

化学原理

Chemical Principles

(8)

内容回顾

➤ 原子结构的Bohr理论

三大假设

成功之处

局限性

➤ 微观粒子的波粒二象性

➤ 海森堡测不准原理

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

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

内容回顾

➤ 波函数和原子轨道

➤ 薛定谔方程

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

径向部分 角度部分

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

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - V) = \beta$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = \nu$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \nu$$

(3) 为保证解的合理性，引入三个参数 (量子数): n, l, m

解得的 ψ 不是具体的数值，而是包括三个参数 (n, l, m) 和三个变量 (r, θ, φ) 的函数式 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ ，每一个解对应着某一种运动状态及相应的能量。

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

波函数和原子轨道

波函数 ψ 是量子力学中描述核外电子运动状态的函数式，一定的波函数表示电子的一种运动状态，也叫**原子轨道**。

一般把与 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 对应的波函数称为 s, p, d, f, ... 态：

$$\psi_{1,0,0}$$

1s轨道

$$\psi_{100} \text{ (或 } \psi_{1s}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{2,0,0}$$

2s轨道

$$\psi_{200} \text{ (或 } \psi_{2s}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{2,1,0}$$

2p_z轨道

$$\psi_{210} \text{ (或 } \psi_{2p_z}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$$

小结

1. 波函数 ψ 就是原子轨道，原子轨道只是代表原子中电子运动状态的一个函数，代表核外电子的一种运动状态。
2. 每一种原子轨道（即每一种波函数）都有与之相对应的能量。

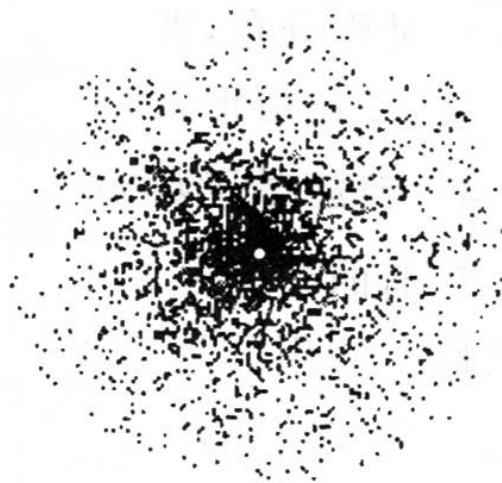
对于氢原子或类氢离子：
$$E_n = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

3. $|\psi|^2$ 表示空间某处单位体积内电子出现的**概率，即概率密度**。 $|\psi|^2$ 的空间图像就是电子云的空间分布图像。

3.2.5 概率密度和电子云

概率密度 ($|\psi|^2$)：由理论计算得到，电子在原子核外空间**某点**附近**单位体积**内出现的**概率**。

电子云：概率密度的形象化图示，是 $|\psi|^2$ 的图像。



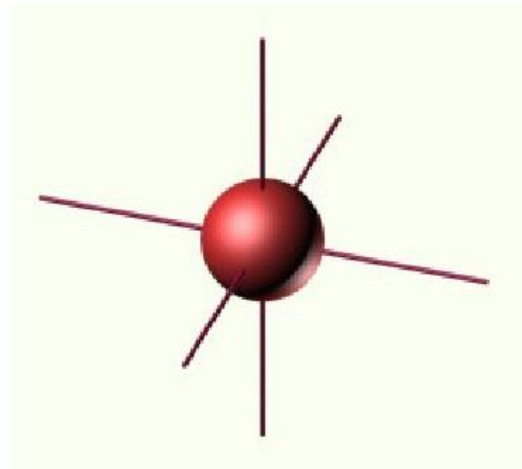
氢原子的1s电子云示意图

可以用统计的方法描述电子在核某一区域内出现机会的多少

要掌握的几个概念：

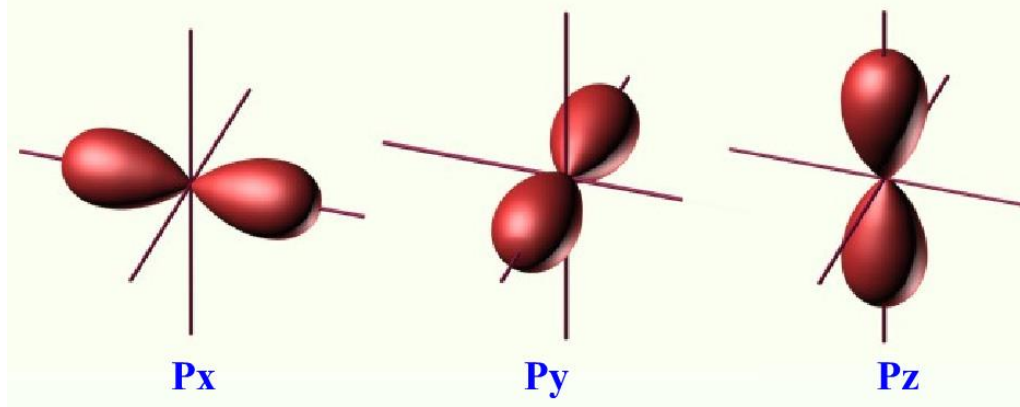
1. 概率：电子在空间内出现的**几率**。
2. 概率密度：**单位体积**内出现的概率。
3. $|\psi|^2$ ：电子在核外空间出现的**概率密度**，通过理论计算得到。
4. 电子云： $|\psi|^2$ 的空间图像。是从统计的概念出发，对核外电子出现的**概率密度**作形象化的图示。

s 电子云 ($l = 0$ 的状态)



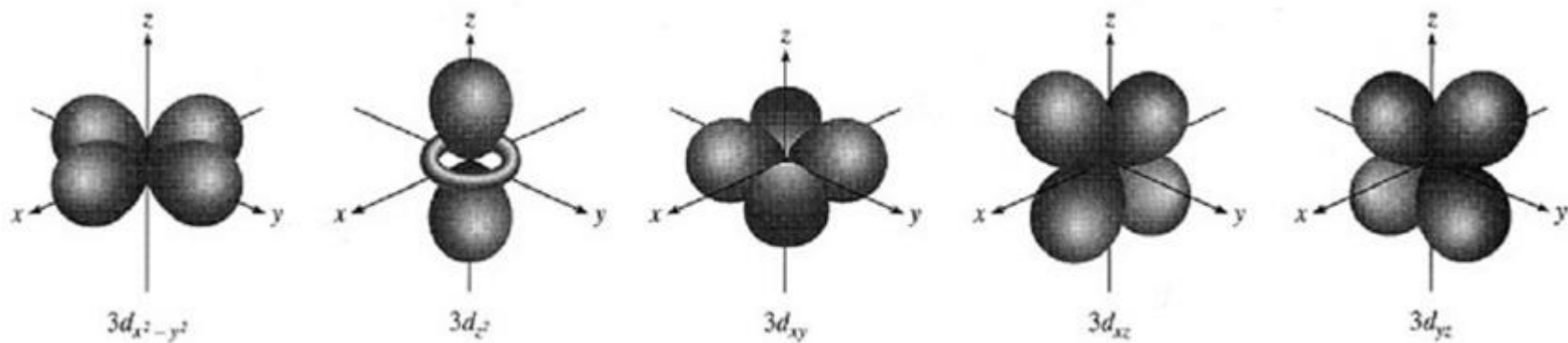
球形对称，处于s状态的电子，它在核外空间中半径相同的各个方向上出现的概率相同

p 电子云 ($l = 1$ 的状态)

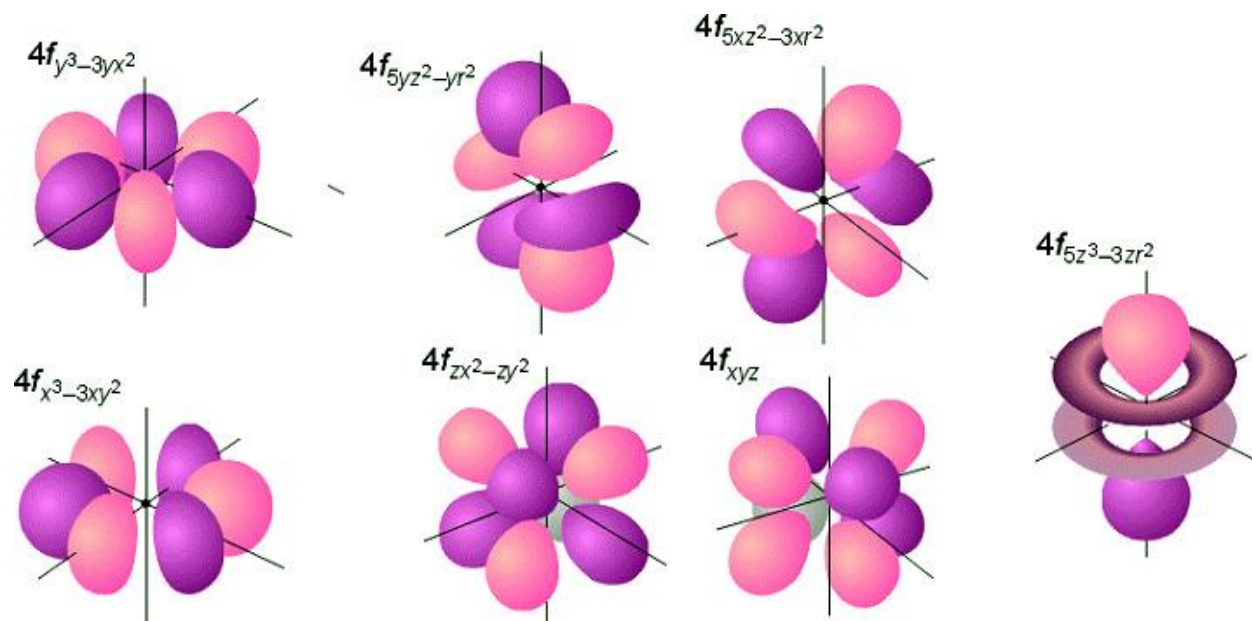


哑铃形，3种空间取向

d 电子云 ($l = 2$ 的状态)



* f 电子云 ($l = 3$ 的状态)



3.2.6 波函数的空间图象

径向部分

角度部分

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

径向分布

球面的面积： $4\pi r^2$

球壳薄层的体积： $4\pi r^2 \cdot \Delta r$

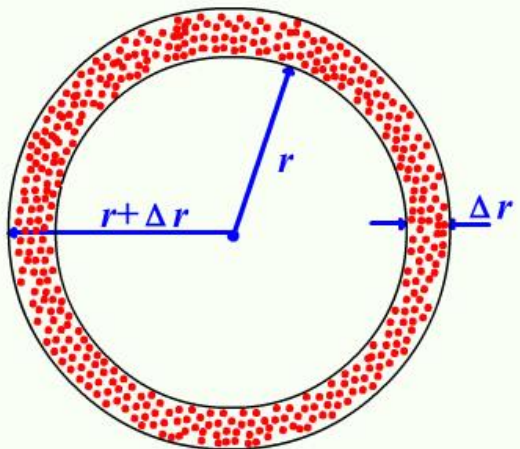
概率密度： $|\psi|^2$

球壳内发现电子的概率： $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2 \cdot \Delta r$

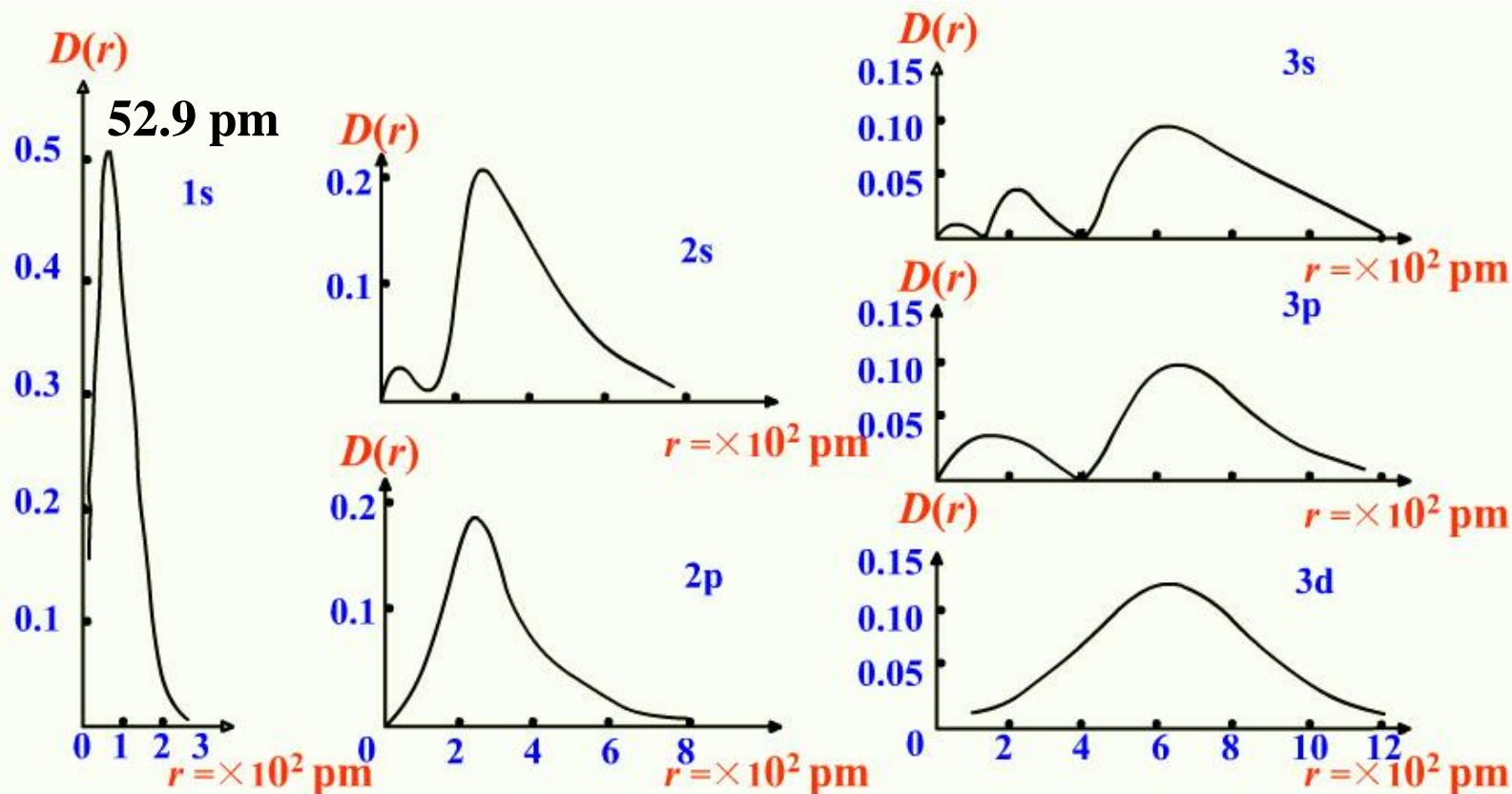
单位厚度球壳中的概率： $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2$

令 $D(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$ ， $D(r)$ 是 r 的函数

↑
径向分布函数



$D(r)$ 只随半径 r 变化, 由量子数 n 、 l 决定



氢原子各种状态的径向分布图

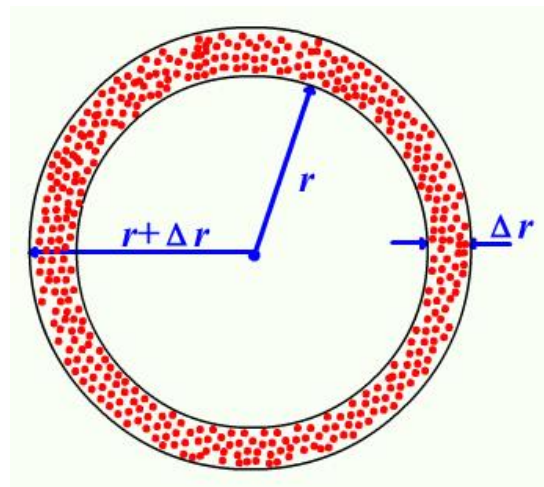
小结:

1. $|\psi|^2$ 为概率密度，指核外空间某点附近单位体积内发现电子的概率； $D(r)$ 指在半径为 r 的单位厚度球壳内发现电子的概率。
2. 电子在核外是按层分布的：主峰离核的距离1s最近，2s、2p次之，3s、3p、3d更次之，同理4s、4p、4d、4f更远。
3. 主量子数 n 的取值，代表电子层离核的远近，当 n 相同时，电子在核附近出现的机会为：

$$ns > np > nd$$

问题:

1s 电子的概率密度在原子核附近最大，为什么它的概率的径向分布却在离核 52.9 pm 处最大呢？



球壳体积与 $|\psi|^2$ 值的变化趋势相反。

靠近核时， $|\psi|^2$ 值大，但球壳体积小；离核较远时，球壳体积大，但 $|\psi|^2$ 值小；

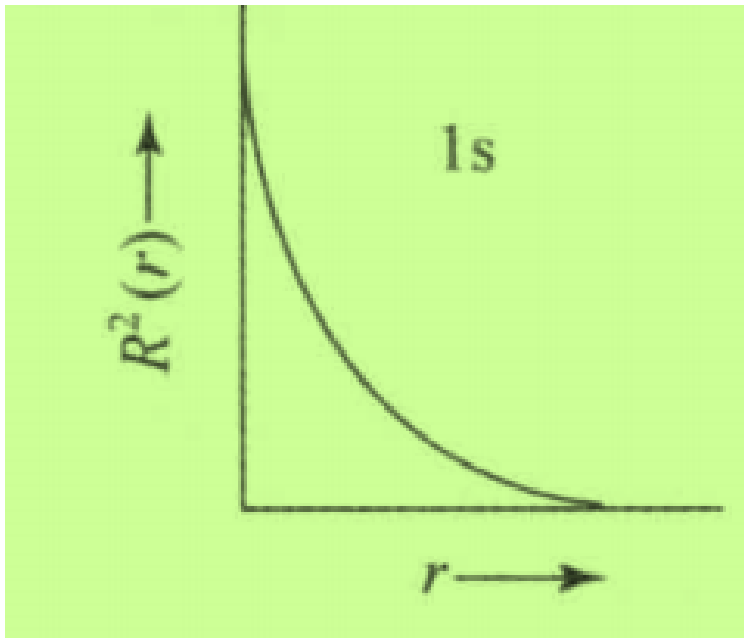
两个变化趋势相反的因素导致在某一点上出现极大值。

➤ 三个参数 (量子数)

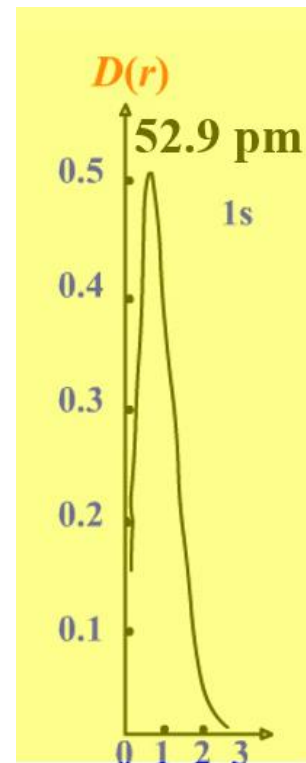
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$



概率密度随半径变化



概率密度: $|\psi|^2$

球壳内发现电子的概率: $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2 \cdot \Delta r$

单位厚度球壳中的概率: $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2$

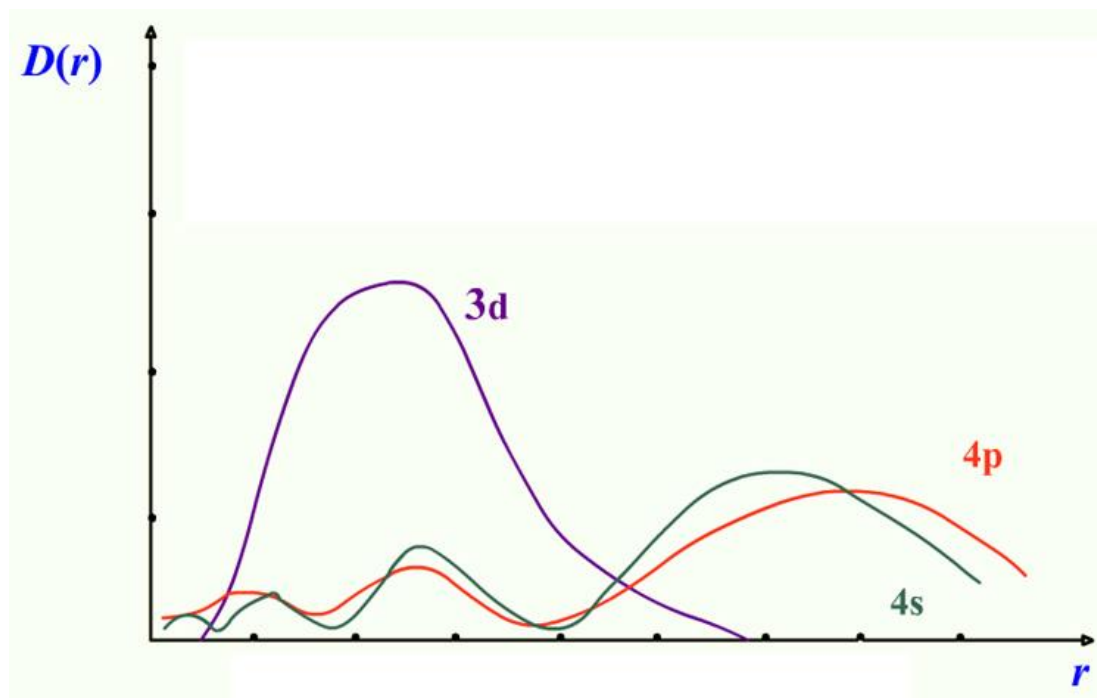
单位厚度球壳中的概率
随半径变化

小结:

1. $|\psi|^2$ 为概率密度，指核外空间某点附近单位体积内发现电子的概率； $D(r)$ 指在半径为 r 的单位厚度球壳内发现电子的概率。
2. 电子在核外是按层分布的：主峰（峰的高度，最强峰）离核的距离1s最近（1s主峰离核近于2s），2s、2p次之，3s、3p、3d更次之，同理4s、4p、4d、4f更远。
3. 主量子数 n 的取值，代表电子层离核的远近，当 n 相同时，电子在核附近出现的机会为：

$$ns > np > nd$$

4. 离核较近的小峰都伸到 $(n-1)$ 各峰的内部，伸入的程度各不相同。



外层电子钻到内层空间而靠近原子核的现象，称为“**钻穿效应**”。

径向分布图的意义：

电子概率的径向分布图表示了电子在整个空间出现的**概率**随半径变化的情况，从而反映了核外电子概率分布的**层次性**和**穿透性**。

角度分布

- 波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 的角度部分： $Y(\theta, \phi)$ ，只随 θ 和 ϕ 角度变化，由量子数 l 和 m 决定，与 n 无关。
- 原子轨道的角度分布图： $Y(\theta, \phi)$ 随 θ 和 ϕ 角度变化作图。(波函数的角度分布图)
- 电子云的角度分布图： $|Y(\theta, \phi)|^2$ 随 θ 和 ϕ 角度变化作图。

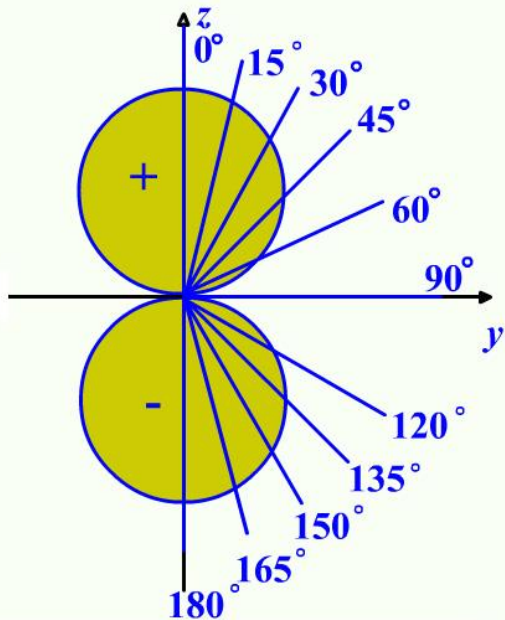
原子轨道的角度分布图

$Y(\theta, \phi)$ 只与量子数 l 和 m 有关, l 和 m 相同的轨道, 角度分布相同。

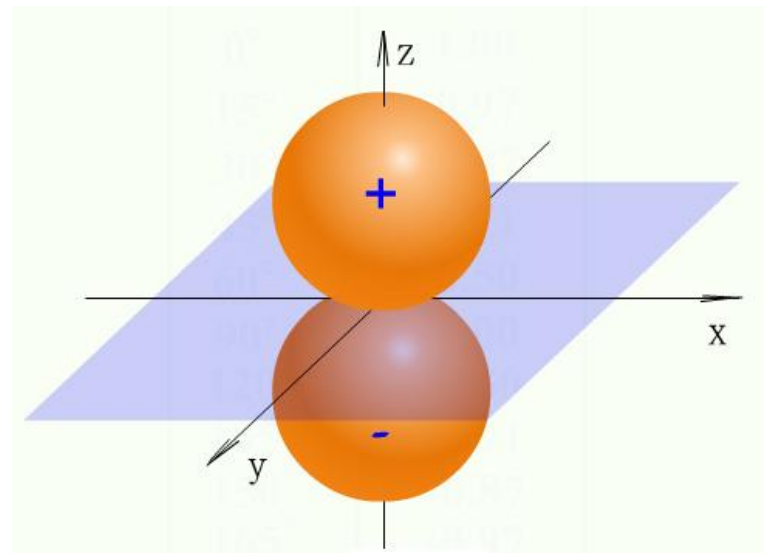
氢原子和类氢离子几个波函数 ($a_0 = \text{Bohr 半径}$)

几组允许的 n, l, m 值			$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
n	l	m			
1	0	0	$\psi_{100}(\text{或 } \psi_{1s}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-Zr/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	$\psi_{200}(\text{或 } \psi_{2s}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	$\psi_{210}(\text{或 } \psi_{2p_z}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2	1	± 1	$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \cos\phi \\ \psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \sin\phi \end{array} \right\}$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
2	1				$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$

对于 p_z 轨道:
$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

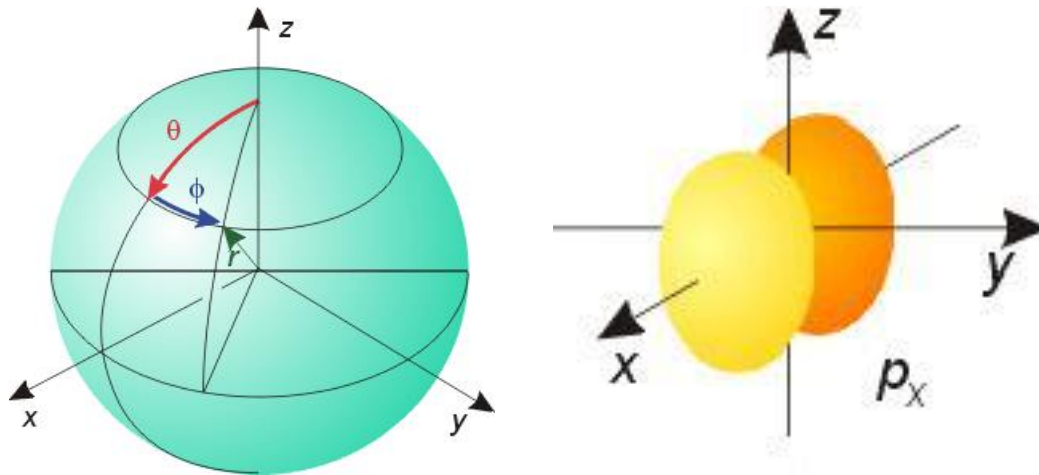


θ	$Y = \cos \theta$
0°	1.00
15°	0.97
30°	0.87
45°	0.71
60°	0.50
90°	0.00
120°	-0.50
135°	-0.71
150°	-0.87
165°	-0.97
180°	-1.00

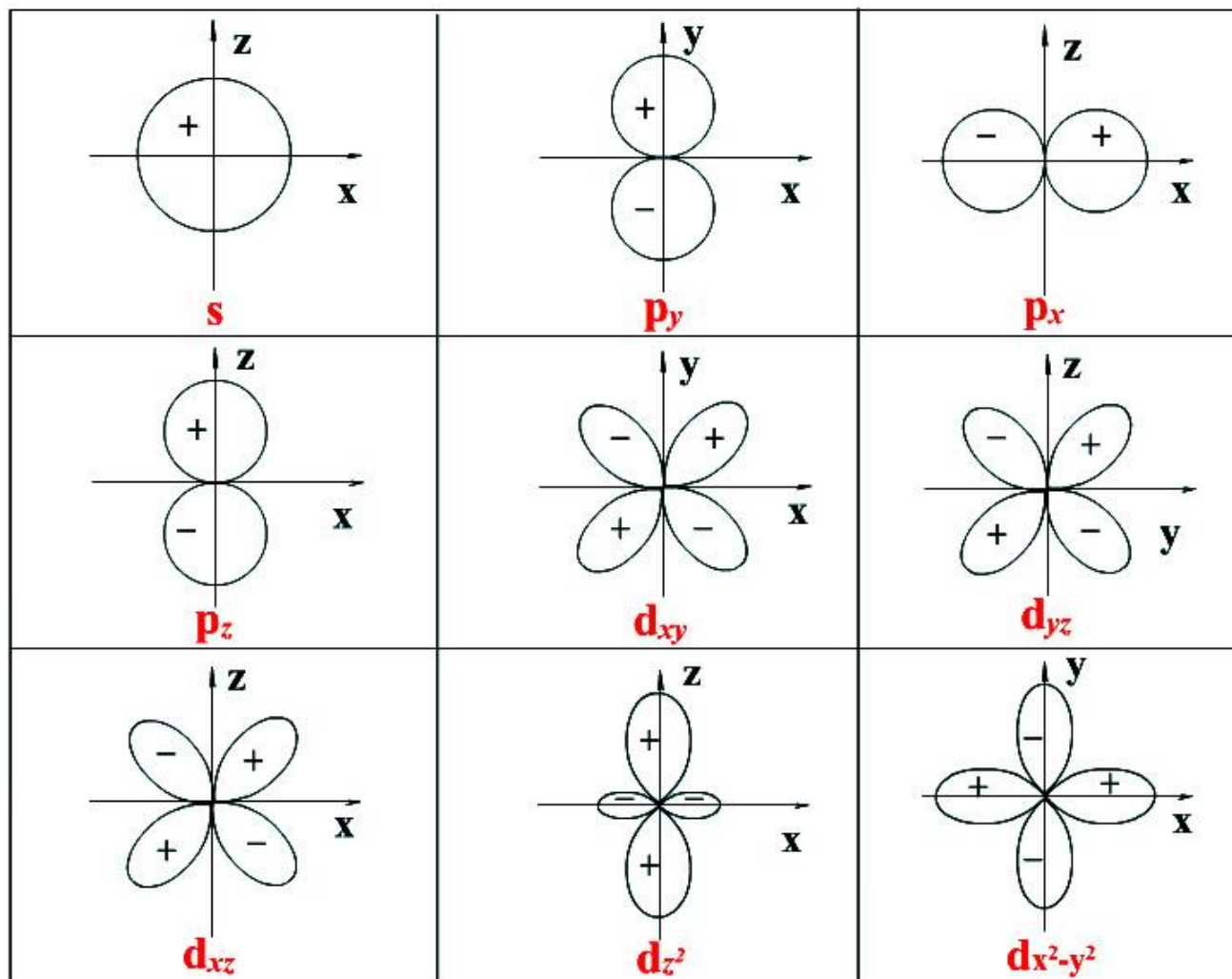


注意：图中的“+”、“-”号没有正负电性的意思

对于 p_x 轨道: $Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$

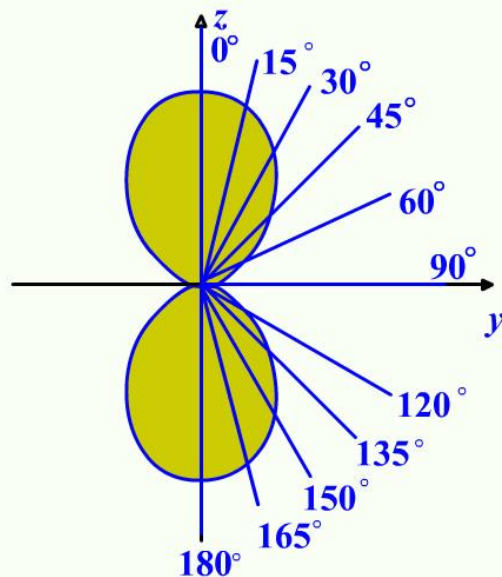


- 通过坐标原点画出若干条射线，每条对应一组 θ 和 ϕ 值；
- 将该组 θ 和 ϕ 值代入波函数式中进行计算，以计算结果标在该射线上某一点（有射线变成了点）；
- 用同样方法标出其它射线上的点，然后将所有的点相联，得沿 x 轴伸展的哑铃形面。

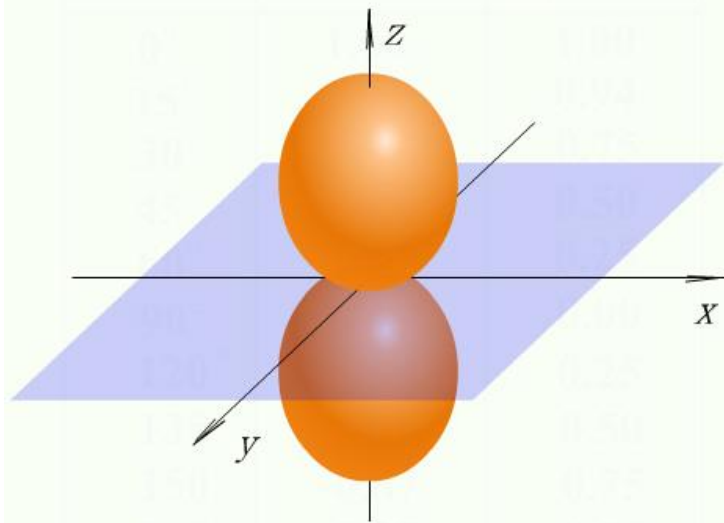


原子轨道 (波函数) 角度分布图 (剖面图)

电子云的角度分布图

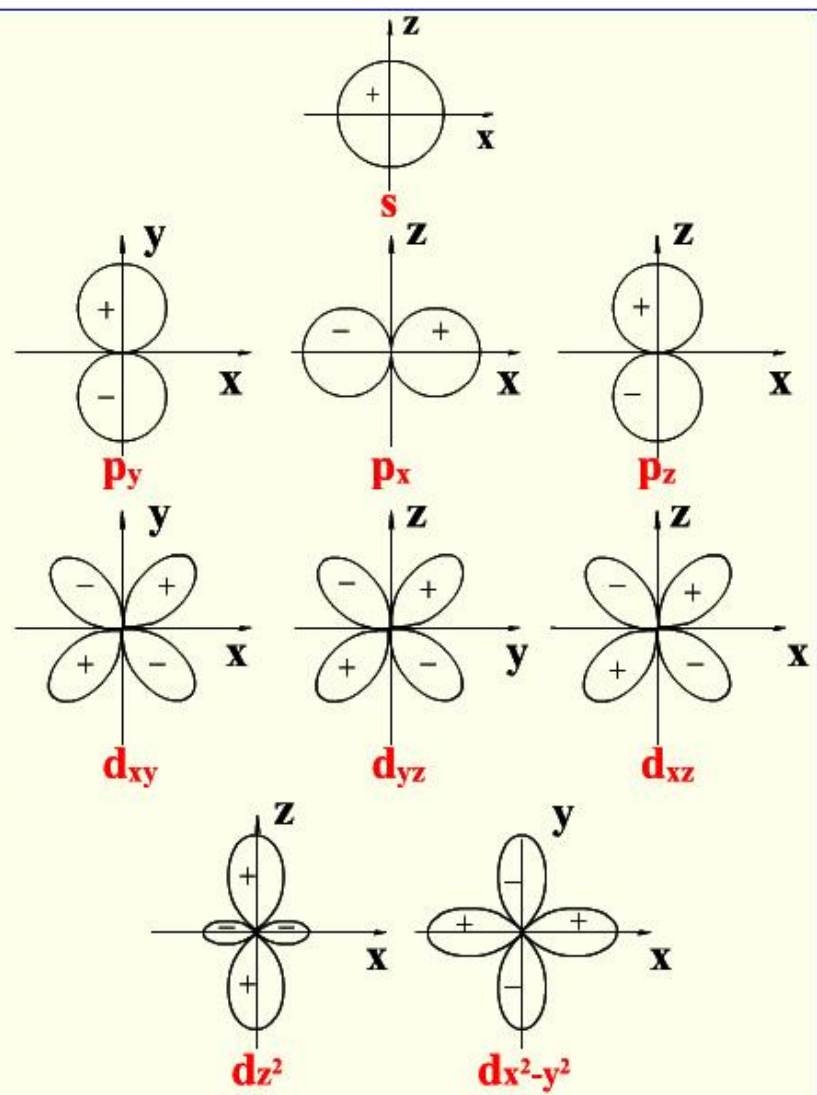


θ	$Y = \cos \theta$	$ Y ^2 = \cos^2 \theta$
0°	1.00	1.00
15°	0.97	0.94
30°	0.87	0.75
45°	0.71	0.50
60°	0.50	0.25
90°	0.00	0.00
120°	-0.50	0.25
135°	-0.71	0.50
150°	-0.87	0.75
165°	-0.97	0.94
180°	-1.00	1.00

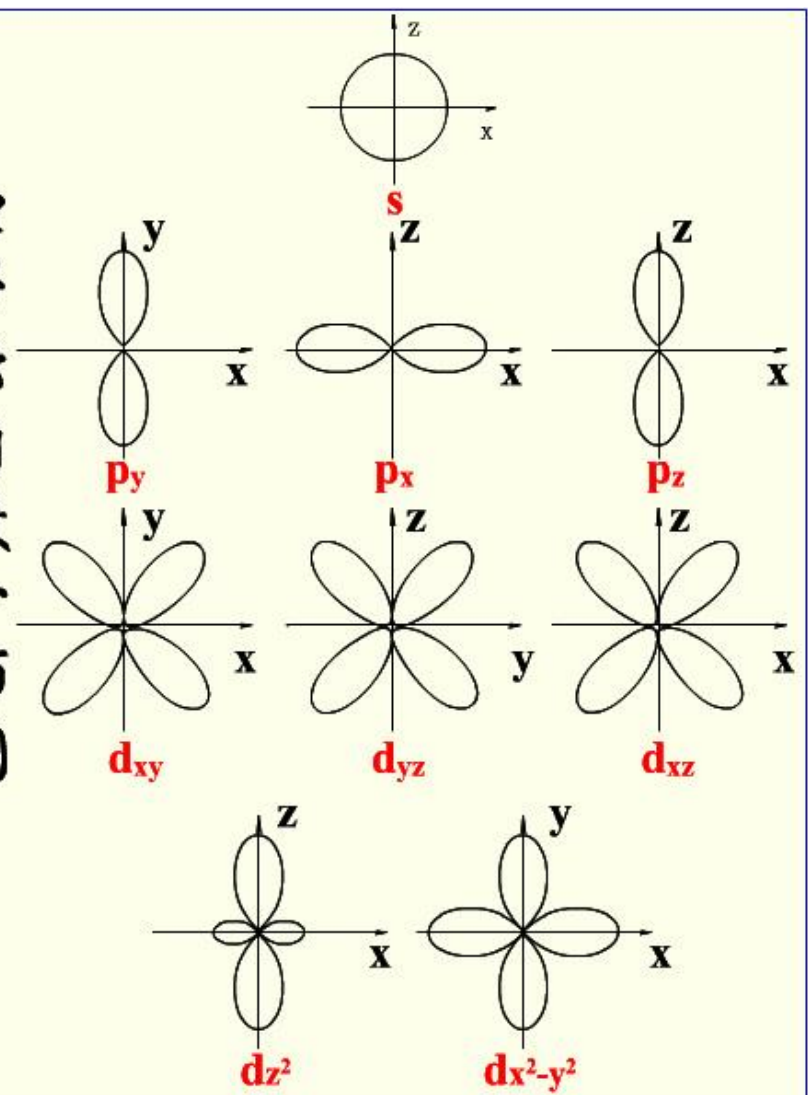


p_z 电子云的角度分布图：表示电子在空间不同角度出现的概率密度的大小。反映了电子概率密度分布的方向性。

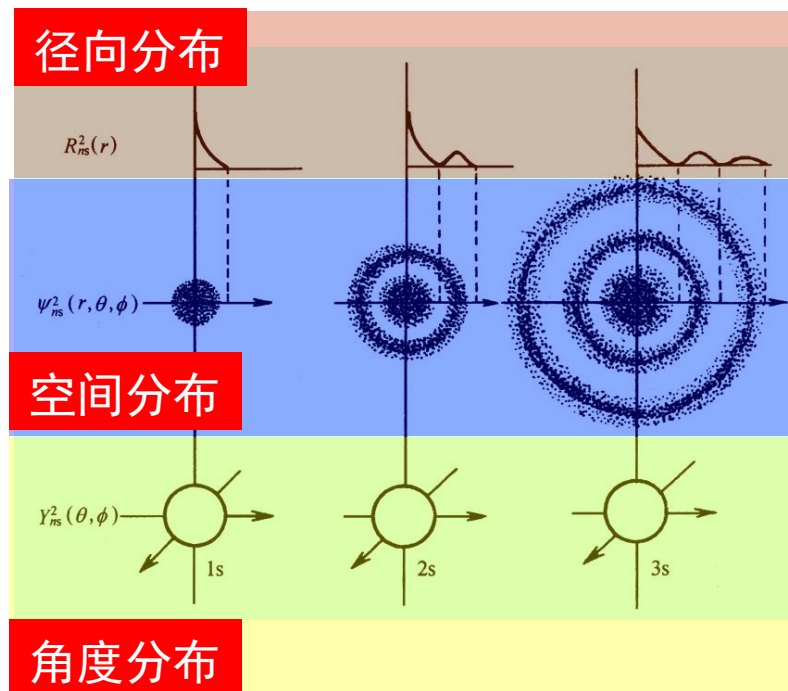
原子轨道角度分布图



电子云角度分布图



➤ 电子云的空间分布



3.2.7 四个量子数

由 n 、 l 、 m 这三个量子数所确定的一套参数，**就可以表示一种波函数**。除了在解薛定谔方程的过程中引入的这三个量子数之外，后来根据实验和理论的要求，又引入了一个描述**电子自旋特征的量子数** m_s 。

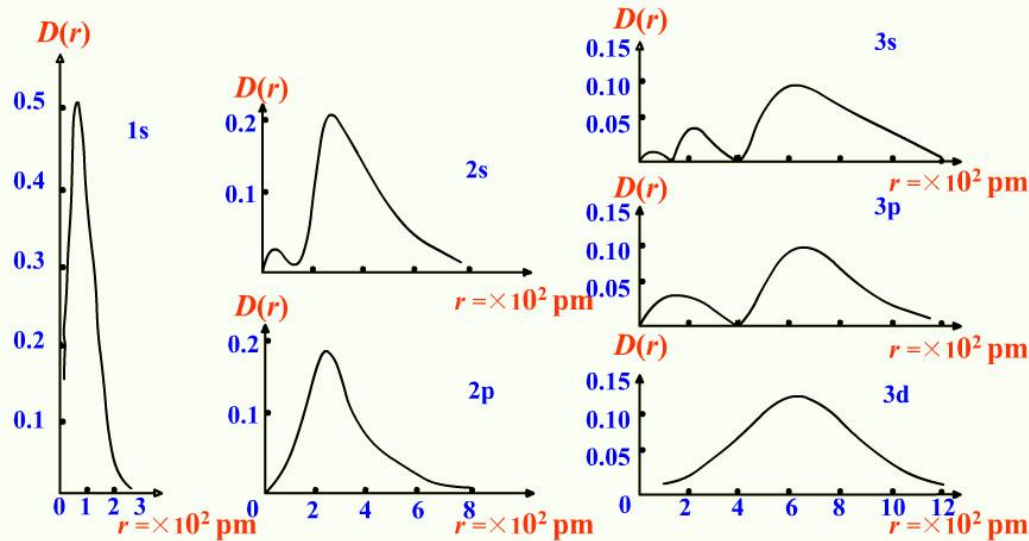
这些量子数对描述核外电子的**运动状态**，确定原子中**电子的能量**，原子轨道或电子云的形状和空间的**伸展方向**，以及多电子原子核外电子的排布**非常重要**。

主量子数 n

1. 决定电子层数，规定着电子出现最大概率区域**离核的远近**，以及**原子能量的高低**。

n 的取值范围： $n = 1, 2, 3, 4, \dots, n$

n 越大，电子与原子核的平均距离越远。



1s电子 $n=1$ $r=52.9 \text{ pm}$

2s电子 $n=2$ $r=213 \text{ pm}$

3s电子 $n=3$ $r=477 \text{ pm}$

主量子数 $n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \dots$

K L M N O P Q ...

2. 主量子数 n 是决定电子能量高低的主要因素。对于单电子原子或类氢离子来说， n 值越大，电子的能量越高。

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots)$$

$n = 1$ 时， $r_1 = 1^2 \times 52.9 \text{ pm}$ ， $E_1 = -1312.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$n = 2$ 时， $r_2 = 2^2 \times 52.9 \text{ pm}$ ， $E_2 = -328.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$n = 3$ 时， $r_3 = 3^2 \times 52.9 \text{ pm}$ ， $E_3 = -145.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

对于多电子原子，核外电子能量既与 n 有关，又与 l 有关。

角量子数 l

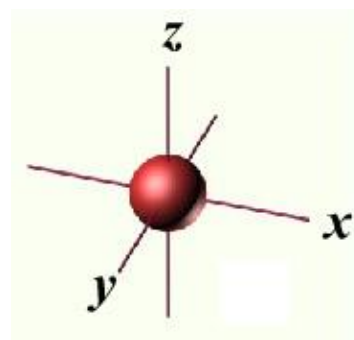
l 的取值: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

l 的值常用英文小写字母代替:

l :	0	1	2	3	4
代号:	s	p	d	f	g

1. l 决定了原子轨道或电子云的**形状**。它与电子运动**角动量**的大小有关, 决定了电子云在空间**角度的分布**的情况。

如: $l = 0$ 时, 角动量为0, 此时电子的运动与角度无关。s 原子轨道与电子云形状为球形。



2. 主量子数 n 表示电子层时，角量子数 l 表示同一电子层中具有不同状态的分(亚)层。对于给定的 n ，就有 n 个不同的角量子数 l 。

量子数 n 、 l 与电子层、分层的关系

n	电子层数	l	分层数
1	1	0	1s
2	2	0	2s
		1	2p
3	3	0	3s
		1	3p
		2	3d
4	4	0	4s
		1	4p
		2	4d
		3	4f

$n=1$	$l=0$	1s	1s电子
$n=2$	$l=0$	2s	2s电子
	$l=1$	2p	2p电子
$n=3$	$l=0$	3s	3s电子
	$l=1$	3p	3p电子
	$l=2$	3d	3d电子
$n=4$	$l=0$	4s	4s电子
	$l=1$	4p	4p电子
	$l=2$	4d	4d电子
	$l=3$	4f	4f电子

3. 角量子数 l 与多电子原子中电子的能量有关，
多电子原子中电子的能量取决于 n 和 l 。

n 不同， l 相同时， n 值越大，能量越高：

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} < E_{5s}$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p}$$

n 相同， l 不同时，同一电子层能量：

对于单电子体系， $E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f}$

对于多电子原子，主量子数 n 相同时， l 数值越大，其电子的能量越高。

l 取值 0 1 2 3

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

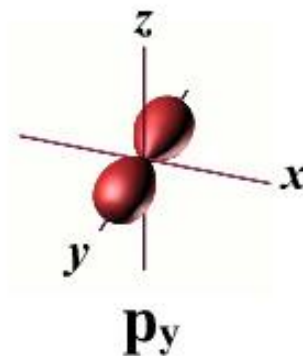
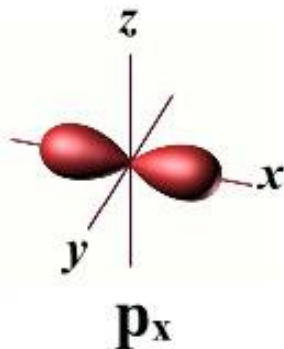
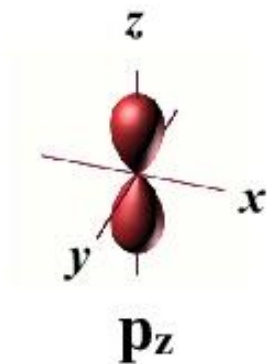
磁量子数 m

m 的取值与角量子数 l 有关:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

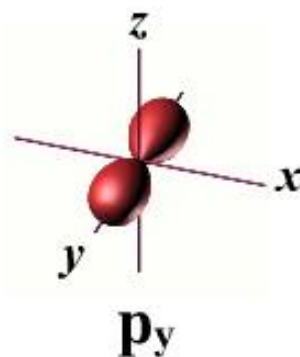
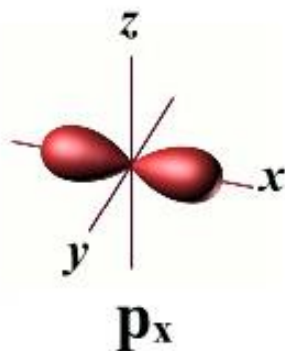
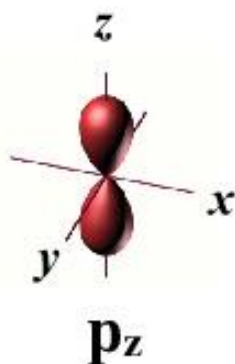
1. 磁量子数 m 决定了原子轨道或电子云在空间的**伸展方向**。它的取值表示伸展方向是被限制在某些特定的方向上。

$l=1$ 时 (p 轨道), m 有 0、+1、-1 三个值:



2. 在没有外加磁场的作用时，磁量子数 m 与能量无关。

$l=1$ 时 (p 轨道), m 有 0、+1、-1 三个值:



在一般情况下, l 相同 m 不同的轨道能量相同, 这样的轨道称为简并轨道。p 轨道具有三种伸展方向不同, 但能量相同的简并轨道。

当有外加磁场时, 由于伸展方向不同, 会显示出微小的能量差别。

n, l, m 一组量子数可以决定一个原子轨道离核的远近、形状和伸展方向，对应一组合理的 n, l, m 取值，就会有一个确定的波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ 。

例如: $n=2, l=0, m=0, 2s$
 $n=3, l=1, m=0, 3p_z$
 $n=3, l=2, m=0, 3d_{z^2}$

核外电子运动 { 轨道运动 { n
 l
 m
自旋运动 m_s