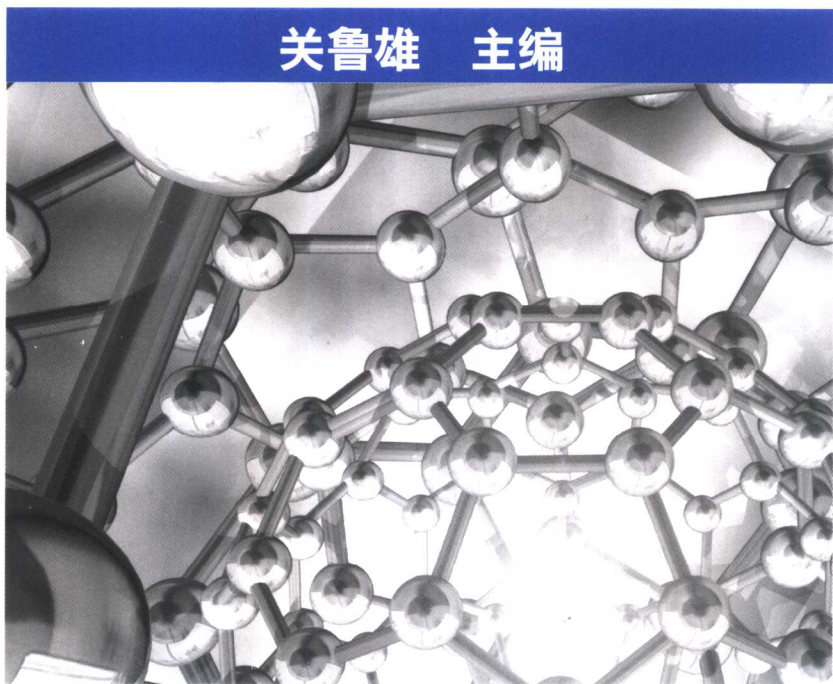


高 等 学 校 教 材

高等无机化学

关鲁雄 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

高等无机化学

关鲁雄 主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高等无机化学/关鲁雄主编. —北京: 化学工业出版社, 2004.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-5787-3

I. 高… II. 关… III. 无机化学-高等学校-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 062731 号

高等学校教材
高等无机化学

关鲁雄 主编

责任编辑: 赵玉清 宋林青

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21¼ 字数 525 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5787-3/G·1557

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着科学技术的日新月异,随着计算机技术、现代物理方法以及各种波谱技术的广泛应用,使无机化学的研究领域无论在深度上还是在广度上都发生了前所未有的深刻变化,令人耳目一新。各种新型的无机化合物层出不穷、种类繁多、性能优越。无机化学的研究范围不断扩大,打破了原有的界限而引申到其他化学领域。无机化学与有机化学、生物化学以及材料科学等学科所形成的交叉学科正迅速崛起,有机金属化学、原子簇化学、生物无机化学和无机材料化学已经成为无机化学中最为活跃的研究领域。无机化学这门古老的化学分支,重新进入了一个蓬勃发展的时期。

无机化学课程在现代工程技术人才培养中具有无可争议的重要性,在本科阶段已经系统地学习了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和结构化学等基础化学课程的学生,在进入硕士阶段后仍有必要在无机化学领域继续深造,许多高校将《高等无机化学》课程列为必修的硕士学位课程。本书正是根据教学的需要而编写的,体现了以下三大特点。

1. 强调知识的系统性 全书以无机化学基本理论的发展为主线,贯穿于无机化学新型化合物的介绍。突出原子的电子结构与化学键理论、分子对称性与化学反应能量对物质性质的影响规律,呈现给读者一个清晰的无机化学新领域。

2. 强调知识的连续性 传承无机化学的知识体系,强调高等无机化学课程是无机化学课程的提高与深化,注意到相关知识的前后衔接,克服因起点太高而出现知识脱节的缺陷,以适应不同起点的读者的要求。

3. 强调知识的实用性 各章的编写穿插必要的例题,并在书后配以相应的习题,便于读者理解基本原理、掌握基本方法、做到学以致用。

全书共分六章,内容分别简述如下。

第一章 原子的电子结构与元素周期系 通过原子的电子结构的影响因素,介绍周期表中元素性质的规律性以及对无机化合物性质的影响。

第二章 群论与分子的对称性 通过分子对称性和群论的基础知识,介绍无机化合物成键轨道、分子振动光谱和配合物电子光谱的判断方法。

第三章 无机化学热力学 着重介绍了无机物热稳定性和溶解性的热力学判据、晶格能的理论计算、玻恩-哈伯循环及有关计算、水合离子的热力学性质、电极电势的热力学性质。同时还介绍了化合物酸碱性的热力学性质、非水溶剂中的电极电势。

第四章 酸碱理论和非水溶液化学 通过酸碱理论,介绍水溶液体系、非水溶液体系以及熔盐体系的化学反应规律性。

第五章 新型无机化合物 通过化学键理论,以新型化学键为线索,介绍各类新型无机化合物的性质。

第六章 生物无机化学 通过配位键理论,介绍生命必须元素在生命体内的存在形式、结构和生理功能。

参加本书编写的(按章节顺序排名)为:关鲁雄(第一章)、丁敦煌(第二章)、陈阳国(第三章)、古映莹(第四章)、曾冬铭(第五章的第一、二、四节)、瞿龙(第五章的第三

节)、曾小玲(第六章),全书由关鲁雄统稿。黄可龙教授对全书的构思给予了很好的建议,谢达平教授对第六章内容进行了审阅,中南大学化学化工学院应用无机化学研究所对本书的编写提供了有力的支持,在此一并表示诚挚的谢意。

编者

2004年6月

内 容 提 要

本书内容包括：原子的电子结构与化学元素周期系、群论与分子的对称性、无机化学热力学、酸碱理论和非水溶液化学、新型无机化合物以及生物无机化学。本书的编写突出了无机化学的基本理论，强调了基本理论的应用能力，并注意到与基础无机化学内容的有机衔接。

本书可作为各工科化学专业硕士研究生课程教材、理科化学专业本科生选修课程教材以及高等学校的教师参考书。

目 录

第一章 原子的电子结构与元素周期系	1
第一节 原子结构的研究方法	1
一、原子的内部组成.....	1
二、原子核外电子的基本特征.....	3
三、原子核外电子运动状态的描述方法.....	6
第二节 原子的电子结构	14
一、单电子原子的结构.....	14
二、多电子原子的结构.....	15
第三节 原子结构参数的周期性	31
一、原子结构的周期性.....	31
二、原子半径的周期性.....	32
三、电离能的周期性.....	38
四、电子亲和能的周期性.....	41
五、电负性的周期性.....	42
习题.....	51
第二章 群论与分子的对称性	52
第一节 群的定义	52
一、群的定义.....	52
二、群的例子.....	53
第二节 对称操作群	54
一、对称元素与对称操作.....	54
二、对称操作群和群表.....	55
第三节 群的重要性质与定理	56
一、子群.....	56
二、陪集与 Lagrange 定理.....	56
三、群的同构与同态.....	57
四、群的直积.....	58
五、群的共轭元素与共轭类.....	58
第四节 分子点群及其确定方法	60
一、对称元素的组合关系.....	60
二、分子点群及其分类.....	61
三、分子点群的确定方法.....	64
第五节 群的表示理论	65
一、对称操作的坐标变换与矩阵表示.....	65

二、函数空间与函数的变换	68
三、等价表示与特征标	70
四、可约表示与不可约表示	71
五、不可约表示的性质	74
六、投影算符与可约空间的约化	78
七、表示的直积及其分解	79
第六节 群论与量子化学的关系	80
一、Hamilton 算符的不变性	80
二、态的分类	81
三、能级的分裂	81
四、零积分	82
五、光谱选律	83
六、久期方程和久期行列式的分解	84
第七节 多原子分子的分子轨道	86
一、水分子的分子轨道	86
二、苯分子的 π 分子轨道	88
第八节 杂化轨道的组成	90
第九节 配合物的电子光谱	91
一、中心离子在配位场中的能级分裂	91
二、光谱强度与选择定则	93
三、配合物的电子光谱	95
第十节 分子的振动光谱	97
一、分子的振动方式及其不可约表示	98
二、分子的振动光谱	99
习题	101
第三章 无机化学热力学	103
第一节 无机物的稳定性	103
一、热力学稳定性与动力学稳定性	103
二、埃灵罕姆图及其应用	105
三、无机反应中的耦合现象	108
第二节 离子化合物的热力学性质	109
一、晶格能	109
二、碱金属和碱土金属化合物的稳定性	115
三、复分解反应	118
四、配合物的稳定性	120
五、镧系元素的氧化态	120
第三节 键焓及共价化合物的热力学性质	123
一、键的离解能和键焓	124
二、共价化合物的热力学性质	126

第四节 化合物酸碱性的热力学性质	129
一、磷酸的逐级电离	129
二、氢卤酸酸强度的热力学性质	130
三、氧化物酸碱性的热力学判别	132
第五节 水合离子的热力学性质	133
一、水合离子的热力学性质	133
二、离子性盐类的溶解热力学	139
三、离子半径对盐类溶解度的影响	145
四、水合物的形成	148
第六节 电极电势的热力学	149
一、电极电势和吉布斯自由能变	149
二、溶剂的影响	151
三、元素氧化态图	154
习题	155
第四章 酸碱理论和非水溶液化学	157
第一节 酸碱理论	157
一、酸碱概念的发展	157
二、酸碱的溶剂理论	157
三、酸碱的质子理论	159
四、酸碱的电子理论	160
五、酸碱的氧化物-离子理论	161
第二节 酸碱的相对强度	162
一、质子酸碱的相对强度	162
二、Lewis 酸碱的相对强度	165
第三节 软硬酸碱	167
一、软硬酸碱的分类	167
二、软硬酸碱规则	169
三、酸碱的软硬度	171
第四节 非水溶液化学	173
一、溶剂的分类	174
二、溶剂的性质	176
三、几种重要的非水溶剂	177
四、非水溶剂的应用	182
习题	183
第五章 新型无机化合物	185
第一节 原子簇化学	185
一、非金属原子簇化学	185
二、金属原子簇化学	195

第二节 无机高分子化学	207
一、无机高分子化合物的基本概念	207
二、链状无机高分子化合物	208
三、层状无机高分子化合物	213
四、骨架型无机高分子化合物	220
第三节 有机金属化学化合物	228
一、概述	228
二、金属的不饱和烃配合物	229
三、金属的夹心结构化合物	233
四、金属的羰基化合物	237
第四节 无机固体材料化学	239
一、概述	239
二、无机固体材料的分类	240
三、无机材料的物理性质	242
四、晶体的结构和晶体结构的缺陷	248
五、非晶态物质	255
六、无机材料的化学合成方法	258
七、无机固体材料的性能和应用	259
习题	262
第六章 生物无机化学	264
第一节 生物体中的化学元素	264
一、生命必需元素	264
二、金属离子的生物功能	265
三、必需元素的体内平衡	267
四、污染元素与生物无机医疗	267
第二节 铁的生物无机化学	269
一、氧载体的结构与作用	269
二、人工合成氧载体	274
第三节 锌的生物无机化学	278
一、金属酶	278
二、碳酸酐酶	279
三、羧肽酶 A	281
第四节 电子传递和氧化还原反应	282
一、电子传递链	282
二、超氧化物歧化酶	286
第五节 离子载体与离子运送	288
一、生物膜的组成	288
二、膜蛋白和膜脂分布的不对称性	290
三、生物膜的结构模型	290

四、离子的穿膜运送·····	291
五、离子载体及其应用·····	293
第六节 化学模拟生物固氮·····	295
一、固氮酶·····	295
二、化学模拟生物固氮·····	297
第七节 生物无机化学的发展趋势·····	300
习题·····	301
附录·····	303
附录 I 有效核电荷 (1~36 号元素) ·····	303
附录 II 原子半径·····	304
附录 III 电离能·····	304
附录 IV 电子亲和能·····	307
附录 V 元素的电负性·····	307
附录 VI 基团的电负性·····	310
附录 VII 离子半径·····	312
附录 VIII 特征标表·····	312
参考文献·····	328

第一章 原子的电子结构与元素周期系

第一节 原子结构的研究方法

一、原子的内部组成

原子是化学变化的基本单元，了解原子的内部组成、结构和性能，是理解化学变化本质的前提条件。众所周知，原子由原子核与核外电子组成，原子核又由质子与中子组成。表 1-1 列出了原子组成微粒的名称、符号以及它们的基本物理量。

表 1-1 原子组成微粒的基本物理量

原子内部微粒的名称与符号		电 荷		质 量	
		Q / C	Q / au	m / kg	m / au
原子核	质子 (${}^1_1\text{P}$)	1.6021×10^{-19}	+ 1	1.7×10^{-27}	1836
	中子 (${}^1_1\text{n}$)	0	0	1.7×10^{-27}	1839
核外电子 (e^-)		1.6021×10^{-19}	- 1	9.1×10^{-31}	1

表中 au 表示相应物理量的原子单位，由于组成原子的各基本微粒的有关物理量的量值太小，故专门制定了相关的原子单位 (atomic unit, au)，其定义见表 1-2 所列。

表 1-2 原子单位 (au)

物 理 量	原 子 单 位 定 义
长度	$1\text{au} = a_0 = 5.29177 \times 10^{-11}\text{m}$ (Bohr 半径)
质量	$1\text{au} = m_e = 9.109382 \times 10^{-31}\text{kg}$ (电子静质量)
电荷	$1\text{au} = e = 1.6021764 \times 10^{-19}\text{C}$ (电子电荷)
能量	$1\text{au} = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 27.2114\text{eV}$ (两个电子相距 a_0 的势能)
角动量	$1\text{au} = h/2\pi = \hbar = 1.05457 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$
其他	$4\pi\epsilon_0 = 1$

根据原子的有关数据，可以得到如下几个重要概念。

1. 体积关系与质量关系

原子的半径约为 10^{-10}m ，原子核的半径仅为 $10^{-15} \sim 10^{-14}\text{m}$ ，原子核的体积 $V_{\text{核}}$ 和原子体积 $V_{\text{原子}}$ 之比为

$$V_{\text{核}}/V_{\text{原子}} = (10^{-15} \sim 10^{-14})^3 / (10^{-10})^3 = 1/10^{12 \sim 15} \quad (1-1)$$

原子核的体积只有原子体积的 $1/10^{12 \sim 15}$ ，而原子核的质量却占了原子质量的 99.9% 以上，所以原子核的密度高达 $1 \times 10^{13}\text{g}/\text{cm}^3$ (一般物质的密度只有 $1 \times 10^0\text{g}/\text{cm}^3$ 数量级)。根据爱因斯坦 (Einstein) 的质能联系方程可以算出，原子核内蕴藏着异常巨大的潜能。原子正是通过其巨大质量的核和核电荷对化学反应施加影响。因此，原子核的性质决定了原子的种类和性质。

2. 电荷关系

根据原子及其内部微粒的电荷关系, 英国人莫斯莱 (Moseley) 研究证明: 原子核内的质子数和核外的电子数都恰好等于原子序数, 即

$$\text{原子序数}(Z) = \text{核内质子数} = \text{核电荷数} = \text{核外电子数} \quad (1-2)$$

也就是说, 质子数相同的原子属于同种元素。但质子数相同的原子, 中子数不一定相同, 这意味着同种元素中可能含有不同的原子。

3. 元素与核素

将质子数相同的一类单核粒子统称为同一种元素, 用元素符号 E 表示。将质子数和中子数都相同的单核粒子称为同一种核素, 用核素符号 ${}^A_Z\text{E}$ 表示。式中左下标 Z 为质子数, 左上标 A 为核子数 (质子数与中子数之和), 因为它近似等于原子质量的数值, 故 A 又称为质量数。

4. 原子的质量

核素的一个中性原子处于基态的静止质量, 称为核素的原子质量, 符号为 m_a 。例如 ${}^{12}_6\text{C}$ 核素的原子质量为

$$m_a({}^{12}_6\text{C}) = 1.9927 \times 10^{-26} \text{kg} \quad (1-3)$$

定义 ${}^{12}_6\text{C}$ 核素中性原子基态时的静止质量的 1/12 为统一的原子质量常数, 符号为 m_u 。并以 m_u 的数目作为统一的原子质量单位, 符号为 u, 即

$$m_u = m_a({}^{12}_6\text{C})/12 = 1\text{u} = 1.9927 \times 10^{-26} \text{kg}/12 = 1.6605655 \times 10^{-27} \text{kg} \quad (1-4)$$

由于同种元素中含有不同的核素, 而不同核素的质量各异, 故用相对原子质量 $A_r(\text{E})$ (简称原子量) 表示元素原子的质量。其定义式为

$$A_r(\text{E}) = \sum x({}^A_Z\text{E}) m_a({}^A_Z\text{E}) / m_u \quad (1-5)$$

式中, $x({}^A_Z\text{E})$ 为对应核素的摩尔分数; $m_a({}^A_Z\text{E})$ 为对应核素的原子质量; m_u 为统一的原子质量常数, 因此相对原子质量是量纲为一的量。

例 [1-1]

已知 $m_a({}^{35}_{17}\text{Cl}) = 34.96885\text{u}$, $x({}^{35}_{17}\text{Cl}) = 0.7573$;

$m_a({}^{37}_{17}\text{Cl}) = 36.96590\text{u}$, $x({}^{37}_{17}\text{Cl}) = 0.2427$ 。

计算氯元素的相对原子质量 $A_r(\text{Cl})$ 。

解: $A_r(\text{Cl}) = (0.7573 \times 34.96885\text{u} + 0.2427 \times 36.96590\text{u}) / m_u = 35.453\text{u}/\text{u} = 35.453$

5. 同位素与同量素

将同一元素的不同核素互称为该元素的同位素, 同位素按其性质可分为稳定同位素 (如 ${}^{12}_6\text{C}$ 和 ${}^{13}_6\text{C}$ 是稳定同位素), 和放射性同位素两类 (如 ${}^{14}_6\text{C}$ 是放射性同位素)。所谓放射性同位素是指它们会自发地放出某种射线, 而自身变成其他元素的同位素。放射性同位素放出的射线通常有三种: α 射线、 β 射线和 γ 射线。 α 射线为氦核流 (${}^4_2\text{He}^{2+}$), 带 2 个单位正电荷, 质量数为 4, 它的穿透力较小。 β 射线为电子流 (${}^0_{-1}\text{e}$), 能穿透皮肤表层。 γ 射线是波长极短、穿透力很强的电磁波。这种由于放射现象从一种元素的原子自发变成另一种或几种元素的原子的过程称为原子的衰变。如



因为原子衰变释放的是原子能, 而化学反应所释放的是分子能, 所以物质进行原子衰变是等

量物质进行化学反应所释放能量的几百万倍。

将质量数相同而质子数不同（原子序数不同）的核素互称为异序同量素，简称为同量素，例如 $^{40}_{18}\text{Ar}$ 、 $^{40}_{19}\text{K}$ 、 $^{40}_{20}\text{Ca}$ 互为同量素。

二、原子核外电子的基本特征

虽然原子核的性质决定了原子的种类和性质，但是在化学反应中，原子核并不变化，而只有原子核外电子（特别是价电子）发生变化。所以在化学反应中我们更关心原子核外电子的运动状态及其变化情况。然而，原子的核外电子属于微观粒子，与宏观物体相比，电子的质量极微（仅为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ ），运动范围极小（原子半径仅为 10^{-10}m ）而运动速度极高（约 10^8m/s ），像电子这样的微观粒子并不服从已经为人们普遍接受的经典力学（牛顿力学）的基本原理，而具有自身的基本特征。

（一）微观粒子的量子化特征

1. 普朗克的量子假说

1900年普朗克（M. Planck）为了解释黑体辐射实验的实验曲线，首次提出了微观粒子的量子化特征的假说。所谓微观粒子的量子化特征是指：如果某一物理量的变化不是连续的，而是以某一最小单位做跳跃式的增减，这一物理量就是量子化的，其变化的最小单位就叫这一物理量的量子。具体描述为如下两点。

（1）在辐射（或吸收）过程中，谐振子的能量及其变化都是不连续的，只能是一群分立的量值，而且这些量值 E_n 只能是某一最小能量单元的整数倍，即

$$E_n = nE \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (n \text{ 为正整数}) \quad (1-8)$$

能量的这种不连续性，称（能量）量子化， E 称为（能）量子。

（2）谐振子辐射（或吸收）能量的方式，必须是一份一份地（即一个 E ，一个 E ）进行。普朗克根据推算后指出，最小能量单元应与谐振子的频率成正比，即

$$E = h\nu \quad (1-9)$$

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

普朗克的量子假说，否定了“一切自然过程都是连续的”的观点，成为“20世纪整个物理学研究的基础”（爱因斯坦）。

2. 玻尔理论

1913年，丹麦物理学家玻尔（Bohr）在卢瑟福原子结构的“行星式模型”基础上，引入了普朗克的量子化概念，比较满意地解释了氢原子光谱规律，玻尔理论的要点如下。

（1）氢原子核外电子不能沿任意轨道运动，只能在具有确定半径和能量的轨道上运动，轨道的半径为

$$r_n = a_0 n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (n \text{ 为正整数}) \quad (1-10)$$

式中， $a_0 = 53\text{pm} = 53 \times 10^{-12}\text{m}$ ，称为玻尔半径。

（2）轨道的能量是不连续的，只能取分立的能量值

$$E_n = -B/n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (n \text{ 为正整数}) \quad (1-11)$$

式中， $B = 13.6\text{eV} = 2.179 \times 10^{-18}\text{J}$ 。

（3）辐射能的大小，取决于跃迁前后两个轨道的能量差，因此电子的辐射能是不连续的 $E_{\text{辐射}} = \Delta E = E_{\text{高}} - E_{\text{低}} = B[(1/n_{\text{低}})^2 - (1/n_{\text{高}})^2]$ ($B = 13.6\text{eV} = 2.179 \times 10^{-18}\text{J}$) (1-12)

(4) 根据光量子的概念可知, 由于电子的辐射能不连续, 因此原子光谱的谱线的频率 (ν , s^{-1})、波长 (λ , m) 和波数 ($\bar{\nu}$, m^{-1}) 也是不连续的

$$E_{\text{光子}} = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1-13)$$

式中, h 为普朗克常数; c 为光速, $c = 299792458\text{m/s} \approx 3 \times 10^8\text{m/s}$ 。

例 [1-2] 根据波尔理论, 分别计算氢原子核外电子轨道 $n = 5$ 和 $n = 2$ 的轨道半径 (pm)、轨道能量 (J), 电子从 $n = 5$ 轨道跃迁到 $n = 2$ 轨道所产生辐射的能量 (J) 以及对应光谱的频率 (s^{-1})、波长 (nm) 和波数 (cm^{-1})。

解:

计算项目	计算公式	$n = 5$	$n = 2$
r/pm	$53\text{pm} \times n^2$	1325	212
E_n/J	$-2.179 \times 10^{-18}\text{J}/n^2$	-8.716×10^{-20}	-5.448×10^{-19}
$\Delta E/\text{J}$	$(E_5 - E_2)(\text{J})$	4.576×10^{-19}	
ν/s^{-1}	$(\Delta E/h)[\text{J}/(\text{J}\cdot\text{s})]$	6.906×10^{14}	
λ/m	$(c/\nu)(\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{s}^{-1})$	4.340×10^{-7}	
λ/nm	$1\text{m} = 1 \times 10^9\text{nm}$	434.0	
$\bar{\nu}/\text{m}^{-1}$	$(1/\lambda)(1/\text{m})$	2.304×10^6	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$1\text{m} = 100\text{cm}$	2.304×10^4	

玻尔理论能够解释许多由单电子运动决定的光谱实验事实, 且电子处于具有确定能量的定态轨道上的观点, 也得到了弗兰克-赫兹 (Franck-Hertz) 电子轰击原子实验的有力支持, 从而为在量子力学基础上发展起来的原子结构模型奠定了基础。

(二) 微观粒子的波粒二象性

1. 光子的波粒二象性

1905 年爱因斯坦 (A. Einstein) 为了解释光电效应的实验规律, 在普朗克量子假设的基础上, 提出了光子学说, 他将质能联系公式 [式 (1-14)] 和普朗克的量子化条件 [式 (1-15)] 式结合起来, 得出光子的波长 λ 和动量 p 的关系 [式 (1-16)]

$$E = mc^2 \quad (1-14)$$

$$E = h\nu \quad (1-15)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \quad (1-16)$$

这意味着可以将单色光看成是一粒一粒以光速 c 前进的粒子流, 这种粒子称光 (量) 子, 光既是一束电磁波, 也是一束由光子组成的粒子流, 光的这种性质被称为波粒二象性。

例 [1-3] 有波长 $\lambda = 10^{-7}\text{m}$ 的可见光, 计算其光子的 E 、 p 和 m 分别是多少。

解: $E = h\nu = hc/\lambda = 6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s} \times 3 \times 10^8(\text{m/s})/10^{-7}\text{m} \approx 2 \times 10^{-18}\text{J}$

$$p = h/\lambda = 6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}/10^{-7}\text{m} \approx 6.626 \times 10^{-27}(\text{kg}\cdot\text{m/s})$$

$$m = h\nu/c^2 = E/c^2 = 2 \times 10^{-18}\text{J}/(3 \times 10^8\text{m/s})^2 \approx 10^{-35}\text{kg}$$

光的波性特征显示在光的干涉和衍射实验中, 光的微粒性可在光电效应和 Compton (康普顿) 效应等实验中显现。

2. 微观粒子的波粒二象性

法国青年物理学家德布罗意 (L. de Broglie) 在光的波粒二象性的启示下, 于 1924 年大胆地提出假设: “波粒二象性不只是光才有的特性, 而是一切微观粒子共有的本性, 既然光是一种微粒又是一种波, 那么静止质量不为零的实物粒子也会有相似的二象性”。并且假设: 具有动量 p 和能量 E 的自由粒子 (势能等于 0) 的运动状态, 可以用波长 λ 和频率 ν 的平面波来描述, 两者之间的关系即是

$$\lambda = h / mv = h / p \quad (1-17)$$

$$\nu = E / h \quad (1-18)$$

这就是著名的德布罗意关系式, 这种波称德布罗意波, 也称物质波。式中 λ 、 ν 为是反映波动性的特征物理量, E 、 p 和 m 是反映粒子性的特征物理量, 现在这两个在经典力学中互相对立的概念在德布罗意关系式中通过普朗克常数 h 联系在一起。由此可计算不同质量和运动速度的实物粒子的波长。

例 [1-4] 一颗直径为 $2.8 \times 10^{-15} \text{m}$ 、质量为 10g 的子弹以每秒 1000m 的速度运行, 计算其物质波的波长, 并讨论其运动是否具有波动性。

解: 根据公式 $\lambda = h / mv$

$$\begin{aligned} &= 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} / [10^{-2} \text{kg} \times 10^3 (\text{m/s})] \\ &= 6.6 \times 10^{-35} \text{m} \end{aligned}$$

讨论: 运动的枪弹的物质波的波长 ($6.6 \times 10^{-35} \text{m}$) 远远小于其直径 (10^{-2}m), 所以枪弹的运动没有波动性。可见对宏观粒子的运动, 观察不到波动特征。

例 [1-5] 已知电子的直径为 $2.8 \times 10^{-15} \text{m}$, 质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$, 在 100V 电场加速, 根据其动能可求出电子的运动速率为 $5.93 \times 10^6 \text{m/s}$ 。计算其物质波的波长, 并讨论其运动是否具有波动性。

解: 根据公式 $\lambda = h / mv$

$$\begin{aligned} &= 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} / [9.11 \times 10^{-31} \text{kg} \times 5.93 \times 10^6 (\text{m/s})] \\ &= 1.23 \times 10^{-10} \text{m} \end{aligned}$$

讨论: 已知电子的直径为 $2.8 \times 10^{-15} \text{m}$, 远远小于其物质波的波长, 所以电子的运动具有显著的波动性。

电场中电子运动的波长数值和晶体中原子的大小为同一数量级。1927 年戴维逊 (C.J. Davisson) 和盖末尔 (L.H. Germer) 获得一种晶体的电子衍射图, 从实验上证实德布罗意的假设。电子一方面是具有一定静止质量的带负电的微粒, 另一方面是按波状铺展开的带负电的电子云, 其运动规律和波的运动规律一致, 电子具有波粒二象性, 说明不可能用经典物理的波和粒子的概念来理解它的行为。所谓微观粒子的波动性, 仅仅是指粒子的运动在某种条件下, 会产生干涉和衍射等波动现象, 但不意味着物理量在介质中的传播 (否则就是经典波), 所以德布罗意波是不可测量的; 所谓微观粒子的粒子性, 是指在与物质相互作用时, 能显示能量、质量和动量等粒子属性, 但它不存在沿一定轨道运动的观点 (否则是经典粒子)。所以波粒二象性, 对描述宏观物体运动规律的经典理论是不可想像的, 但对微观粒子却是不可避免的。

(三) 测不准原理

对于微观粒子, 由于它具有波粒二象性, 经典理论的描述方法不再适用。1927 年海森伯 (W. Heisenberg) 提出了测不准原理: “一个粒子的位置和动量不能同时准确地测定”。

该原理表明，微观粒子在客观上不可能同时具有确定的坐标 (x) 及动量 (p_x)，它们之间存在着一种互相依赖、互相制约的关系

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1-19)$$

或

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (1-20)$$

例 [1-6] 已知氢原子核外电子的质量分别为 $9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，如若把氢原子中电子的位置的不确定量定为 $\Delta x = 10^{-10} \text{m}$ ，计算其动量的不确定量 Δp 和运动速率的不确定量 Δv 各为多少并加以讨论。

解：由 $\Delta x \Delta p_x = h/4\pi$

得 $\Delta p_x = h/(4\pi \Delta x) = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} / (4 \times 3.14 \times 10^{-10} \text{m}) = 0.53 \times 10^{-24} \text{kg} \cdot \text{m/s}$

[运算中相关单位的量纲为：

$$\text{J} \cdot \text{s/m} = (\text{N} \cdot \text{m}) \cdot \text{s/m} = (\text{kg} \cdot \text{m/s}^2) \cdot \text{m} \cdot \text{s/m} = \text{kg} \cdot \text{m/s}]$$

$$\Delta p_x = m \Delta v$$

$$\Delta v = \Delta p_x / m = 0.53 \times 10^{-24} (\text{kg} \cdot \text{m/s}) / (9.11 \times 10^{-31} \text{kg}) = 5.8 \times 10^9 \text{m/s}$$

讨论：电子运动的速率的不确定量大于光速，这当然是不可容忍的！

必须强调这里所讨论的不确定性并不涉及所用的测量仪器的不完整性，它们是内在固有的不可测定性。玻尔 (N. Bohr) 理论认为氢原子中电子的位置和速度都可精确计算，说明他的模型违反了测不准原理。所以不能将玻尔提出的电子按确定轨道绕原子核运动的原子结构模型推广应用，描述核外电子的运动状态，只能用量子力学方法和概率的概念。

三、原子核外电子运动状态的描述方法

由于不确定关系的限制，对于像核外电子这样的微观粒子的运动，已经不能沿用牛顿力学原理进行描述，而只能使用量子力学的方法进行处理。奥地利物理学家薛定谔 (E. Schrödinger) 受到德布罗意物质波的启发，针对于氢原子中电子的运动规律，于 1926 年提出了能同时反映粒子性和波动性的微观粒子的运动方程，人们将其称为薛定谔方程，说明如下。

1. 薛定谔方程是一种假设

自然科学中的基本规律都不是由别的原理或公式推导出来的，而是根据大量的实践，经过归纳、抽象并以基本假设的形式提出来的。这些假设具有“公理”的性质，它们的正确性由这些定律导出的结果与事实完全一致而得到了证实。

在牛顿力学中，波动和实物物体运动是不能兼容的，用牛顿方程并不能推导出薛定谔方程。作为薛定谔方程基本依据的量子力学，是描述粒子运动规律的基本理论，它是在发现粒子波粒二象性的基础上，并在光的波动理论与量子理论启发下提出的一种假设或一种新的创造。几十年来由它得出的结论与预言同实验是完全一致的，证明了它的正确性。

2. 薛定谔方程的基本意义和基本形式

因为电子有波动特征，所以要用一个波动方程来描述它的运动，就像在经典力学中用来描述水波、弹簧或鼓（膜）的运动一样，薛定谔方程是用量子力学基本理论求解原子核外电子运动状态的数理方程。波动方程的解 $\Psi(r, \theta, \phi)$ 称为波函数，是表示核外电子运动状态（一定的能量状态）的函数式。在经典力学中波函数是一个振幅的函数，但是在量子力学中，按实物粒子波的本性和测不准原理的概率概念，波函数已不再是振幅的函数，而是粒