m}$ 的具体形式，即一个原子轨道，并对应有一定能量，代表核外电子的一种运动状态。例如氢原子在 $n=1, l=0, m=0$ 时，原子轨道的名称用 $1s$ 表示，它们的波函数和能量为：

$$\text{波函数} \quad \psi_{n,l,m} = \psi_{1,0,0} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0}$$

$$\text{能量} \quad E_1 = -2.180 \times 10^{-18} \text{ J}$$

代表氢原子核外电子运动的基态。

1.2.3 概率密度和电子云

如何用波函数来描述氢原子核外电子运动状态呢？我们可用统计的方法来判断电子在核外空间某一区域内出现机会的多少。这种机会的多少，在数学上称为概率。单位体积内的概率称为概率密度：

$$\text{概率密度} = \frac{\text{概率}}{\text{体积}} \quad (1-20)$$

波函数本身没有明确的物理意义，但它的绝对值的平方 $|\psi|^2$ 代表电子在空间各点出现的概率密度。若用黑点的疏密程度来表示空间各点电子概率密度的大小，则 $|\psi|^2$ 大的地方黑点较密，其概率密度大；反之， $|\psi|^2$ 小的地方黑点较疏，概率密度小。在原子核外分布的小黑点，好象一团带负电的云，把原子核包围起来，如同天空中的云雾一样，所以人们称它为电子云。即通常把 $|\psi|^2$ 在核外空间分布的图形叫电子云。

以基态氢原子为例，

$$|\psi_{1,0,0}|^2 = \text{概率密度} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \exp(-r/a_0) \right\}^2$$