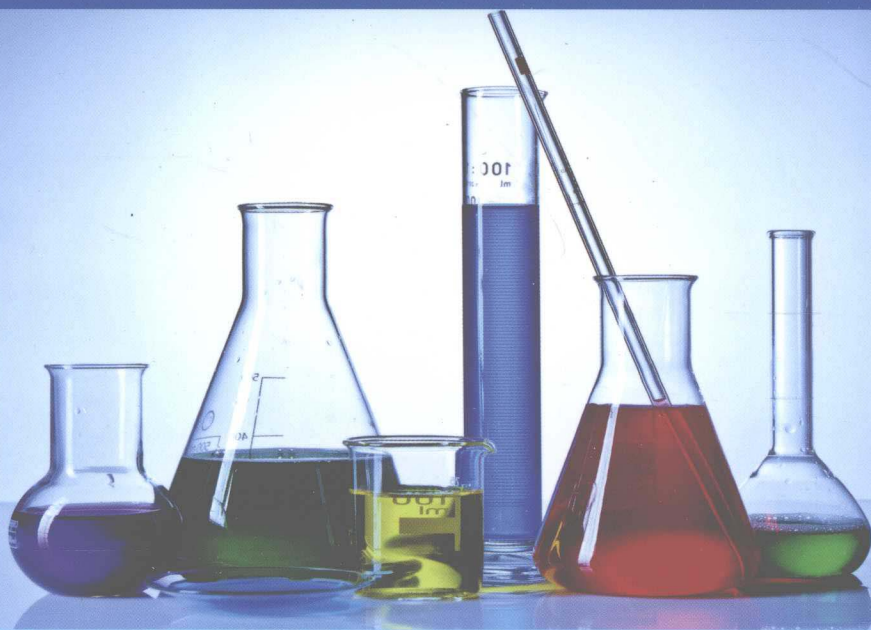




全国高等农林院校“十二五”规划教材



无机及分析化学

蒋 疆 蔡向阳 陈祥旭 主编



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位



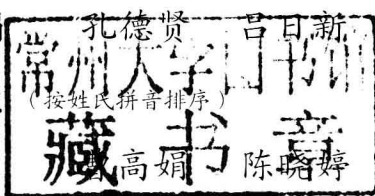
全国高等农林院校“十二五”规划教材

无机及分析化学

主 编 蒋 疆 蔡向阳 陈祥旭

副 主 编 孔德贤 吕日新 李 涛

参编人员



黄玉梓

蒋文静 柯子厚 李家玉

李静娴 荣 成 吴羽平

吴 丹 郑新宇



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/蒋疆,蔡向阳,陈祥旭主编. —厦门:厦门大学出版社

ISBN 978-7-5615-4299-6

I. ①无… II. ①蒋…②蔡…③陈… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 103747 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

[xmup @ xmupress.com](mailto:xmup@xmupress.com)

厦门市金凯龙印刷有限公司印刷

2012 年 5 月第 1 版 2012 年 5 月第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:21 插页:3

字数:537 千字 印数:1~3 000 册

定价:32.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

前 言

21 世纪经济和科技的飞速发展, 教育的不断深化, 对高等学校教学内容和教学体系改革提出了更高的要求。为贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要(2010—2020 年)》, 全面提升本科教材质量, 充分发挥教材在提高人才培养质量中的基础性作用, 我们组织了福建农林大学和福州大学长期从事教学一线的教师组成编委会, 认真学习领会教育部《关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》等文件精神, 在多年教学实践经验的基础上, 充分讨论了我校农林本科基础教育的特色、教学计划和教学大纲, 本着“满足需要、力求简洁、突出特色”的原则, 分工撰写了本教材。无机及分析化学是高等农业院校课程体系中一门重要的公共基础课。本教材的主要目的是使农学、植保、园艺、蜂学等农科类学生在学习无机及分析化学课程后, 能掌握最基本的化学原理和定量化学分析的方法, 并能运用这些原理和方法观察、思考和处理实际问题, 为今后学习、科学研究和生产实践打下坚实基础。因此, 本教材首先从微观上介绍物质结构的基本知识, 进而从宏观上介绍化学反应的基本原理和分散体系的基本性质, 然后简述定量分析化学的基础知识, 论述溶液中各种类型的化学平衡以及在定量分析化学中的应用, 并简要介绍了紫外-可见分光光度法和电位分析法这两种最常用的现代仪器分析法。本教材将化学平衡原理与定量分析化学有机地结合, 减少了教学中的不必要重复, 突出了主题, 也精简了篇幅; 在编排形式上力求有所创新, 强调基础理论以必须够用为度, 以应用为目的, 以掌握基本概念、强化实际应用为重点, 突出在农业生产实践中有广泛应用价值的基础理论、基础知识和基本技能, 更有利于学生基本功和动手能力的培养。本教材还在化学史的教学上作了有益的探讨, 结合各个章节的教学内容, 选编了部分著名化学家的名言和经典化学史实, 并且在各章节后面编有“化学燃料”、“纳米材料”等能反映化学及相关学科新进展的阅读材料, 目的在于拓宽学生的视野, 提高学习的兴趣, 以便于学生自学, 同时也增加了教材的可读性和趣味性。

本书根据教学计划, 建议讲授约 80 学时。有些章节的次序和内容可依各专业的教学实际情况调整处理。本书亦可供工学、医学等院校相关专业参考使用。参加编写工作的有蒋疆(绪论)、蔡向阳与陈晓婷(第 1 章)、李静娴与吴羽平(第 2 章)、柯子厚与黄玉梓(第 3 章)、吴丹(第 4 章)、陈祥旭(第 5 章)、李涛(第 6 章)、孔德贤与李家玉(第 7、8 章)、郑新宇与荣成(第 9 章)、曹高娟(附录)、蒋文静(阅读材料)。全书由参编者互阅、讨论, 最后由蒋疆、蔡向阳、陈祥旭通读统稿。本书承吕日新审阅, 提出了许多宝贵的修改意见, 在此表示衷心的感谢。同时也要感谢福建农林大学各级领导, 正是他们对课程改革与教材编写的关心和支持, 才使本书得以如期出版。

限于编者的水平, 书中纰漏之处, 敬请读者不吝批评指正。

编者

2012 年 5 月

目 录

绪 论	1
第 1 章 物质结构基础	4
1.1 核外电子的运动特性	4
1.1.1 氢原子光谱	4
1.1.2 玻尔理论	5
1.1.3 核外电子的运动特性	7
1.2 核外电子的运动状态	9
1.2.1 薛定谔方程	9
1.2.2 量子数	10
1.2.3 波函数和概率密度	12
1.3 多电子原子核外电子的排布规律	17
1.3.1 原子能级	17
1.3.2 基态原子核外电子排布(电子组态)	20
1.4 原子的电子层结构和元素周期律	23
1.4.1 周期表的发展	23
1.4.2 周期表的结构	24
1.4.3 元素重要性质的周期性	26
1.5 离子键理论	34
1.5.1 离子键的形成	34
1.5.2 离子键的特点	34
1.5.3 离子键的强度与晶格能	35
1.5.4 离子的特征	35
1.6 共价键理论	36
1.6.1 价键理论	37
1.6.2 杂化轨道理论	40
1.7 价层电子对互斥理论	43
1.7.1 价层电子对互斥理论的基本要点	43
1.7.2 分子几何构型的判断	44
1.8 分子间力、氢键和离子的极化	45
1.8.1 分子间力	45
1.8.2 氢键	49
1.9 晶体结构简介	52
阅读材料	55

思考题与习题	56
第2章 化学反应的基本原理	59
2.1 化学反应的能量变化	59
2.1.1 热力学基本概念与定律	59
2.1.2 化学反应热	63
2.2 化学反应的方向	71
2.2.1 化学反应的自发性	71
2.2.2 混乱度和熵	72
2.2.3 化学反应方向判断	75
2.3 化学反应的限度——化学平衡	80
2.3.1 可逆反应与化学平衡状态	80
2.3.2 标准平衡常数	81
2.3.3 多重平衡规则	83
2.3.4 化学反应方向的判断	84
2.3.5 化学平衡的移动	84
2.4 化学反应速率	88
2.4.1 化学反应速率的表示方法	89
2.4.2 影响化学反应速率的因素	90
2.4.3 反应速率理论简介	98
阅读材料	101
思考题与习题	102
第3章 气体、溶液和胶体	106
3.1 气体	107
3.1.1 理想气体状态方程	107
3.1.2 气体分压定律	108
3.2 溶液	109
3.2.1 物质的量浓度	109
3.2.2 质量摩尔浓度	109
3.2.3 摩尔分数	109
3.2.4 质量分数	110
3.2.5 质量浓度	110
3.3 稀溶液的依数性	111
3.3.1 溶液的蒸气压下降	111
3.3.2 溶液的沸点升高和凝固点下降	112
3.3.3 溶液的渗透压	114
3.4 强电解质理论	116
3.5 胶体溶液	118
3.5.1 分散度和表面吸附	118
3.5.2 胶体溶液的性质	120
3.5.3 胶团的结构	123

3.5.4 溶胶的稳定性和聚沉	124
3.6 高分子溶液、表面活性物质和乳浊液	126
3.6.1 高分子溶液	126
3.6.2 表面活性物质	127
3.6.3 乳浊液	127
阅读材料	128
思考题与习题	129
第4章 定量化学分析基础知识	131
4.1 分析化学概述	131
4.1.1 分析化学的任务和作用	131
4.1.2 分析化学的分类	131
4.1.3 定量分析的一般程序	132
4.2 定量分析的误差	133
4.2.1 误差的种类及来源	133
4.2.2 准确度与精密度	133
4.2.3 提高分析结果准确度的方法	135
4.3 有效数字及运算规则	137
4.3.1 有效数字	137
4.3.2 有效数字的修约及运算规则	137
4.4 有限次分析数据的处理	138
4.4.1 可疑值的取舍	138
4.4.2 分析结果的数据处理	140
4.5 滴定分析法概述	144
4.5.1 滴定分析的基本概念	144
4.5.2 滴定分析法对反应的要求	145
4.5.3 滴定分析法的分类	145
4.5.4 滴定分析方法的方式	145
4.5.5 标准溶液和基准物质	146
4.5.6 滴定分析法的计算	148
阅读材料	152
思考题与习题	153
第5章 酸碱反应与酸碱滴定	156
5.1 酸碱理论	156
5.1.1 酸碱电离理论	156
5.1.2 酸碱质子理论	157
5.1.3 酸碱电子理论	158
5.1.4 软硬酸碱规则	159
5.2 酸碱平衡	159
5.2.1 水的离子积	159
5.2.2 酸碱的相对强弱	160

5.2.3 酸碱平衡的移动	161
5.3 水溶液中弱酸(碱)各型体的分布	162
5.3.1 水溶液中一元弱酸各型体的分布	162
5.3.2 水溶液中多元弱酸各型体的分布	163
5.3.3 酸碱指示剂	164
5.4 酸碱溶液水溶液 pH 的计算	168
5.4.1 质子条件	168
5.4.2 弱一元酸(碱)水溶液 pH 的计算	169
5.4.3 多元弱酸(碱)水溶液 pH 的计算	170
5.4.4 两性物质水溶液 pH 的计算	172
5.5 酸碱缓冲溶液	172
5.5.1 酸碱作用原理	173
5.5.2 酸碱缓冲溶液 pH 值的计算	174
5.5.3 缓冲容量与缓冲范围	175
5.5.4 缓冲溶液的配制	176
5.5.5 缓冲溶液的应用	177
5.6 酸碱滴定法	177
5.6.1 酸碱滴定法原理	177
5.6.2 酸碱滴定法的应用	185
阅读材料	189
思考题与习题	190
第 6 章 沉淀反应及其应用	192
6.1 难溶电解质的溶度积	192
6.1.1 沉淀-溶解平衡和溶度积常数	192
6.1.2 溶解度与溶度积的关系	193
6.1.3 溶度积原理	194
6.2 溶度积原理的应用	195
6.2.1 沉淀的生成	195
6.2.2 分步沉淀	196
6.2.3 沉淀的转化	197
6.2.4 沉淀的溶解	197
6.3 沉淀反应在分析化学中的应用	198
6.3.1 沉淀反应与重量分析	198
6.3.2 沉淀容量分析	200
阅读材料	203
思考题与习题	205
第 7 章 配位化学的初步概念与配位滴定	207
7.1 配位化合物的基本概念	208
7.1.1 配位化合物的组成	208
7.1.2 配位化合物的命名	209

7.1.3 配位化合物的化学键本性	210
7.2 配位平衡	214
7.2.1 配离子的稳定常数	214
7.2.2 配位平衡的计算	215
7.2.3 配位平衡的移动	216
7.3 配位滴定	218
7.3.1 EDTA 的特性	218
7.3.2 副反应对 EDTA 配合物稳定性的影响	220
7.3.3 配位滴定法基本原理	224
7.3.4 金属指示剂	228
7.3.5 混合离子滴定简介	231
7.3.6 配位滴定法的方式及应用	232
阅读材料	234
思考题与习题	235
第 8 章 氧化还原反应与氧化还原滴定	238
8.1 氧化还原反应基本概念	238
8.1.1 氧化数	238
8.1.2 氧化还原反应	239
8.1.3 氧化还原电对	239
8.1.4 氧化还原反应方程式的配平	239
8.2 原电池和电极电势	242
8.2.1 原电池	242
8.2.2 电极电势	244
8.3 电池电动势的计算	253
8.4 氧化还原反应的标准平衡常数	254
8.5 氧化还原反应的速率	255
8.6 化学电源	255
8.6.1 一次电池	256
8.6.2 二次电池	256
8.6.3 连续电池	257
8.6.4 化学电源与环境污染	258
8.7 氧化还原滴定	258
8.7.1 氧化还原滴定基本原理	259
8.7.2 氧化还原滴定曲线	263
8.7.3 氧化还原滴定中的指示剂	266
8.7.4 重要的氧化还原滴定法及应用	267
阅读材料	275
思考题与习题	276
第 9 章 现代仪器分析方法选介	280
9.1 紫外-可见分光光度法	280

9.1.1 概述	280
9.1.2 光吸收定律	282
9.1.3 紫外-可见分光光度计	285
9.1.4 分光光度法的测定	289
9.1.5 分光光度法的应用	292
9.2 电势分析法	295
9.2.1 概述	295
9.2.2 直接电势法	300
9.2.3 电势滴定法	302
阅读材料	306
思考题与习题	307
附录	310
附录 1 SI 单位制的词头	310
附录 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	310
附录 3 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	311
附录 4 一些弱电解质的解离常数	317
附录 5 一些难溶电解质的溶度积(298.15 K)	318
附录 6-1 酸性溶液中标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298.15 K)	319
附录 6-2 碱性溶液中标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298.15 K)	321
附录 7 常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus$ (298.15 K)	322
附录 8 部分氧化还原电对的条件电极电势表(25 °C)	323
附录 9 常用术语的英汉对照及索引	325
主要参考文献	327
元素周期表	

绪 论

化学本身作为自然科学的一个独立部分，
是探索宇宙奥秘的一个方面。

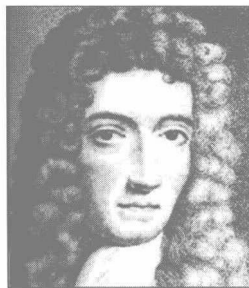
——波义耳

一、化学的发展与人类生活

化学是一门研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学在现代自然科学中占有十分重要的地位。作为一门基础科学与应用科学，它推动了当代科学技术的进步与人类物质文明的飞速发展。

17 世纪中叶以前的化学，作为一门技术，表现出了实用性和经验性等特征。利用燃烧这一化学反应，人类改善了自身的饮食条件，制作了陶器，冶炼了青铜等金属。在寻求长生不老药的过程之中，古代的炼丹术士使用了燃烧、煅烧、蒸馏、升华等化学基本操作。染色、酿造、造纸、火药等提高人类生活质量的生产技术的发明无一例外地是经历无数化学反应的结果。尽管化学从一开始就和人类的生活密切相关，但这个时期之前的化学并没有成为一门科学。

17 世纪中叶以后，随着生产力提高，积累了有关物质变化的知识。同时，数学、物理学、天文学等相关学科的发展促进了化学的发展。1661 年 Boyle R(波义耳)首次指出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”，他明确地把化学作为一门认识自然的科学，而不是一种以实用为目的的技艺。18 世纪末，随着较精密的天平的发明，对物质变化的研究从简单定性进入到了精密的定量。质量守恒定律、倍比定律等化学规律相继被发现，这为化学新理论的诞生打下了基础。19 世纪初，为了说明这些定律的内在联系，Dalton J(道尔顿)和 Avogadro A(阿佛伽德罗)分别创立了原子论和原子—分子论，从此进入了近代化学的发展时期。19 世纪下半叶，热力学理论被引入化学，从宏观角度解决了化学



Boyle, 1627—1691

平衡的问题。合成氨、染料、硫酸、氯碱等化学工业的发展促进了化学科学的深入发展,无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大基础化学学科在这个时期逐渐形成了。进入 20 世纪,化学的理论、研究方法、实验技术以及应用等方面都发生了巨大的变化。原来的四大基础化学学科已容纳不下新的发展,从而衍生出新的学科分支,例如食品化学、药物化学、生物化学、分子生物学、植物化学、酶化学、环境化学、材料化学等。化学成为了自然科学的中心学科。

20 世纪中叶至今,化学科学给古老的生物学注入了新的活力,在揭示生命的奥秘中起到其他学科无法替代的重要作用,也锻造了许多化学与生物学相结合的经典。例如,1955 年 Vigneaud V D(维格诺德)因最早用人工方法合成蛋白质激素(催产素和加压素)而获得了诺贝尔化学奖,这些药品至今仍在临应用,给人类特别是妇女带来福音。1962 年 Kendrew J(肯德鲁)和 Perutz M(佩鲁茨)因利用 X 射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构而获得了诺贝尔化学奖。1984 年 Merrifield R B(梅里菲尔德)因发明多肽固相合成技术(这对整个有机合成化学与新药开发起了极大的推动作用)而获得了诺贝尔化学奖。1997 年 Skou J C(斯科)因发现了钠钾 ATP 酶($\text{Na}^+ - \text{K}^+ \text{ATPase}$)及有关机理与 Boyer P D(博耶)和 Walker J E(沃克)(揭示能量分子 ATP 的形成过程)荣膺诺贝尔化学奖。

化学科学发展的最终目标就是要惠及人类。认真观察一下周围,就会发现人类生活在一个充满了化学制品的世界里。无论是织布用的棉麻,还是制成绸缎所用的蚕丝,或是织成呢绒大衣的羊毛,它们的主要成分都是碳水化合物或蛋白质。20 世纪 30 年代以后,人类以石油、天然气和煤等为原料,利用化学方法合成的涤纶、尼龙、腈纶等高分子材料逐步替代了棉、麻、丝、毛等纺织品,使得服装的材质发生了根本性变化;再看看现代建筑所用的水泥、石灰、油漆、玻璃和塑料以及用以提高粮食产量的化学肥料和农药等都是化学制品;又如,用以代步的各种现代交通工具,不仅需要汽油、柴油作动力,还需要各种汽油添加剂、防冻剂以及润滑油;商场、超市的货架上那琳琅满目且色香味俱佳的食物所含的食品添加剂;药品、洗涤剂、美容品和化妆品等无一不是石油化工产品。总之,人类的生活越来越离不开化学。化学不愧是一门让人类生活得更美好的科学。

二、“无机及分析化学”课程的性质、地位和任务

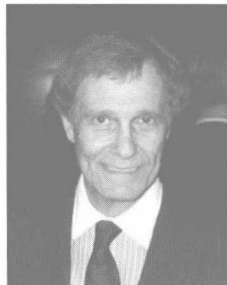
传统化学按研究对象和研究的原理分为无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支。无机化学的研究对象是元素及其化合物。分析化学则是研究物质的组成、结构和测定方法及有关原理的一门科学。有机化学的研究对象是碳氢化合物及其衍生物。而物理化学是根据物理现象和化学现象之间的相互关联和相互转化来研究物质变化规律的一门科学。

“无机及分析化学”是根据高等院校对应专业培养人才目标的需要,将无机化学和分析化学的基本理论和基本知识融为一体而形成的一门课程。无机化学部分主要以原子和分子结构理论、四大平衡(酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡)以及化学热力学和动力学基本原理为主线,讲述化学学科最基本的理论和知识。分析部分重点讨论容量分析的基本原理和方法,同时介绍仪器分析法中分光光度法和电位分析法。

三、“无机及分析化学”的学习方法

学习之道,既有通则,又无定则。

1. 需要动力。古往今来杰出的科学家、艺术家、文学家无一不是靠自主学习,才有所发明,有所创造的。谁能教莎士比亚成为莎士比亚?谁能教爱因斯坦发现解释宇宙的根本原理?谁能教鲁迅先生刻画出阿 Q 的形象?自主学习和创造是前进的一种动力。哈佛大学校长 Rudenstine N I.(陆登庭)曾在“世界著名大学校长论坛”上说:“如果没有好奇心和纯粹的求知欲为动力,就不可能产生那些对人类和社会具有巨大价值的发明创造。”做任何事情都需要有动力,学习化学同样要有动力,只有明确了为什么要学化学,自己想学化学,才有可能学好化学。



Rudenstine N, 1935—

2. 重视实践。只有实验才是化学的“最高法庭”。化学是一门注重实践的学科,知识大多来自实验,实验现象可以帮助让人们更好地记忆和理解知识,应给予充分的重视。实验是智能培养的重要环节,进行实验时,要有严谨的学风和科学的态度。要掌握实验的基本操作,提高实验技能,独立完成实验。此外,要积极参与科研与生产实践,抓住宝贵的机会,将所学的理论知识用于实践,解决实际问题。

3. 讲究方法。心理学研究表明,学习效率和学习成绩,很大程度上取决于所采用的学习方法是否科学。所以要选找出最适合自己的学习方法。其中最基本的学习方法:课前预习,记录疑难;课上听讲、讨论,做好笔记;课后及时复习,独立完成作业;进行单元小结,找出知识间的内在联系;充分利用 Internet 化学资源,提高自学能力。在学习的过程中,应努力学习前人是如何进行观察和实验的,是如何形成分类法、归纳成概念、原理、理论的,并不断体会、理解创造的过程,形成创新意识,努力去尝试创新;应努力把握学科发展的最新进展,努力将所学的知识、概念、原理和理论理解新的事实,思索其中可能存在的矛盾和问题,设计并参与新的探索。

4. 勤学多问。美著名化学教育家 Armstrong H(阿姆斯特朗)说过:I hear, I forget; I read, I remember; I do, I understand. 在学习上要养成勤于思考、勇于探索、善于发现的好习惯,着眼点不仅要会几道题,记住一些事实,更主要的是要概括出某些知识的共同属性,找到解决某类问题的普遍规律。在学习中要注意时刻培养自己的创新意识,发挥自己的潜能和特长。要有独立钻研的精神,善于观察,思维灵活,有敢于冲破旧的模式和固定思维的框框建立新的思想的勇气,敢于大胆地提出自己新的见解和观点。陶行知先生说过:“发现千千万,起点是一问。智者问得巧,愚者问得笨。”

5. 以史为鉴。化学给人以知识,化学史给人以智慧。化学史内容有(1)诺贝尔奖获得者简介及其轶闻趣事等;(2)化学工业的发展历史,例如,合成氨工业的发展等;(3)化学基本理论的建立或发现的化学史,例如,门捷列夫对于元素周期表的研究等;(4)与日常生活联系比较紧密的物质的发现历史,例如,胶体的发现等。化学史使人加深对科学本质的认识,科学素养得到有效地培养。化学史中的化学家与化学事件不是孤立于社会之外,而是作为科学发展的背景与社会生活息息相关。化学史的内容能为读者营造了一个轻松、生动、有趣,基于日常生活与社会文化的学习氛围。

第 1 章

物质结构基础

如果说我比别人看得更远些,那是因为我站在了巨人的肩上。

——牛顿

通常情况下,化学反应只是发生在原子核外的电子层中,而原子核并不发生变化(核反应除外)。因此,要研究化学反应的规律,掌握物质的性质以及物质性质和结构之间的关系,就必须研究原子结构以及原子与原子之间的结合方式等基础知识。

然而,由于原子等微观粒子过于微小,一般只能通过观察宏观实验现象,经过推理去认识它们,建立原子、分子的模型或学说。人们对原子、分子的认识要比对宏观物体的认识艰难得多。如果假定的模型或学说与新的实验事实不符或相矛盾甚至相违背,就必须修改,甚至摒弃,直至得到完善的结果。

1.1 核外电子的运动特性

19 世纪中叶,人们已经认识到光来自原子内部,可以利用光谱去探索原子的奥秘。

1.1.1 氢原子光谱

19 世纪,瑞典物理学家 Ångström A J(埃格斯特朗)最先从气体放电的光谱中确定了氢的可见光范围内的谱线并精确地测量了它们的波长(图 1-1)。1880 年,天文学家 Huggins W(胡金斯)和 Vogel H C(沃格尔)成功地拍摄了恒星的光谱,发现氢的光谱可以扩展到紫外区。氢原子发射谱线呈现阶梯形,一根接一根,这样明显的排列,究竟合乎什么规律?

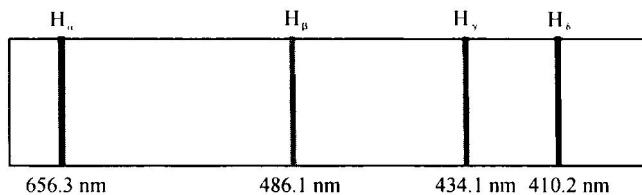


图 1-1 可见光区的氢原子线状光谱



Balmer J, 1825—1898

在氢光谱规律的研究上最先打开突破口是瑞士的中学数学教师 Balmer J J(巴尔末)。在巴塞尔大学兼任讲师期间,年近六旬的巴尔末受到物理学教授 Hagenbach E(哈根拜希)的鼓励,开始探寻氢原子光谱的规律。几经周折,1885 年他得到了用于表示氢原子谱线波长规律的公式:

$$\lambda = b \frac{m^2}{m^2 - n} \quad (1-1)$$

其中, $m=3,4,5,6,\dots, n=2, b=3.6456 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。用这个公式反推氢光谱的波长,与测量的结果相差不超过波长的 $1/40000$ 。

为纪念巴尔末,人们把这组位于可见光区的氢原子谱线命名为巴尔末线系。随后又发现了氢原子光谱的 Paschen lines(帕邢系)、Lyman lines(赖曼系)等线系,它们都符合比巴尔末公式更为普遍的 Rydberg formula(里德伯公式)。尽管如此,巴尔末公式还是对光谱学和近代原子物理学的发展产生了重要影响;光谱学逐渐形成了一门系统性很强的科学,这为进一步了解原子的特性准备了丰富的资料。

1.1.2 玻尔理论

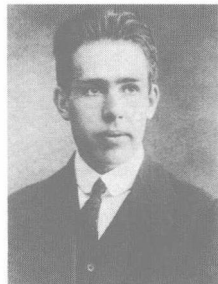
1900 年德国物理学家 Planck M(普朗克)在研究黑体辐射时,为解释辐射能量密度与辐射频率的关系,冲破经典力学的束缚,提出能量量子化的概念。他认为辐射物体其辐射能的放出或吸收不是连续的,而是一份一份地放出或吸收,每一份辐射能(能量子)遵循 $E=h\nu$ 。式中 E 为量子的能量, h 为普朗克常数($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν 为辐射物体中原子的振荡频率。

1905 年, Einstein A(爱因斯坦)引进光量子(光子)的概念,并给出了光子的能量、动量与辐射的频率和波长的关系,成功地解释了光电效应。之后,他又提出固体的振动能量也是量子化的,从而解释了低温下固体比热问题。

1913 年,丹麦物理学家 Bohr N(玻尔)在 Rutherford E(卢瑟福)有核原子模型的基础上,结合当时刚刚萌芽的普朗克量子论和爱因斯坦的光子学说,把量子论的基本观点应用于原子核外电子的运动,创立了玻尔理论,成功地解释了氢原子线状光谱的规律。

玻尔理论基本内容主要包含下列三点假设:

1. 稳定轨道 原子中的电子只能沿着某些特定的、以原子核为中心、半径和能量都确定的轨道运动,这些轨道的能量状态不随时间而改变,称为稳定轨道(或定态轨道)。每一个稳定轨道的角动量是量子化的,它等于 $h/2\pi$ 的整数倍,即:



Bohr N, 1885—1962

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

式中 m 为电子的质量, v 为电子的运动速度, r 为轨道半径, h 为普朗克常数 $6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, n 称为量子数, 其值可取 $1, 2, 3, \dots$ 正整数。

所谓量子化就是某一物理量的变化是不连续的, 其值的变化是以某一最小的单位或其整数倍做跳跃式增减, 那么该物理量就是量子化的。物理量变化的量子化是微观粒子区别于宏观物体的重要特征。例如, 一个电子所带电量 $q (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ 是最小的电荷量。一个带 1 C 负电荷的宏观物体, 每当给它加上一个电子, 它的电量变化是微乎其微的, 如此一个一个地加上去, 可认为电量变化是连续的。与此相似, 宏观物体的质量、能量等一切物理量的变化都可认为是连续的, 因此经典力学在处理实际问题时, 把这一点作为基本假设条件是合理的。但对于微观粒子, 如一个离子, 由于其本身所带电荷只有一个或几个 q , 则每增加或减少一个 q , 电量的变化都十分显著, 不能再视为连续变化, 而明显呈现出跳跃式变化的特征(即量子化)。

2. 原子能级 在一定轨道中运动的电子具有一定的能量, 处在稳定轨道中运动的电子, 既不吸收能量, 也不发射能量。电子只有从一个轨道跃迁到另一轨道时, 才有能量的吸收和放出。在离核越近的轨道中, 电子被原子核束缚越牢, 其能量越低; 在离核越远的轨道上, 其能量越高。电子运动时所处的能量状态, 称为能级。电子在确定的轨道上运动, 能量状态必然确定, 称为定态。在正常状态下, 电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上运动, 这时原子所处的状态称为基态, 其余的称为激发态。

3. 跃迁规律 电子从一个定态轨道跳到另一个定态轨道, 原子就会以量子的形式放出或吸收能量, 量子的能量等于两个定态轨道之间的能量差, 且与辐射的频率成正比。即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

由于轨道的能量是量子化的, 所以电子跃迁的辐射能量也是量子化的, 光子的频率也必然是量子化的。

1914 年 Franck J(弗兰克)和 Hertz G(赫兹)进行了著名的弗兰克—赫兹实验(用慢电子与稀薄气体的原子碰撞的方法, 测量原子的激发电位和电离电位), 简单而巧妙地直接证实了原子能级的存在, 清晰地揭示了原子能级图像, 有力地证明了玻尔的原子理论。两位科学家也

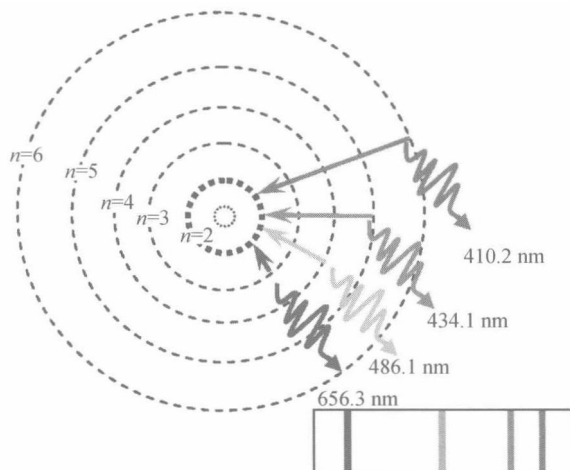


图 1-2 跃迁规律与氢原子光谱

因此荣获 1925 年诺贝尔物理学奖。

玻尔理论成功地解释了氢原子以及某些类氢离子(或称单电子离子如 He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} 等)的光谱,其成功之处在于引用了量子化的概念来解释光谱的不连续性,但玻尔理论不能说明多电子原子的光谱,也不能说明氢原子光谱的精细结构,而且对于原子为什么能够稳定存在也未能作出满意的解释。玻尔在领取 1922 年诺贝尔物理学奖时称“这一理论还是十分初步的,许多基本问题还有待解决”。玻尔理论所面临的困难必然存在,这是因为电子是微观粒子,不同于宏观物体,它的运动不遵守经典力学的规律。玻尔理论虽然引入了量子化的概念,但它没有完全摆脱经典力学的束缚,它的电子绕核运动有固定轨道的假设不符合微观粒子的运动特性。因此,玻尔理论必将被新的理论所替代。但玻尔作为原子结构理论的先驱者,他的功绩是不可磨灭的。玻尔理论的提出,给人们以启迪:从宏观物体到微观粒子,物质的性质发生了从量变到质变的飞跃,因此,要建立起适合于微观粒子的力学体系,就必须更全面地了解微观粒子的运动特性。

1.1.3 核外电子的运动特性

波粒二象性是微观粒子区别于宏观物体的另一个重要特征。

人们对微观粒子波粒二象性的认识,得益于对光的本质的认识。光具有波粒二象性,现在看来是个普通常识,但在科学史上却几经反复。直到 20 世纪初,物理学界才结束了近 200 年的争论,确认了光具有波粒二象性,即光由光子组成,在光与实物作用,如发生光的吸收、发射、光电效应时,粒性显著;而光在传播时,又主要表现出波性,可发生光的干涉、衍射等现象。

1. 物质波

在光的波粒二象性启发下,年轻的法国的物理学家 De Broglie(德布罗意)于 1924 年提出了一个大胆的假设:实物微粒除了具有粒子性外,还具有波的性质;质量为 m 、速度为 v 的实物粒子所具有的波长为:

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

式中 λ (粒子的波长)表现了微粒波动性的特征, p (粒子的动量, mv)表现了粒子性的特征,德布罗意通过普朗克常数(h)把它们联系在了一起。由此,可以计算出电子等微粒的波长。

1927 年,美国物理学家 Davisson C J(戴维逊)和 Germer L H(革末)用低速电子在 Ni 晶体上进行衍射实验,同年,Thomson J J(电子的发现者)的儿子 Thomson G P(汤姆生)用高速电子在金、铂等晶体上进行衍射实验,分别成功证明了物质波的存在,观察到了电子的波动性,结果戴维森和汤姆生因此共同获得了 1937 年的诺贝尔物理学奖。有趣的是 J J 汤姆生和



De Broglie, 1892—1987



Davisson, 1881—1958

Germer, 1896—1971



Thomson, 1892—1975