




普通高等教育“十三五”规划教材

大学化学

主 编 张志成
副主编 张 雯 李银环

 科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

大学化学

主 编 张志成

副主编 张 雯 李银环

编 委 (按姓氏笔画排序)

白艳红 李银环 张 雯 张志成

郑阿群 郭秀生 解云川

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等学校本科非化学、化工类理工科重要的公共化学基础课程教材。全书共分九章,包括原子结构、分子结构、宏观物质及其聚集状态、化学热力学基础、化学反应平衡、水溶液中的离子平衡、电化学基础、化学反应速率和表面现象与胶体。本书在编写过程当中,力求使学生掌握更宽的知识面,以适应学科的相互渗透和交叉融合,达到基础性,科学性,逻辑性与应用性各方面的统一。在内容呈现上深入浅出、循序渐进。注重化学的基本原理和化学与各学科的紧密联系。

本书可作为高等院校理工类本科生的基础化学教材,也可供工程技术人员等自学者学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学 / 张志成主编. —北京: 科学出版社, 2018.6

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-057945-4

I. ①大… II. ①张… III. ①化学—高等学校—教材 IV ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 131240 号

责任编辑: 王 超 李国红 / 责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

石家庄名伦印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张: 17 1/2

字数: 430 000

定价: 55.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

“大学化学”课程是电气、能动、电信、机械等非化学化工类本科生的一门必修基础课程，主要介绍化学的基本原理和基本技术。随着社会经济的不断发展和科学技术的不断进步，我国高等教育的改革和发展进入到一个新的历史阶段，教育体制、教学内容、教学方法的改革在更广泛、更深入地展开，给大学化学教学改革提出了新的更高的要求。一方面，要求学生在有限的学时内更加高效、深入地掌握相关的专业知识；另一方面，又要求学生有更宽广的知识面，以适应学科的相互渗透和交叉融合，培养创新思维及创新能力。为此，我们以现代教育思想为指导，针对工科专业本科生对化学基本知识、基本技能和基本方法的需求，编写了这本《大学化学》教材，内容包括原子结构、分子结构、宏观物质及其聚集状态、化学热力学基础、化学反应平衡、化学反应速率、水溶液中的平衡、电化学基础、表面现象与胶体等。力求让学生在较少的学时内对化学知识体系和化学的近代进展有一个较为全面的了解和认识。教材参考学时为 80，其中理论 48 学时，实验 32 学时。

本教材在编写过程中力求达到内容的基础性、科学性、逻辑性及应用性等各方面的统一，在系统介绍化学的基本原理、基本技能和基本方法的基础上，注重化学与各相关学科的紧密联系，着重讨论化学在这些学科中的应用。在内容的选择上，注重与中学化学的衔接，力求理论联系实际。在内容组织上，力求概念阐述准确严密，内容安排深入浅出、循序渐进，并注重各章内容的相互呼应，便于教师教学和学生自学。在使用本教材时，教师可根据学生的实际情况，在保证课程基本要求的前提下，对内容进行取舍，也可对相关知识的讲授顺序进行调整。教材中带“*”的内容为选学内容。

本教材由西安交通大学组织编写，其中绪论、第一章由张志成编写；第二章由张志成、李银环编写；第三章由李银环编写；第四章和第七章由张雯编写；第五章和第八章由解云川编写；第六章由白艳红编写；第九章由郭秀生编写；附录由郑阿群、高瑞霞、杜姣姣等整理。张志成对全书内容进行了审读和定稿。

本教材在编写过程中参考了国内外出版的一些教材和著作，从中得到许多启发和教益，在此一并向这些作者表示诚挚的感谢。

王明德教授认真审阅了本教材并提出了宝贵意见和建议，再次向他表示衷心的感谢。限于编者水平，教材中难免存在不足和疏漏之处，恳请读者不吝批评指正，深表感谢。

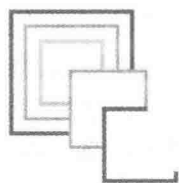
编 者

2018 年 1 月

目 录

绪论	1
第一章 原子结构	5
1.1 近代原子结构发展历程	6
1.2 现代原子结构模型	12
1.3 多电子原子轨道能级与周期性	21
思考题	32
习题	32
第二章 分子结构	34
2.1 离子键	34
2.2 共价键与分子构型	38
2.3 配位键与配位化合物	55
*2.4 金属键	58
思考题	61
习题	61
第三章 宏观物质及其聚集状态	63
3.1 分子间作用力与氢键	63
3.2 气体	68
3.3 液体	74
3.4 溶液	78
3.5 晶体与非晶体	85
思考题	95
习题	95
第四章 化学热力学基础	96
4.1 热力学的基本概念	96
4.2 热力学第一定律	99
4.3 焓与盖斯定律	102
4.4 热力学第二定律	115
4.5 吉布斯函数与化学反应自发性的判据	121
思考题	130
习题	131
第五章 化学反应平衡	133
5.1 化学平衡	133
5.2 标准平衡常数概述	135
5.3 非标态下反应的吉布斯函数变	137
5.4 标准平衡常数的应用	143
5.5 化学平衡的移动	147
思考题	151
习题	151

第六章 水溶液中的离子平衡	154
6.1 强电解质溶液理论	154
6.2 酸碱理论简介	157
6.3 单相离子平衡——弱酸、弱碱解离平衡	161
6.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡	174
6.5 配位平衡	181
6.6 氧化还原平衡	187
思考题	192
习题	192
第七章 电化学基础	194
7.1 电化学简介	194
7.2 原电池	195
7.3 电极电势	197
7.4 原电池热力学	201
7.5 电极电势的影响因素	204
7.6 电极电势的应用	207
*7.7 常用电池	211
7.8 电解与电化学技术	214
7.9 金属的腐蚀与防护	217
思考题	219
习题	220
第八章 化学反应速率	222
8.1 概述	222
8.2 浓度对化学反应速率的影响	224
8.3 温度对化学反应速率的影响	233
8.4 催化剂对化学反应速率的影响	234
*8.5 几种特殊的化学反应	240
思考题	241
习题	242
第九章 表面现象与胶体	245
9.1 表面张力和表面吉布斯函数	245
9.2 常见的一些界面现象	247
*9.3 溶液表面的吸附与表面活性物质	252
9.4 胶体	256
思考题	263
习题	263
参考资料	264
附录	265
附录 I 基本常数	265
附录 II 一些物质的标准热力学数据(298K)	265
附录 III 弱酸、弱碱在水中的解离常数(298K)	267
附录 IV 一些难溶化合物的溶度积(291~298K)	269
附录 V 金属配合物的稳定常数	270
附录 VI 标准电极电势表(298K, 水溶液中)	272



绪 论

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能、应用及物质之间相互转化规律、创造新物质的科学。世界由物质组成，化学则是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一。它是一门历史悠久而又富有活力的学科，它的成就是社会文明的重要标志。从开始用火的原始社会，到使用各种人造物质的现代社会，人类都在享用化学成果。人类的生活能够不断提高和改善，化学的贡献在其中起了重要的作用。2008年12月30日，第63届联合国大会通过决议，将2011年作为联合国“国际化学年”，主题是“我们的生活，我们的未来”，以纪念化学学科所取得的巨大成就及对人类文明做出的重要贡献。

一、化学的发展历程

从古至今，化学知识的形成和发展经历了漫长而曲折的道路。它伴随着人类社会进步的各个重要阶段，也是人类社会发展的必然结果。化学的发展主要经历以下几个时期。

1. 萌芽时期 在公元前1500年之前，人类在日常生活中学会了用黏土烧制陶器、从矿石中烧出金属，学会了从谷物酿造出酒、给丝麻等织物染色，这些都是在实践经验的启发下经过长期摸索而得出来的最原始的化学工艺。原始人类为了生存，在与自然界的抗争中，发现和学会了使用火。原始人类也由野蛮时代进入文明时代，同时也开启了用化学方法认识和改造自然界的篇章。这一时期，化学的萌芽由火的使用开始，但系统的化学知识尚未形成。

2. 炼丹术和医药化学时期 公元前1500年到公元1650年的3000多年，炼丹术士和炼金术士们，开始了最早的化学实验，并对各种炼丹术的实验结果进行记载和总结。虽然这一时期的炼丹术、炼金术被证明是极其荒唐的，但是，这些活动积累了许多物质间的化学变化规律，为化学的进一步发展准备了丰富的素材。而且，化学方法在医药和冶金方面得到了很大发展。在欧洲文艺复兴时期，一些有关化学的书籍开始出版，且第一次有了“化学”这个名词。现今，英语的chemistry即起源于alchemy(炼金术)一词。而chemist至今还保留着两个相关的含义：化学家和药剂师。

3. 燃素化学时期 从1650年到1775年，随着冶金工业和大量实验经验的积累，人们通过总结感性知识，认为可燃物能够燃烧是因为它含有燃素，燃烧的过程也就是可燃物中燃素释放的过程。在这一百多年间，化学家为解释各种现象，做了大量的实验，发现多种气体的存在，积累了更多关于物质转化的新知识。特别是燃素说认为化学反应是一种物质转移到另一种物质的过程，以及化学反应中物质守恒，这些观点奠定了近代化学思维的基础。这一时期，不仅从科学实践上，还从思想上为近代化学的发展做了充分准备，成为近代化学的孕育时期。

4. 定量化学时期 即近代化学时期。1775 年前后, 拉瓦锡用定量化学实验阐述了燃烧的氧化学说, 开创了定量化学时代。这一时期建立了包括氧化理论、质量守恒定律、定比定律、倍比定律和化合定律等不少基本定律, 并提出了与古代原子论有重要区别的原子学说, 发现了元素周期律, 发展了有机结构理论。不仅初步形成了无机化学的体系, 并与原子分子学说一起形成化学理论体系。尤其是 19 世纪下半叶, 热力学等物理学理论引入化学之后, 不仅澄清了化学平衡和反应速率的概念, 而且可以定量地判断化学反应中物质转化的方向和条件。相继建立了溶液理论、电离理论、电化学和化学动力学的理论基础。物理化学的诞生, 把化学从理论上提高到一个新的水平。这一切为现代化学的发展奠定了坚实的基础。

5. 科学相互渗透时期 即现代化学时期。进入 20 世纪后, 由于受到自然科学其他学科发展的影响, 并广泛地应用了当代科学的理论、技术和方法, 化学在认识物质的组成、结构、合成和测试等方面都有了长足的进展, 而且在理论方面取得了许多重要成果。在无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支学科的基础上产生了新的化学分支学科。近代物理的理论和技术、数学方法及计算机技术在化学中的应用, 对现代化学的发展起了很大的推动作用。19 世纪末, 电子、X 线和放射性的发现为化学在 20 世纪的重大进展创造了条件。尤其是量子论的发展使化学和物理学有了共同的语言, 解决了化学上许多悬而未决的问题, 也使得化学取得突破性进展。与此同时, 化学学科也由原来的四大化学衍生出更多新的学科分支。近年来, 一些新兴学科如化学生物学、分子科学与工程等正在快速崛起, 标志着人类对化学物质的操控更多向分子、原子尺度延伸。20 世纪以来, 化学发展的趋势可以归纳为: 由宏观向微观、由定性向定量、由稳定态向亚稳定态发展, 由经验逐渐上升到理论, 再用于指导设计和开拓创新的研究。一方面, 为生产和技术部门提供尽可能多的新物质、新材料; 另一方面, 在与其他自然科学相互渗透的进程中不断产生新学科, 如生物化学、高分子化学、配位化学、材料化学和金属有机化学等, 并向探索生命科学和宇宙起源的方向发展, 使蛋白质、酶的结构问题得到逐步的解决。

二、化学的作用

化学是自然科学三门核心基础学科之一, 即中心科学, 这是因为众多科学分支的发展都与化学密切相关。它促进了现代科学如生命科学、环境科学、材料科学、医学, 甚至机械工程、电气工程等的飞速发展。

化学学科往往被看作是承上启下的中心学科, 上可联系物理、数学、计算机与信息科学等研究对象简单、抽象的上游学科; 下可延伸解决诸如工程科学、生命科学、材料科学等研究对象具体、复杂的下游学科。尤其是进入 21 世纪以后, 学科交叉越来越厉害, 学科与学科之间的界限越来越模糊, 而在这诸多学科中化学扮演着一个非常重要的“移上游科学之花, 接下游科学之木”的作用, 这也使得其在这些学科的交叉中碰撞产生出更多的突破性成就。以化学生物学为例, 它是研究生命过程中化学基础的科学。通过用化学的理论和研究方法研究生命现象和生命过程, 通过探索干预和调整疾病发生发展的途径和机制, 为新药发现提供必不可少的理论依据。通过向这些领域的不断延伸和渗透, 必将为解决基因组工程、蛋白质工程中的问题及理解大脑的功能和记忆等人类自身的重大科学问题做出卓越贡献。

在推动其他学科发展的同时，化学学科本身也取得了长足的发展。化学家通过不断汲取数学、物理和其他学科的最新理论和方法，将其用于解决化学中多元复杂体系的研究，如非线性理论和混沌理论。为了解决在化学物质的制备和化学反应过程中产生的大量环境污染问题，近年来绿色化学取得了长足发展，立足于使用清洁、绿色的生产技术，以可回收利用的液体如水作为反应介质，根除对环境的污染。

化学在国民经济占据举足轻重的地位。在诸多工业部门中，基本化学工业和塑料、合成纤维、石油、橡胶、药剂、染料工业等均基于化学学科。化学工业是国民经济基础产业之一，在国民经济中是工业革命的助手，为工农业生产提供重要的原料保障，其质量、数量及价格上的相对稳定，对农业生产的稳定与发展至关重要。化学工业还肩负着为国防生产配套高技术材料的任务，并提供常规战略物资，与衣、食、住、行密切相关。为农业提供化肥、农药、塑料薄膜、饲料添加剂、生物促进剂等产品，反过来又以农副产品为原料，如淀粉、糖蜜、油脂、纤维素及天然香料、色素、生物药材等制造工农业所需要的化工产品，形成良性循环。化学工业还为化学药品的合成和提取提供新方法、新工艺、新原料，为人类健康和医疗事业提供物质基础，为冶金、建筑等工业提供新原料、冶炼工艺、生产新技术。

三、化学的未来

化学未来的发展趋势有四点：化学将向更广度、更深层次的方向延伸；新工具的不断创造和应用促进化学创新发展；绿色化学将引起化学化工生产方式的变革；化学在解决战略性、全局性、前瞻性重大问题当中将继续发挥更大的作用。

1. 化学向更广度、更深层次的方向延伸 对原子、分子的认识将更为深入，多层次分子研究更为系统，在创造新分子、新材料的基础上更加注重功能性。超分子是一个分子结构与宏观性能的关键纽带，是产生更高级结构的基础。如何设计超分子结构和材料，对复杂生命体系的理解和模拟及调控都是前沿的课题。这是化学向更深层次、更复杂拓展的延伸。在材料化学方面，要设计铸造分子；生命科学方面，要研究生命起源、调控机制、疾病发生机制和药物的作用机制；在脑科学和认知科学方面，要在生物分子的水平上认识结构。化学在这些研究方面都有十分重要的作用。

2. 新工具的不断创造和应用会促进化学创新发展 随着技术能力和仪器设备的不断进步，空前准确和灵敏的仪器不断被创造和应用，科学家不仅能在原子、分子甚至电子层次观察并研究微观世界的性质，而且能够对其物质结构和能量过程进行操控。同步辐射及各种实验方法和技术的改进，使同步辐射光源在化学研究领域发挥重要的作用，如真空紫外辐射光可以在量的水平上观察化学共振态、原位气固反应 X 线吸收精细结构谱实验新方法，各种应用促进了化学向更深层次的发展。

3. 绿色化学将引起化学化工生产方式的变革 绿色化学不仅是对现有过程的改进和新过程的研究，未来化学的研究将更加注重绿色产品设计的理念。考虑从原子经济学、计算化学、绿色化学的结合、合成方法学的角度上进行绿色化学的研究。如何通过发展新型的高稳定性高效催化剂，并且在制造的过程中对环境无害，使用的过程中可以回收再利用，使催化剂不污染环境这也是一个非常重要的方面。采用绿色的溶剂，如二氧化碳做溶剂，离子液体、聚乙二醇等使之更加清洁和可持续。把引起气候变暖的二氧化碳转化利用，通

过开发新的技术进行转化应用。将秸秆、树木、藻类转化为燃料，重要化学品核材料，木质素、纤维素为原料的新化学反应，黏土等天然无毒原料在材料科学中的应用，不仅是创造新一代的可持续发展的化学产品，如何变废为宝这是下一步发展的重要方面。

4. 化学在解决战略性、全局性、前瞻性重大问题当中将继续发挥更大的作用 社会的发展不断对化学发展提出新的需求，如能源危机要求我们如何像光合作用那样高效地利用太阳能。仿造树叶的光合作用来高效利用太阳能。环境保护方面如何控制降解驱除污染，资源利用方面必须做到合理高效地利用资源，最大限度地利用资源，材料方面绿色化及智能化，可再生循环利用。

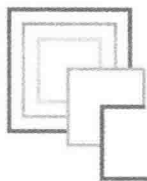
化学引导着发现与创造，是最具有创新性的一个学科，是唯一一个能够合成新的物质和稳定存在新物质的学科。化学是带来重大发明创造的学科，支撑了人类社会可持续发展，引领了科学与技术进步，化学将向更广度深度的方向延伸，必将促进能源、环境、材料、生命等战略领域的发展。化学的发展是无限的，人类的认知创造能力是无限的。

四、大学化学的培养目标

“大学化学”课程简明反映了化学学科的基本原理，以无机化学、物理化学内容为主，包括了一部分结构化学和分析化学的内容，是高等院校不可或缺的一门重要基础课，是研究型大学各专业学生科学文化素养教育的重要环节，在化学与能源、材料、生命、药学、食品、环境、航天、机械、化工等学科之间起到桥梁的作用。通过本课程的学习，使学生在中学化学的基础上，对物质本性及其变化规律有一个比较全面的认识，明确物质结构、组成、性能及它们之间相互作用的机制，在新物质制备合成中的指导作用，为后续专业课程的学习与研究打下坚实的化学基础。

实验是本课程的重要组成部分，是扩大和加深所学大学化学基本理论和基本知识，使学生掌握大学化学实验的基本技术、手段和研究方法，学会重要的大学化学实验技能和基本实验仪器的使用，培养学生操作、观察、记录、分析、归纳、撰写报告等方面多种能力，使其具备基本的科研素养，严谨的、实事求是的工作作风。

(张志成)



第一章 原子结构

学习要求

1. 理解原子结构的近代概念。
2. 掌握核外电子运动的特点。
3. 掌握原子核外电子的运动规律和排布原则。
4. 学会用量子数描述核外电子的运动状态。
5. 熟悉原子的电子构型与电离能、电子亲和能、原子半径、电负性、氧化数的变化的关系。

几千年来,人类对于所处的自然环境中各种物质组成的认知和探索从未停止过。古希腊的哲学家最早认为物质是由一种或者多种基本物质(或基本元素)组成的,有些是水,有些是气,也有人认为所有物质是由水、火、土和气等基本元素构成。

公元前 400 年左右,德谟克利特(Democritus)最早提出原子的概念。他提出如果把任何一种物质无限分割下去,一定会得到一个最小的微粒,且该微粒无法继续分割下去,那么这种物质(如铁)就是由这种无法再分割的微粒组成的,而这些微粒之间是“虚无”的空间,这种微粒被其称为原子(atom,希腊语 atomos,意为不可分割的)。他的这一观点被著名哲学家亚里士多德(Aristotle)坚决反对,他认为德谟克利特提出的原子之间的“虚无”是不可能存在的。受其影响,原子模型的发展被推迟了近两千年。

直到 17 世纪,英国著名科学家罗伯特·玻意耳(Robert Boyle)提出:“我说的元素是指某种原始的、简单的、一点也没有掺杂的简单物体。元素不能用任何其他物体造成,也不能彼此相互制造。不同元素是直接合成所谓完全混合物的成分,也是完全混合物最终分解成的要素。”他认为不同元素微粒的聚合体导致了性质的不同。这里的“简单物体”就是指原子。

19 世纪初,英国科学家约翰·道尔顿(John Dalton)在大量实验事实基础上提出原子学说,即物质是由不可再分的微小粒子——原子组成,单质由相同的原子组成,化合物由不同的原子组成,不同元素的原子质量和性质不同。该学说能够很好地解释科学家们总结出的几个化学反应中的定律:质量守恒定律[由著名法国化学家安托万·拉瓦锡(Antoine Lavoisier)提出]和定比定律。定比定律即每一种化合物,不论它是天然存在的,还是人工合成的,也不论它是用什么方法制备的,它的组成元素的质量都有一定的比例关系,这一规律称为定比定律[于 1799 年由普劳斯特(Joseph Louis Proust)提出,也可以说每一种化合物都有一定的组成,所以定比定律又称定组成定律]。同时道尔顿原子说还提出了倍比定律,即当甲、乙两种元素相互化合能生成几种不同的化合物时,则在这些化合物中,与一定量甲元素相化合的乙元素的质量必互成简单的整数比。

本章主要介绍人们对原子结构认识的几个重要发展阶段及相关理论要点、微观粒子的

运动规律、原子结构的量子化模型及量子数、多电子原子排布规律及元素性质的周期性变化等内容。

1.1 近代原子结构发展历程

1.1.1 道尔顿原子模型

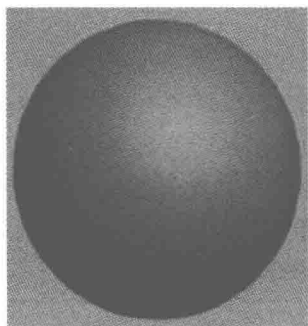


图 1-1 道尔顿的原子模型——实心球模型

1808 年,道尔顿提出了他的原子模型——实心球模型(图 1-1),同时也揭开了一个化学哲学新体系的序幕。理论要点包括以下几点。

1. 所有物质都是由原子构成的,原子是一种元素不可再分割的微粒,是不可创造也不可毁灭的(蕴含了德谟克利特的“基本的,不可分割”思想及拉瓦锡的质量守恒定律)。

2. 一种元素的原子不能被转化为另外一种元素的原子,在化学反应中,起始物质中的原子可以结合成为不同的物质(否定了之前炼金术士所谓的原子可以相互转化的概念,如将铅转化为金)。

3. 一种元素的原子具有确定的质量及其他性质,且不同于其他元素的原子(包含了道尔顿的主要创新点:所有元素的原子具有特定的质量和性质)。

4. 化学反应得到的化合物是不同元素的原子以特定比例组合而成的产物(延续了定比定律的观点)。

道尔顿的原子模型是在充分考虑了当时已知的各个理论和大量实验事实基础上总结出来的,它对于用原子概念去理解参与反应的元素的质量、组成改变起到了非常关键的作用,使人们对物质组成的认识深入了一大步,为后续的实验研究奠定了理论基础。受限于当时的条件,该模型也有很多问题无法解释。例如,为什么原子在化学反应中以特定的比例进行化合而形成化合物?尤其是该模型对后来发现的越来越多的实验事实无法解释。但是,道尔顿的原子学说开创了人类通过科学事实揭示物质微观结构的先河,其影响如此深远,以致该学说统治科学界近一个世纪。直到 19 世纪末 X 线、电子、原子放射性等被发现之后,人们才认识到原子不是物质组成的最后质点,是可以再分的,而且原子内部还蕴含着非常丰富多彩的结构信息。

1.1.2 汤姆逊原子模型

1. 阴极射线的发现 在 19 世纪的时候,研究者们已经知道物质和电荷之间存在着某种联系,但是一直不清楚电到底是由什么构成的。科学家们在将高电压加载在一个两端是金属电极密封的近乎真空的玻璃管上时,得到了直的电流“射线”,由于这种电流“射线”是由阴极发出的,也称为阴极射线(图 1-2)。当将该阴极射线置于磁场和电场中时,原本直线传播的阴极射线会向正电场方向发生偏转,说明其带有电荷且为负电荷。后续研究发现,无论是什么金属电极都会产生的这种射线,是由从阴极发出的带负电的微粒与玻璃管中残

存的微量空气碰撞产生的，构成这种射线的粒子被称为电子。

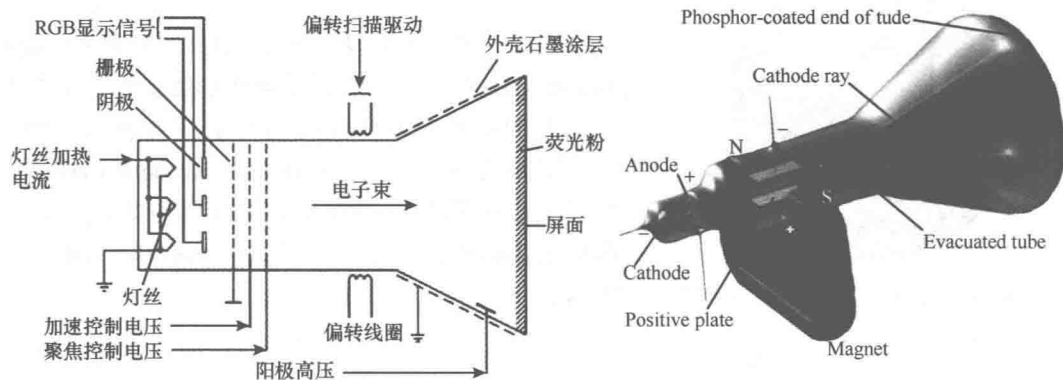


图 1-2 阴极射线的产生

实验现象及相应结论如表 1-1 所示。

表 1-1 阴极射线实验现象及结论

实验现象	结论
在磁场中射线弯曲	射线由带电粒子组成
在电场中射线向阳极弯曲	射线由带负电的粒子组成
任何阴极射线都是一致的	微粒存在于任何物质中

2. 电子的发现 1897 年，英国物理学家汤姆逊(Joseph John Thomson)采用磁场和电场相结合的方式测定了阴极射线粒子的质荷比(m/z)，通过与其他粒子的质荷比进行比较，他得到了一个令自己都难以置信的结论：阴极射线粒子的质量比已知最小的氢原子的质量还小。这个结论意味着原子是可以再分的，这彻底颠覆了道尔顿原子模型。他的结论在当时很难被接受，甚至有人嘲笑他是在开玩笑。

1909 年，美国物理学家密立根(Robert Millikan)采用著名的油滴实验测定了电子所带的电量，他通过测定大量的微小油滴的带电量以后，得出不同大小的油滴吸收了不同数量的电子因而带有整数倍的电子电量的结论，并计算出一个电子的电量为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。进而，将此电量带入汤姆逊得出的质荷比公式就可以计算出单个电子的质量。计算结果表明电子的质量约为氢原子质量的 $1/1830$ 。

3. 汤姆逊原子模型的建立 电子的发现使得人们不得不重新审视原子的结构和组成问题。首先，电子显然是来自于原子的，它是原子的一个组成部分；其次，与原子相比电子质量非常小，且带有负电荷。问题是，原子的其他组成部分是什么？显然，其他的组成部分应该带有正电荷，而且正电荷和负电荷所带的总电量应相同，因为整个原子是电中性的；同时，原子中除电子以外剩余的部分占有绝大部分的质量。基于此，汤姆逊在道尔顿实心球原子模型的基础上提出了一个新的原子模型。原子是由带有负电荷的电子和带有正电荷的连续物质组成，电子镶嵌在这些占有主要质量的连续物质上，看起来像一个“枣糕”或者“葡萄干布丁”，因此，人们也把汤姆逊原子模型称为“枣糕”模型或者“葡萄干”模型(图 1-3)。

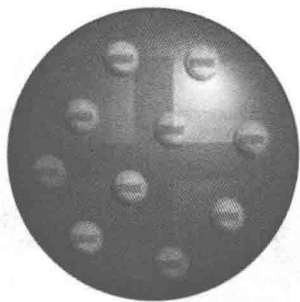


图 1-3 汤姆逊原子模型——“枣糕”或者“葡萄干”模型

1.1.3 卢瑟福原子模型

在 20 世纪初,法国科学家们[居里夫人(Maria Sklodowska-Curie)等]发现了原子的辐射现象,即有些元素的原子中能够发射出粒子或者射线。1910 年,新西兰科学家卢瑟福(Ernest Rutherford)利用 α 粒子轰击金箔时,发现了新的实验现象,而这些现象用汤姆逊的“枣糕”模型无法解释,如图 1-4 所示。

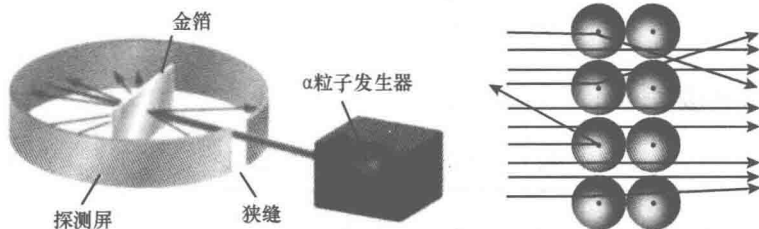


图 1-4 α 粒子散射实验

在该实验中,卢瑟福用 α 粒子去轰击一层非常薄(~ 10 nm)的金箔,其所使用的放射源为溴化镭。通过在一定位置放置 Geiger 计数器[德国学生盖革(Hans Geiger)发明],可以检测 α 粒子的数量。1910 年马斯登加入到卢瑟福课题组后,与盖革一起不仅观察到了散射的 α 粒子,还观察到了被金箔反射回来的 α 粒子。“这就像你对着卷烟纸射出一颗 15 英寸的炮弹时,却被反射回来的炮弹击中一样地不可思议。”经过反复实验和计算,卢瑟福最终在 1911 年发表了其著名的研究论文——物质对 α 粒子和 β 粒子的散射及原理结构,该论文提出了含核原子模型,即行星模型(图 1-5)。该模型对大角度 α 粒子的散射给出了圆满的解释。他提出,原子中绝大部分空间是被带有负电的电子占据的,但是在中心的微小区域里有一个原子核,它包含了所有的正电荷及几乎整个原子的质量,并且把构成原子核的粒子称为质子。虽然该模型可以解释物质的带电属性,但是不能解释所有原子的质量,直到 1932 年查德威克(James Chadwick)发现原子核中还有另外一种不带电的粒子(中子)后,这个问题才被解决,即原子的质量主要由带正电荷的质子和不带电荷的中子共同决定。

1.1.4 玻尔原子模型

卢瑟福的含核原子模型还有一个重要矛盾无法解释,如果带负电的电子和带正电的原子核互相吸引,电子的动能必须能够平衡两者之间的强静电吸引力导致的势能。按照经典物理理论,电子在绕核做曲线运动时必然要对外产生持续辐射并损失能量,这样就会出现电子的运动半径越来越小并最终泯灭在原子核上的现象,计算表明这种泯灭所需要的时间非

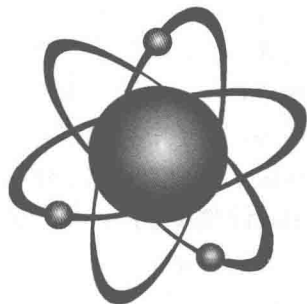


图 1-5 卢瑟福的含核模型——行星模型

常短(约 10^{-9})。显然,这与客观事实(物质的稳定性)不相符。

与此同时,在 20 世纪初,困扰物理学界的关于物质和光的本质的三大难题(黑体辐射、光电子效应及不连续原子光谱)也需要一个全新的解释。

1. 黑体辐射及能量的量子化 当一种固体物质被加热到一定温度时,会发出不同强度和颜色的可见光,这种物体在受热时发出不同强度和不同波长光的现象称为**黑体辐射**,也就是说光是由一个热的黑体发出的。该现象无法用经典电磁理论解释。1900 年,德国物理学家普朗克(Max Planck)提出了一个大胆的假设,使人们对能量的本质有了一个全新的认识。他认为:能量像物质微粒一样是不连续的,能量包含着大量微小分立的能量单位,称为量子。物质只能辐射(或者吸收)相当于量子整数倍的能量,每个量子的能量与相应电磁波的频率成正比,可由式(1-1)表述。

$$E = nh\nu \quad (1-1)$$

式中, E 是辐射的总能量, n 是正整数, $h\nu$ 是一份辐射能。 h 是比例系数,即大家现在熟知的普朗克常数($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$), ν 是辐射的频率,是由黑体中某一组原子振动而发出的。

进一步研究表明,热物体的辐射实际上来自于物体中的原子,具有相同振动频率的原子发射出的振动能量是能量量子的整数倍。也就是说,原子的能量是量子化的,是不连续的。一个原子的能量状态的变化就是通过辐射或者吸收一个或者多个量子来实现的,所以释放出的能量就是原子在不同能级之间改变引起的:

$$\Delta E = E_{\text{发射或吸收谱线}} = \Delta nh\nu \quad (1-2)$$

当 $\Delta n=1$ 时,此时相邻能级之间的能量差最小,其辐射能量为

$$\Delta E = h\nu \quad (1-3)$$

普朗克关于黑体辐射的研究具有划时代的意义,使得人们首次摆脱了经典物理的束缚。能量量子化的概念开启了人类认识微观世界的大门,堪称牛顿万有引力定律之后人类最伟大的发现。在此基础上建立的量子论在过去的一个世纪中取得了巨大进步,已经被科学家们广为接受,并成为自然科学的重要理论基础。

2. 光电子效应及光的粒子属性 虽然已知能量是量子化的,但普朗克及其他物理学家仍然致力于描述黑体辐射的能量是如何同波一样传播的。同时,波动模型很难解释一个现象——**光电子效应**(当一束具有足够高频率的单色光打到金属表面时,会有电子逸出的现象)。虽然这可以理解为光将能量传递给了金属表面的电子,但用波动理论很难解释光电子效应的两个特征,即最低极限频率和没有时间滞后。

为此,爱因斯坦提出了**光的量子化概念**,即光本身是由很多包含有电磁能量的“包”组成的,后来被称为“光子”,并建立了光子学说。他认为:一束光是由具有粒子特征的光子所组成,每个光子的能量与光的频率成正比,即 $E_{\text{光子}} = h\nu$ 。一定频率光波的能量就集中在光子上。光电效应中,这些光子与金属表面的电子碰撞进行能量传递,电子吸收光子的能量($h\nu$)后,除克服金属对它的束缚所需要的最小能量($h\nu_0$, 又称逸出功 ω)外,剩余部分转化为光电子的动能(E_k)。那么,

$$h\nu = \omega + E_k = h\nu_0 + 1/2mv^2$$

因此,只有当光子的能量大于 $h\nu_0$ 时,即光的频率大于 ν_0 才能产生光电子,解释了最低极限频率问题。光子的能量越大,产生光电子的动能越大。电子能否逸出金属及逸出的光电子动能的大小,仅依赖于光的频率,与光的强度无关。这些特征只能通过光的量子化

属性才能很好地理解。

爱因斯坦的光子理论对于光电子效应的极限频率值和不存在时间滞后两个现象给予了非常合理的解释。普朗克的量子理论和爱因斯坦的光子理论赋予能量以物质的特性：固定的质量和不连续的粒子。这些特征后续被证明对于解释物质和能量在原子级别的相互作用是非常必要的。这也导致了后续科学家们对于光本质认识的革命性颠覆——光具有波粒二象性。

3. 不连续原子光谱与氢原子光谱 直到 19 世纪末，物理学家仍无法解释关于物质和能量的一个现象，即一种元素被气化过程中发出的光谱的不连续性。如图 1-6 所示，气态氢原子被激发后通过一个狭缝然后被棱镜分裂后形成了不连续光谱。实际上，形成的是线状光谱，即一系列颜色独立的光线。而这些谱线的波长是和它们的元素特征息息相关的。光谱学家研究了这些原子光谱，并给出了一个光谱波长的经验公式[里德伯(Janne Rydberg)公式]：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-4)$$

式中， λ 是波长， n 是正整数， R 是里德堡常数，为 $1.096\ 776 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。

里德堡公式虽然能够很好地计算各种原子光谱，但是只是基于实验数据的经验公式，无法从理论上给出解释。尤其是，用卢瑟福的原子模型更是难以解释，因为按照当时经典力学的理论，原子核外电子绕核做圆周运动时，其能量会因向外连续辐射而降低，产生的发射光谱应该是连续的，显然这与实验事实严重不符。

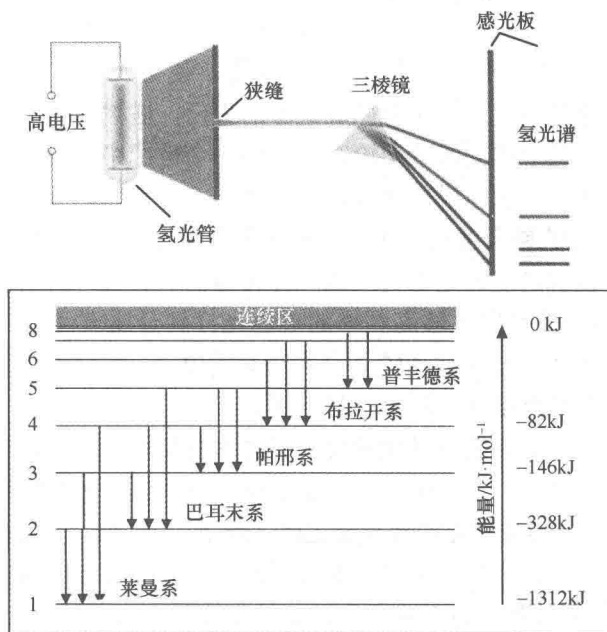


图 1-6 氢原子发射光谱

4. 玻尔原子轨道模型 为了解释氢原子光谱，1912 年，在卢瑟福实验室工作的丹麦物理学家玻尔(Niels Bohr)，在卢瑟福核模型的基础上引入了普朗克和爱因斯坦的能量量子化概念，提出了玻尔原子模型——分层模型(图 1-7)，用于解释这些线状光谱。他认为原

子中的电子处在一系列分立的稳态上,随后英国物理学家埃万斯(Evans)在实验室中观察到了 He^+ 的光谱,证实了玻尔的判断是完全正确的。和玻尔提出玻尔模型几乎同一时期,英国物理学家亨利莫斯莱(Henry Gwyn Jeffreys Moseley)测定了多种元素的 X 线标识谱线,发现它们具有一致的规律性,并得到了经验公式——莫斯莱公式。后来当莫斯莱看到玻尔的论文时,他立刻发现这个经验公式可以由玻尔模型导出,这也为玻尔模型提供了有力的实验证据。

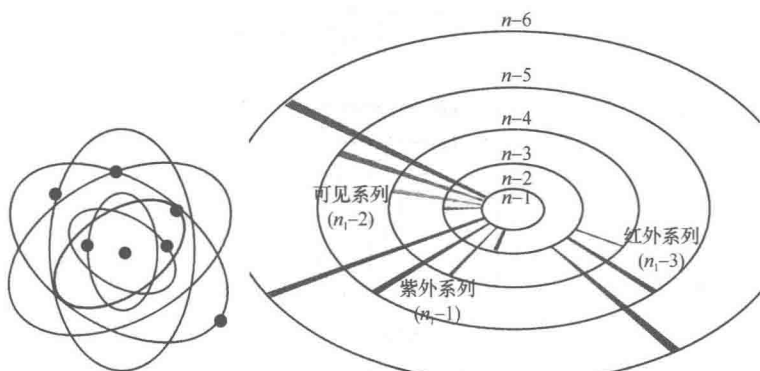


图 1-7 玻尔原子模型——分层模型

玻尔原子模型理论要点如下所示。

(1) 氢原子只含有一定量允许的固定轨道(称为定态),不同轨道的能量不同,电子只能在若干固定轨道上绕核运动。

(2) 电子在这些定态时对外不辐射能量。

(3) 电子在定态间转化时是通过吸收或者辐射一定能量的光子实现的,光子的能量刚好等于两个定态的能量差。

玻尔模型中的量子数 $n(1,2,3,\dots)$ 与原子轨道的半径即能量有关。 n 值越小,半径越小,能量越低。当 $n=1$ 时,其能量最低,称为基态。当电子吸收能量从基态跃迁至其他较高能量的轨道(称为激发态)时,原子就处于激发态。

该模型突破了经典物理学中物理量只能连续变化的禁区,指出了原子中能量的不连续性,根据该理论可以计算出氢原子的轨道半径 r :

$$r = n^2 \cdot \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-5)$$

其中, $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$ 为常数。将电子质量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$, 电子电荷 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$, 真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ 及普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 代入式(1-5)中可得, $a_0 = 52.9 \text{pm}$, 称为玻尔半径。根据式(1-5)可以求得氢原子处于不同定态时的半径。

同时,根据玻尔理论,还可以计算出电子处于不同定态时的能量 E :

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

将有关常数代入后得到