

高等师范综合理科系列教材

自然科学基础

(无机化学卷)



7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
[223]	[225]	[227]	[229]	[231]	[233]	[235]	[237]	[239]	[241]	[243]	[245]
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 5d ⁰ 6s ²	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²
138.9	140.1	140.9	144.2	145.0	150.4	151.9	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	A	A	A	A	A	A
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
5d ¹ 6s ²	5f ¹ 6d ¹ 7s ²	5f ² 6d ⁰ 7s ²	5f ³ 6d ⁰ 7s ²	5f ⁴ 6d ⁰ 7s ²	5f ⁵ 6d ⁰ 7s ²	5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²
227.0	232.0	231.0	238.0	237.0	244.0	247.0	250.0	252.0	257.0	262.0	267.0

王丽敏 苏连江 编著

哈尔滨地图出版社

自然科学基础

ZIRAN KEXUE JICHU

(无机化学卷)

王丽敏 苏连江 编著

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目 (CIP) 数据

自然科学基础·无机化学卷/王丽数, 苏连江编著.
哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2004.11
ISBN 7-80529-914-5

I. 自... II. ①王...②苏... III. ①自然科学—高等学校—教材 ②无机化学—高等学校—教材 IV. N43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 117091 号

哈尔滨地图出版社出版、发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮编: 150086)

大庆油田勘探开发研究院科技彩印厂印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 27.125 字数: 610 千字

2004 年 11 月第 1 版 2004 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1~100 定价: 30.00 元

前 言

2001年6月，国家教委召开了基础教学内容和教材体系的改革会议，会议通过了基础教育实行理科综合—科学和文科综合—社会新的教学内容和教材体系。本次改革的宗旨是要传授给学生学习和研究自然科学和社会科学的方法。为此，为了适应基础教育的发展和课程改革的需要，我们成立了综合理科专业，编者遵循编合理科办学宗旨，尽量注意与中学教材的衔接，努力使内容具有系统性、综合性、实用性、先进性。由于篇幅有限，在“注重基础”、“面广面精”的前提下，尽量引导学生学习自然科学的研究过程和方法。全书分为三篇共十一章：第一篇是化学原理基础，第二篇是水溶液平衡，第三篇是元素化学。其中第一、第二、第三、第十一章由苏连江综写，其余章节由王丽教编写，全书由王丽敏统稿。本书已经在大庆师范学院2001级、2002级、2003级、2004级试用了4个循环，取得了比较好的效果。但由于这是一个综合的纯新的体系，加之编者水平有限，定有疏漏和不当之处，肯请多提宝贵意见，以便在修订和再版时得以更正。

编 者

2004年10月

目 录

第一篇 化学原理基础

第一章 原子结构和元素周期表

1.1 人类认识原子结构的简单历史.....(1)	
1.2 核外电子运动状态.....(6)	
1.2.1 核外电子运动的量子化特性——氢原子光谱和玻尔理论.....(6)	
1.2.2 核外电子运动的波粒二象性.....(9)	
1.2.3 核外电子运动状态的描述.....(11)	
1.2.4 电子运动状态特点小结.....(21)	
1.3 原子核外电子排布和元素周期表.....(22)	
1.3.1 多电子原子的能级.....(22)	
1.3.2 核外电子排布.....(26)	
1.3.3 原子结构与元素周期系的关系.....(28)	
1.3.4 元素周期表中族序数的新标法.....(35)	
1.4 元素的电离势、电负性和原子结构.....(35)	
1.4.1 电离势.....(35)	
1.4.2 电子亲和势.....(41)	
1.4.3 电负性.....(41)	
习 题.....(44)	

第二章 化学键与分子结构

2.1 化学键参数和分子的性质.....(47)	
2.1.1 键参数.....(47)	
2.1.2 分子的性质.....(50)	
2.2 离子键.....(52)	
2.2.1 离子型化合物生成过程的能量变化.....(52)	
2.2.2 离子键的本质.....(55)	
2.2.3 单键的离子性百分数.....(55)	
2.3 共价键.....(56)	

2.3.1 现代价键理论.....(57)	
2.3.2 杂化.....(60)	
2.3.3 价层电子对互斥理论(VSEPR 理论)简介.....(65)	
2.3.4 现代价键理论的优缺点.....(68)	
2.4 分子轨道理论简介.....(68)	
2.4.1 分子轨道的含义.....(69)	
2.4.2 分子轨道的形成.....(69)	
2.4.3 分子轨道中电子的排布.....(72)	
2.4.4 键级.....(73)	
2.5 金属键和键型过渡.....(74)	
2.5.1 金属键.....(74)	
2.5.2 键型过渡.....(76)	
2.6 分子间作用力和氢键.....(76)	
2.6.1 分子间作用力.....(77)	
2.6.2 氢键.....(78)	
习 题.....(80)	

第三章 晶体结构

3.1 晶体的特征.....(83)	
3.1.1 晶体的特征.....(84)	
3.1.2 晶体的类型.....(85)	
3.2 离子半径.....(86)	
3.3 离子晶体.....(87)	
3.3.1 离子晶体的特性.....(87)	
3.3.2 离子晶体的空间结构类型.....(87)	
3.3.3 离子晶体物质的化学式.....(92)	
3.4 原子晶体.....(92)	
3.5 分子晶体.....(93)	
3.6 金属晶体.....(94)	
3.6.1 金属晶体的特性.....(94)	

3.6.2 金属晶体的紧密堆积	(94)	5.2 反应速率理论	(133)
*3.7 层型晶体	(96)	5.2.1 碰撞理论	(133)
3.8 晶体的缺陷	(96)	5.2.2 过渡态理论	(134)
3.9 原子半径	(98)	5.2.3 活化能与反应热的关系	(135)
3.10 离子极化	(99)	5.3 影响化学反应速率的因素	(136)
3.10.1 离子的极化作用和变形性	(99)	5.3.1 浓度对反应速率的影响	(136)
*3.10.2 离子的极化率	(100)	5.3.2 温度对反应速率的影响	(138)
3.10.3 离子极化对化学键型的影响	(101)	5.3.3 催化剂对反应速率的影响	(140)
3.10.4 离子极化对化合物性质的影响	(102)	5.4 化学平衡	(143)
3.11 同质多晶现象和类质同晶现象	(103)	5.4.1 可逆反应和化学平衡	(143)
习 题	(104)	5.4.2 平衡常数	(144)
第四章 化学热力学基础		5.4.3 多重平衡规则	(155)
4.1 几个基本概念	(108)	5.5 化学平衡的移动	(156)
4.1.1 系统与环境	(109)	5.5.1 浓度对化学平衡的影响	(157)
4.1.2 状态与状态函数	(109)	5.5.2 压力对化学平衡的影响	(158)
4.1.3 过程和途径	(110)	5.5.3 温度对化学平衡的影响	(160)
4.1.4 热和功	(111)	习 题	(162)
4.2 热力学第一定律	(111)	第二篇 水溶液平衡	
4.3 化学反应的热效应	(112)	第六章 电离平衡	
4.3.1 等容反应热和等压反应热	(112)	6.1 弱电解质的电离平衡和强电解质溶液	(165)
4.3.2 反应进度	(113)	6.1.1 弱电解质的电离平衡	(165)
4.3.3 热化学方程式	(114)	6.1.2 同离子效应和盐效应	(167)
4.3.4 盖斯定律	(116)	6.1.3 多元弱酸的电离平衡	(169)
4.3.5 几种热效应	(117)	6.1.4 强电解质溶液	(171)
4.4 化学反应的方向	(119)	6.2 溶液的酸碱性	(172)
4.4.1 自发过程	(119)	6.2.1 水的电离和 pH 标度	(172)
4.4.2 焓的初步概念	(121)	6.2.2 盐类水溶液的酸碱性	(174)
4.4.3 吉布斯自由能	(122)	6.2.3 影响盐类水解的因素	(178)
习 题	(127)	6.3 缓冲溶液	(179)
第五篇 化学反应速率和化学平衡		6.3.1 缓冲作用原理和计算公式	(179)
5.1 化学反应速率及反应机理	(129)	6.3.2 缓冲溶液的配制	(172)
5.1.1 化学反应速率及其表示法	(129)	6.3.3 缓冲作用在生物等平衡的重要意义	(182)
5.1.2 化学反应速率的实验测定	(131)	6.4 酸碱理论	(183)
5.1.3 反应机理概念	(132)	6.4.1 酸碱的原子论	(183)

*6.4.2 酸碱的电子论.....	(186)
*6.4.3 硬软酸碱 (HSAB) 规则.....	(186)
6.5 沉淀溶解平衡和溶度积.....	(188)
6.6 沉淀的生成和溶解.....	(191)
6.6.1 沉淀的生成.....	(191)
6.6.2 沉淀的溶解.....	(196)
习 题.....	(197)

第七章 氧化还原反应

7.1 氧化还原反应的基本概念.....	(200)
7.1.1 氧化和还原.....	(200)
7.1.2 氧化数.....	(200)
7.2 氧化还原方程式配平.....	(202)
7.2.1 氧化数法.....	(202)
7.2.2 离子电子法.....	(203)
7.3 电极电势.....	(205)
7.3.1 原电池.....	(205)
7.3.2 电极电势.....	(206)
7.3.3 能斯特 (Nernst) 方程式.....	(209)
7.3.4 原电池的电动势与 $\Delta_r G$ 的关系.....	(210)
7.4 电极电势的应用.....	(212)
7.4.1 计算原电池的电动势.....	(212)
7.4.2 判断氧化还原反应进行的方向.....	(213)
7.4.3 选择氧化剂和还原剂.....	(215)
7.4.4 判断氧化还原反应进行的次序.....	(215)
7.4.5 求平衡常数和溶度积常数.....	(216)
7.5 元素电势图及其应用.....	(217)
习 题.....	(221)

第八章 配位化合物

8.1 配位化合物的组成和定义.....	(223)
8.2 配位化合物的类型和命名.....	(224)
8.2.1 配合物的类型.....	(224)
8.2.2 配合物的命名.....	(226)
8.3 配位化合物的化学键本性.....	(226)
8.4 配位解离平衡.....	(231)

8.4.1 配位解离平衡和平衡常数.....	(231)
8.4.2 配位解离平衡的移动.....	(234)
8.5 配合物的稳定性.....	(237)
*8.6 配体对中心原子的影响和配体反应性.....	(240)
8.7 配合物在生物、医药等方面的应用.....	(241)
习 题.....	(242)

第三篇 无机化学

第九章 非金属元素

9.1 卤素.....	(244)
9.1.1 卤素通性.....	(244)
9.1.2 卤素单质.....	(240)
9.1.3 卤化氢和氢卤酸.....	(253)
9.1.4 卤化物.....	(256)
9.1.5 卤素的含氧酸及其盐.....	(259)
9.1.6 卤素离子的鉴定及生物学效应.....	(264)
9.1.7 含氧酸的氧化还原性.....	(265)
9.2 氧、硫和硒.....	(267)
9.2.1 氧族元素的通性.....	(267)
9.2.2 氧.....	(268)
9.2.3 硫及其化合物.....	(272)
9.2.4 硒及其化合物.....	(283)
9.2.5 离子鉴定及生物学效应.....	(284)
9.2.6 无机酸强度变化规律.....	(286)
9.3 氮 和 磷.....	(289)
9.3.1 氮族元素的通性.....	(289)
9.3.2 氮及其化合物.....	(290)
9.3.3 磷及其化合物.....	(300)
9.3.4 离子鉴定.....	(305)
9.3.5 无机含氧酸盐的热分解.....	(306)
9.4 碳、硅.....	(308)
9.4.1 碳族元素的通性.....	(308)
9.4.2 碳及其化合物.....	(310)
9.4.3 二氧化硅和硅酸盐.....	(317)

9.4.4 离子鉴定及生物学效应.....(321)	11.1 过渡元素的通性.....(365)
9.5 硼及其重要化合物.....(322)	11.1.1 过渡元素的原子结构特征.....(365)
9.5.1 单质硼.....(322)	11.1.2 过渡元素的基本性质变化特征.....(365)
9.5.2 硼的氢化物.....(324)	11.1.3 过渡金属单质的物理性质.....(367)
9.5.3 硼的含氧化合物.....(328)	11.1.4 过渡金属的化学性质.....(368)
习 题.....(333)	11.1.5 过渡元素的生物学效应.....(372)
第十章 金属元素	11.2 铬、锰.....(374)
10.1 概 述.....(333)	11.2.1 铬、锰的价电子构型和吉布斯能—氧化态图.....(376)
10.1.1 金属在自然界中的分布及其分类.....(333)	11.2.2 铬、锰单质的性质及用途.....(376)
10.1.2 金属的物理性质.....(333)	11.2.3 铬的重要化合物.....(376)
10.1.3 金属的化学性质.....(334)	11.2.4 锰的重要化合物.....(380)
10.2 碱金属.....(334)	11.2.5 离子鉴定及生物学效应.....(382)
10.2.1 碱金属的通性.....(335)	11.3 铁、钴、镍、铂.....(385)
10.2.2 碱金属单质.....(336)	11.3.1 氧化物和氢氧化物.....(385)
10.2.3 氧化物和氢氧化物.....(337)	11.3.2 盐类.....(387)
10.2.4 碱金属盐.....(340)	11.3.3 配合物.....(389)
10.2.5 钴、钾离子的鉴定及生物学效应.....(342)	11.3.4 铁元素的生物学效应与离子鉴定.....(394)
10.3 碱土金属.....(343)	11.3.5 铂及其化合物.....(396)
10.3.1 碱土金属的通性.....(343)	11.4 铜、银、锌、汞.....(397)
10.3.2 氢氧化物.....(344)	11.4.1 单质的性质及用途.....(397)
10.3.3 盐类的性质.....(346)	11.4.2 铜的重要化合物.....(399)
10.3.4 离子鉴定及钙、镁的生物学效应.....(347)	11.4.3 银的重要化合物.....(403)
10.4 铝和镓分族.....(348)	11.4.4 锌的重要化合物.....(406)
10.4.1 铝及其化合物.....(349)	11.4.5 汞的重要化合物.....(407)
10.4.2 镓、铟、铊的重要化合物.....(351)	11.4.6 离子鉴定及生物学效应.....(408)
10.4.3 离子鉴定及生物学效应.....(354)	习 题.....(411)
10.5 锗、锡、铅.....(355)	附 录.....(414)
10.5.1 锗、锡、铅的性质和用途.....(356)	
10.5.2 锗和锡的氧化物和氢氧化物.....(356)	
10.5.3 锡和锑的盐类.....(358)	
10.5.4 锡和锑的碱化物.....(360)	
习 题.....(360)	
第十一章 过渡元素	

第一篇 化学原理基础

第一章 原子结构和元素周期表

本章简要地介绍了人类认识原子结构的历史和实验基础。为了阐释氢原子光谱的规律性，玻尔引入了量子化条件，提出了原子结构模型；电子衍射实验和氢原子光谱的阐释揭示了电子的波粒二象性。由于电子是微观粒子，具有量子性和波粒二象性，所以电子运动状态要用四个量子数确定的波函数来描绘。波函数的物理量义，可以通过电子的行为、几率密度来认识。

在无机化学中，要用到波函数和电子云的角度分布以及径向分布图。本课程的任务，量点是在阐明原子结构与元素周期表和周期系的关系，着重于探讨原子结构和元素性质的规律性联系，而不在追究和推证结构化学结论的来历。

通过本章学习，(1)要求了解核外电子运动的特殊性，会看波函数和电子云的图形；(2)能够运用轨道填充顺序图，按照核外电子排布原理，写出若干常见元素的电子构型；(3)掌握各类元素电子构型的特征；(4)了解电离势、电负性等概念的涵义和它们与原子结构的关系。

*1.1 人握认识原子结构的简单历史

公元约 400 年，哲学家对万物之源作了种种推测。希腊卓越的唯物论者德谟克利特 (Democritus 公元前 460~公元前 370 年) 提出了万物由“原子”产生的思想。其后世界各国的哲学家，包括中国战国时期《庄子》一书中，均对物质可分与否争论不休，延续时间很久。1741 年俄国的罗蒙诺索夫 (Ломоносов, M.B. 1711~1763) 曾提出了物质构造的原子学说，但由于实验基础不够，未曾被世人重视。人类对原子结构的认识由臆测发展到科学，主要是依据科学实验的结果。

到了 18 世纪末，欧洲已进入资本主义上升时期，生产的迅速发展推动了科学的进展。在实验室里开始有了精密的天平，使化学科学从对物质变化的简单定性研究进入到定量研究，从而陆续发现一些元素互相化合时质量关系的基本定律，为化学新理论的诞生打下了基础。这些定律是：

1. 质量守恒定律：1756 年，罗蒙诺索夫经过反复实验，总结出第一个关于化学反应的定量定律，即质量守恒定律——参加化学反应的全部物质的质量，等于反应后的全部产物的质量。

2. 定组成定律：1779 年法国化学家普劳斯特 (Proust, J.L. 1754~1826) 证明一种纯净的化合物不论来源如何，各组成元素的质量间都有一定的比例，这个结论称为定比定律。

3. 倍比定律：1803 年英国的中学教师道尔顿发现，当甲、乙两种元素互相化合生成两种以上化合物时，则在这些化合物中，与同一质量甲元素相化合的乙元素的质量间互成简单整数比。这个结论称为倍比定律。例如氢和氧互相化合生成水和过

氧化氢两种化合物：在这两种化合物中，氢和氧质量比分别是 1: 7.94 和 1: 15.88，即与 1 份质量的氢相化合的氧的质量比为 $7.94: 15.88=1: 2$ 。

这些基本定律都是经验定律，是在对大量实验材料进行分析和归纳的基础上得出的结论。究竟是什么原因形成了这些质量关系的规律？这样的新问题摆在化学家面前，迫使他们必须进一步探求新的理论，从两用统一的观点去阐明各个规律的本质。

1787 年，年轻的道尔顿首先开始对大气的物理进行研究，从中逐渐形成了他的化学原子论思想。当时，他继承了古代希腊的原子论，认为大气中的氧气和氮气之所以能互相扩散并均匀混合，原因就在于它们都是由微粒状的原子构成的，不连续面有空隙，因此，才能相互渗透而扩散。19 世纪初，为了解释元素互相化合的质量关系的各个规律，道尔顿把他的原子论思想引进了化学，他认为物质都是由原子组成，不同元素的化合就是不同原子间的结合。例如碳的两种氧化物碳和氧的质量比分别是 3: 4 和 3: 8，和一定质量的碳相化合的氧的质量比恰好是 1: 2。这不正是原子个数比的一种表现吗？这使他确信，物质都是由原子结合而成，不同元素的原子不同，因两相互结合后就产生出不同物质。

为了充分证明他的观点，精确区分出不同元素的原子，他认为关键是区分出不同原子的相对质量，即相对原子质量，于是他着手进行测定相对原子质量的工作。他把氢的相对原子质量定为 1，并测定了元素化合时需要的不同原子量。根据当量定律和定组成定律提供的大量量据，初步测出了氢、氧、氮、硫、磷、碳等元素的原子量，为他的原子论提供了依据，并形成了完整的理论体系。

道尔顿原子论的主要内容有三点：

- (1) 一切物质都是由不可见的、不可再分割的原子组成。原子不能自生自灭。
- (2) 同种类的原子在质量、形状和性质上都完全相同，不同种类的原子则不同。
- (3) 每一种物质都是由它自己的原子组成的。单质是由简单原子组成的，化合物是由复杂原子组成的，而复杂原子又是由为数不多的简单原子所组成。复杂原子的质量等于组成它的简单原子的质量的总和。

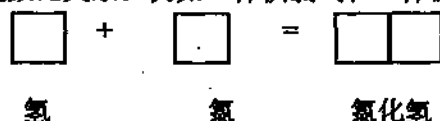
他还第一次列出了一些元素的原子量。

道尔顿的原子论合理地解释了当时的各个化学基本定律。根据原子论的论点，原子是物质参加化学反应的最小单位，物质在发生化学反应时原子的种类和总数并没有变化，各原子又有自己确定的质量，因而反应前后质量不变（质量守恒定律）。化合物的复杂原子是由为数不多的简单原子组成。在复杂原子中所含不同的简单原子的数目和质量都是确定的，故复杂原子的质量组成一定（定组成定律）。如果甲元素的一个原子能与乙元素的一个、两个或几个原子化合形成多种化合物，乙元素原子量都相同，则与相同质量甲元素化合的乙元素质量之间必成简单整数比（倍比定律）等等。由于道尔顿的原子论简明而深刻地说明了上述化学定律，所以它一经提出就得到科学界的承认和重视。

由上两段的说明可见，元素互相化合的质量关系是原子学说的感性基础，而原子论则是上述各定律推理的必然结果。原子论阐明了各质量定律的内在联系，从微观

的物质结构角度揭示了宏观化学现象的本质，总结了这个阶段的化学知识。同时，原子论引入了原子量的概念，开创了研究原子量的测定工作。原子量的测定又为元素周期律的发现打下了基础。但是道尔顿的原子论是很不完善的。随着化学实验工作的不断发展，在许多新的实验现象面前，原子论碰到的矛盾越来越多。

19世纪初，法国化学家盖·吕萨克 (Gay-Lussac, J.L. 1778~1850) 开始了对气律反应体积的研究。他通过各种不同气体反应实验发现，参加反应的气体和反应后产生的气体的体积都有简单整数比关系。例如一体积氯气和一体积氢气化合生成两体积氯化氢：



一体积氧气和两体积氢化合生成两体积水蒸气：



1808年他把实验结果概括总结为气体反应体积简比定律：在同温同压下，气体反应中各气体体积间互成简单整数比。

这条经验定律的实质是什么？气体反应前原有的体积有变化，有的没有，但无论如何各气体体积都为简单整数比。这说明相等体积各气体中所含的物质的量之间必定有某种内在联系。盖·吕萨克企图用刚诞生的原子论加以解释。他想，很可能是由于化合时原子个数的数数比才造成体积整数比。如果是这样的话，那么就应该导出这样的结论：“同温同压下的各种气体，相同体积内含有相同的原子数”。

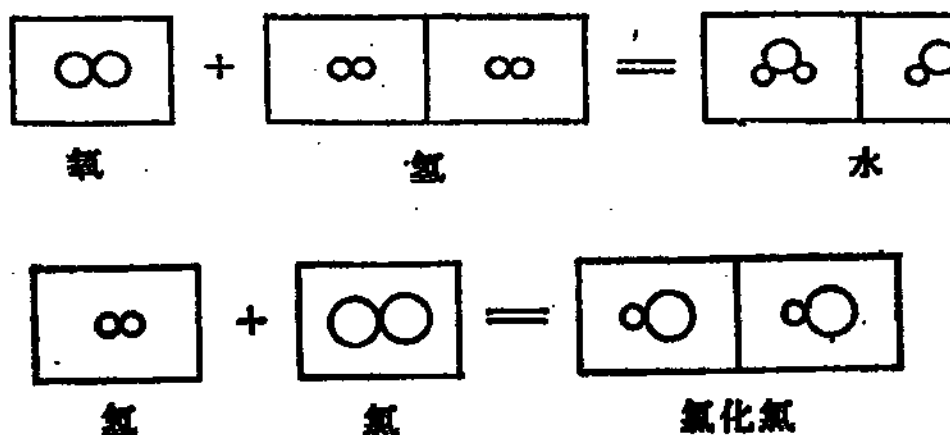
这个看法遇到了很多矛盾，没有能被人们接受。因为根据这个看法会得出半个原子的结论，例如，氯化氢的复杂原子至少是一个氢原子和一个氯原子组成的，那么一体积的氢气和一体积的氯气就不就生成多于一体积的氯化氢，但事实上却得到两体积的氯化氢。这就相当于一个氢原子和一个氯原子生成两个氯化氢复杂原子，势必要把氢原子和氯原子分成两半，这就违背了原子论。盖·吕萨克没能成功地解决这个问题。

1811年意大利化学家阿佛加都罗 (Avogadro, A. 1776~1856) 为了解决“半个原子”的矛盾，他在盖·吕萨克定律的基础上引入了分子的概念。他认为，原子虽然是构成物质的最小微粒，但它并不能独立存在。原子只有相互结合在一起形成一个新的微粒即分子以后，才可能独立存在。如果是同种原子相结合，形成的是单质的分子；如果是不同种原子相结合，形成化合物的分子。他强调决不当把单质分子和简单原子混为一谈。为了解释气体反应体积简比定律，他还提出了著名的阿佛加都罗学说：同温同压下，同体积气体含有相同分子数。

用阿佛加都罗学说来看气律反应体积简比定律就很容易理解了。一体积氢气和一体积氯气反应生成两体积氯化氢，实际上就相当于一个氢分子和一个氯分子生成两个氯化氢分子。进一步考虑可以使我们更深入地了解气体分子的组成问题。一个氢分子和一个氯分子化合生成两个氯化氢分子，每个氯化氢分子至少含有一个

氯原子和一个氢原子，那么，反应中的氢分子和氯分子中必定各含有两个原子。如果是这样，在化合时每个氢分子和氯分子首先各分解为两个原子，然后互相化合生成两个氯化氢分子。这个反应关系可以图示如下：

这样，“半个原子”的矛盾就迎刃而解了。其它例子，也可以用类似方法推理得到圆满解释：



当然，假设一个氯分子含有四个氢原子，也可以解释上述问题。但是研究了凡有氢参加的化学反应，从未发现一体积氢能生成多于二体积的气体产物；因此，可以确定氯分子是由两个氢原子组成的。许多气体单质也有同样情况，都是双原子分子。水分子则必然由一个氧原子和两个氢原子组成。

19 世纪原子分子论的论点可以归纳如下：

(1) 一切物质都是由分子组成的，而分子是由原子组成的。分子是物质就够独立存在而保持物质化学性质的最小微粒。原子则是构成分子的不可再分的更小微粒，它是物质进行化学反应的基本微粒。原子一就不能独立存在。

(2) 同种原子化学性质相同，质量相同；不同原子化学性质和质量都不同。

(3) 单质分子由相同的原子组成，化合物分子则由不同种原子组成。分子的质量等于组成它的原子的质就总和。

(4) 分子和原子都在不断地运动。

原子分子论的建立，阐明了原子、分子间的联系和差别，使人们在认识物质的深度上产生了一个飞跃，情满了长期以来的混乱。保原子分子论也只有一定历史发展阶段的相对真理。19 世纪末，科学上的一系列新发现，打破了原子不可再分的形而上学观点，人们对物质结构的认识又进入了一个新的阶段。

19 世纪末生产技术的发展，已有可就借助于实验观察电子的行确，确定电子的荷质

比,从而使汤姆逊(Thomson,J.J.1856~1940)在1897年发现了电子。然后,汤姆逊提出了原子结构的模型:原子是由带正电的连续体和在其内部运动的负电子构成。

然而,1911年英国卢塞福(Rutherford,D.1749~1819)的 α 散射实验证明,汤姆逊所说的原子中带正电的连续体实际上只能是一个非常小的核,而负电子则受这个核吸引在核的外围空间运动。卢塞福称其为行星式原子的模型。

但是这个行星式原子模型却与经典电磁理论和原子的稳定性和线状光谱发生了矛盾。按照麦克斯威(Maxwell,J.C.1831~1879)的电磁理论,绕核运动的电子,应不停地、连续地辐射电磁波,得到连续光谱;由于电磁波的辐射,电子的能量逐渐地减少,终于会落到带正电的核上。事实上,原子却是稳定地存在着;原子可以发射出频率不连续的线状光谱也是早已知道的事实。线状光谱还曾用来过许多分析鉴定。例如,1868年根据太阳光谱中有一条地球已知元素中所没有的鲜黄色的明线,发现了元素氦。

20世纪初,量子论和光子学说使人们对原子结构的认识发生了质的飞跃。1905年爱因斯坦(Einstein,A.1879~1955)提出了光子学说。主要根据是光照射某些金属会发生光电效应。

实验装置示意图如图3-1。依据当时公认的光的经典电磁波学说按论,光的强度越大,产生光电子的动能也应该越大;只要光强度足够强,各种频率的光对各种金属都会发生光电效应;但事实上,只有当光的频率超过某一临界频率时,电子才能发射。该临界频率是这种金属的特有属性,如果光的频率下降到临界频率之下,无论入射光的强度多大,电流都会降到零。

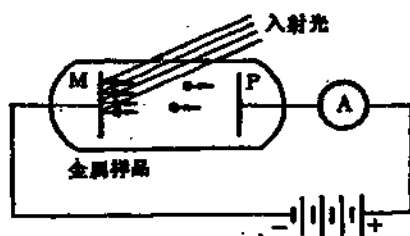


图1-1 光电效应示意图

从金属表面射出一个电子所需要的能量称为脱出功,不同的金属有不同的脱出功。爱因斯坦认为,每个电子接受一个光子的作用,当光子的能量 $h\nu$ 超过金属的脱出功时,才会发出电子。如果光的频率太低,那么光子的能量小于金属的脱出功,电子就不能获得足以逃逸金属表面的能量。

爱因斯坦运用普朗克(Planck,M.1858~1947)的量子学说成功地解释了光电效应。光是由光子组成的辐射流。每个光子的能量为 E ,与频率 ν 成正比,与其波长成反比:

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$$

h 叫普朗克常数($h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$)。

光电效应说明,光不仅有波动性,而且有粒子性,具有波粒二象性。所谓光的波动性,是指光能发生衍射和干涉等现象,有波的特征,可以用波长或频率来描述。所谓光的粒子性,是指光的性质可以用动量来描述。且表示波动性的波长 λ 与表示粒子性的动量 p 之间通过普朗克常数 h 可以建立下列关系: $p=h/\lambda$ 。连续的波动性与不连续的粒子性是光的统一特性。

1913 年, 年轻的丹麦物理学家玻尔 (Bohr, N. 1885~1962), 在牛顿力学的基础上, 吸收了量子论和光子学说的思想, 建立了玻尔原子模型。玻尔原子模型成功地解释了氢原子的线状光谱。但对电子的波粒二象性产生的电子衍射实验结果, 以及多电子体系的光谱, 却无能为力。

20 世纪 20 年代电子衍射实验证明了电子和光一样具有波粒二象性, 有时显出波动性 (这时粒子性不显著), 有时显示出粒子性 (这时波动性不显著)。用牛顿经典力学来认识电子运动规律的主要困难在于电子是微粒子, 它的质量很小, 又在原子这样小的空间 (直径约 10^{-10}m) 内体高速运动。计算求得氢原子在正常状态时电子的运动速度为 $2.18 \times 10^6 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 只比光速小 1%。微观粒子与宏观物体不同, 不能用经典力学来正确描述; 要同时测准速度和位置是不可确的; 微观粒子具有波粒二象性, 需要用量子力学来描述。

原子结构的量子力学理论建立于 20 世纪 20 年代, 是现今用来描述电子或其它微观粒子运动的基本理论。量子力学创始者的杰出代表之一是薛定谔 (Schrodinger, E., 1887~1961), 他建立了描述电子运动规律的波动方程。

本课程的任务不是原统地、定量地介绍量子化学。但是由于化学性质和电子在原子模外怎样运动密切相关, 下面就本课程的需要, 对电子不同于宏观物体的主要特点, 量子化特性、波粒二象性提出的主要实验依据和得到的质要结论体一简介。

1.2 模外电子运动状态

1.2.1 核外电子运动的量子化特性——氢原子光谱和玻尔理论

一只装有氢气的放电管, 通过高压电氢, 氢原子被激发后所发出的光经过分光镜,

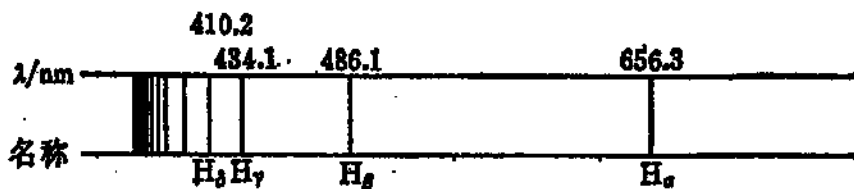


图 3-2 氢原子光谱在可见光区的主要谱线

镜得到氢原子光谱。其可见光区的线状光谱如图 3-2。它们的特征是: (1) 不连续的放状光谱: 从红外区到紫外区呈现多条具有特征波长的谱线。H α , H β , H γ , H δ 等为可见光区的主要谱线。(2) 从长波到短波, H α 至 H δ 等谱线间的距离越来越小, (这是因为 n 越来越大, 参阅式 3-1), 表现出明显的规律性。这几条谱线称为巴尔麦 (瑞士科学家 Balmer, J.J. 1825~1898) 系, 它们的频率可以用下面的公式正确地表示出来:

$$\nu = R_{\infty} c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1)$$

ν 是频率, 根据 $\lambda = c/\nu$ 的关系, c 为光速, 可求出谱线的波长 λ 。 R_{∞} 为里德堡常数, 等于 $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (或 $R_{\infty} c = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$)。 n 为 2 以上的正整数, 3, 4, 5 等。

一定要明确, 在某一瞬间一个氢原子只能放出一条谱线。许多氢原子才能放出不同的谱线。我们在实验中所以能同时观察到全部谱线, 是无数个氢原子受到激发到了高能级, 而后又回到低能级的结果。

氢光谱其它区域谱线的频率也可以用与 (1-1) 式类似的公式表示:

$$\nu = R_{\infty} c \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

n_1, n_2 为正整数, 且 $n_2 > n_1$ 。

对于氢光谱这样明显的规律性, 时隔几十年都未得到满意的解释。直到 1913 年, 玻尔提出了以下原子模型的假设才成功地解释了上述氢原子线状光谱的成因和规律。玻尔假设的中心思想有以下两点:

1. 核外电子运动取一定的轨道。在此轨道上运动的电子不放出能量也不吸收能量;
2. 在一定轨道上运动的电子有一定的能量, 这能量只能取某些由量子化条件决定的正整数值。根据量子化条件, 可推求出氢原子核外轨道的能量公式:

$$E = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.2)$$

$$\text{或} \quad E = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

$n=1, 2, 3, 4 \dots$ 的正整数

有了第一条假设则回答了原子可以稳定存在的问题。

原子在正常或稳定状态时, 电子尽可能地处于能量最低的轨道, 这种状态称为基态, 氢原子处于基态时, 电子在 $n=1$ 的轨道上运动, 能量最低, 为 13.6 eV (或 $2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$); 其半径为 52.9 pm , 称为玻尔半径。

第二条假设, 是玻尔把量子条件引入原子结构中, 得到了核外电子运动的能量是量子化的结论。表征微观粒子运动状态的某些物理量只能是不连续地变化, 称为量子化。核外电子运动能量的量子化, 是指电子运动的能量只能取一些不连续的能级状态, 又称为电子的能级。这一概念是和经典物理不相容的, 因为在经典力学中, 一个系统的能级 (或其它物理量), 应取连续变化的数值。

根据第二条假设, 可以说明氢原子光谱的成因。当激发到高能级 (E_2) 的电子跳回到低能量的能级 (E_1) 时, 就会放出能量。释放出光子的频率和能量的关系为:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.3)$$

根据 (1.2) 式,

$$E_2 = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n_2^2}$$

$$E_1 = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n_1^2}$$

代入 (1.3) 式,

$$\nu = \frac{-2.179 \times 10^{-18} J}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.4)$$

则 (1.4) 式的常数项为:

$$\begin{aligned} & \frac{-2.179 \times 10^{-18} J}{h} \\ &= \frac{-2.179 \times 10^{-18} J}{6.626 \times 10^{-34} J \cdot s} \\ &= 3.289 \times 10^{15} s^{-1} \end{aligned}$$

计算结果几乎精确地等于光谱实验确定的里得堡常数 ($R_\infty = 1.0974 \times 10^7 m^{-1}$)。而

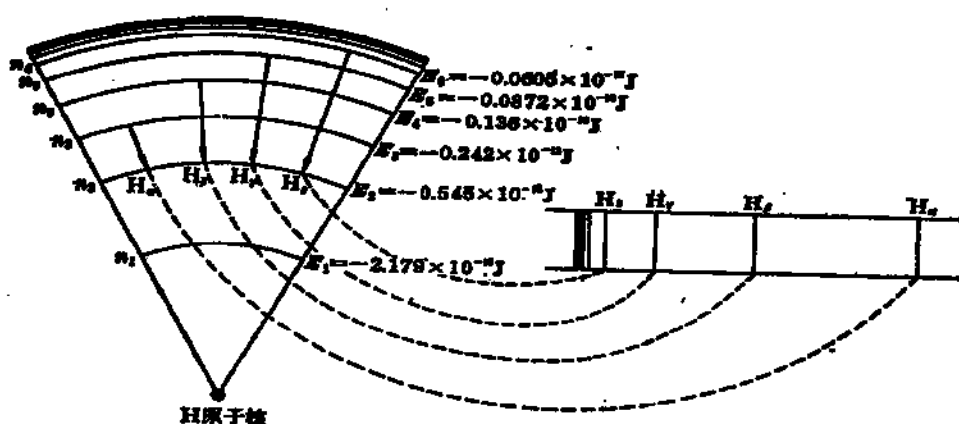


图 1-3 氢原子结构和氢原子光谱的产生示意图

(1.4) 式中 n_1, n_2 的物理意义则是电子的不同的能级。例如, 当 $n_1=2, n_2=3, 4, 5, 6 \dots$ 时, 表明电子从较高能级跳回到第二能级时, 可以得到可见光区的氢原子光谱 (即巴尔麦系), 其较长 λ 如图 1-3 所示。当电子从其它能级, 跳回到第一能级时 ($n_1=1$), 得到紫外光区的光谱, 即所谓拉曼 (Raman, C.V., 1888~) 系; 当电子从其它更高级, 跳回到第三能级 ($n_1=3$) 时, 得到红外光区光谱, 即所谓帕邢 (Paschen) 系。

由计算结果可以看出, 计算值与实验测定值惊人地符合, 误差小于 0.1%。而玻尔假设正是由于成功地解释了氢光谱而被称为玻尔理论。

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原子结构和氢光谱的关系。指出原子结构量子化的特性, 是玻尔理论正确的、合理的内容。而它的缺陷恰恰又在于未能完全冲破经典物理的束缚, 勉强地加进了一些假定。由于没有考虑电子运动的另一重要特性——波粒二象性, 使电子在原子核外的运动采取了宏观物体的固定轨道, 致使玻尔理论在解释实验结果时, 遇到了难于解决的困难。例如, 若将玻尔理论应用于氢原子, 算出的能量和波长的误差已达 5% 左右。

这就告诉我们, 要建立更符合微观粒子运动规律的理论, 非得建立新的理论体系不可。为了了解新理论的基本观点, 除了已经介绍过的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基本的认识。

1.2.2 核外电子运动的波粒二象性

随着科学技术的进展, 电子衍射实验证明了科学的预言, 电子和光子相似, 会呈现出波粒二象性。波粒二象性是微观粒子的基本属性之一。

一、得布罗意 (De Broglie, Louis Victor 1892~) 的预言

20 世纪初, 在长达两个世纪的争论后, 确认了光的波粒二象性。1924 年, 法国物理学家德布罗意预言: 假如光具有二象性, 那么微观粒子在某些情况下, 也能呈现波动性。他指出: 具有质量 m 、运动速度 V 的粒子, 相应的波长 λ 可以由下式求出:

$$\frac{h}{mV} \quad (1.5)$$
$$\because \text{动量 } P = mV$$
$$\therefore \lambda = \frac{h}{P}$$

(1.5) 式左边是电子的波长 λ 表明它的波动性的特征, 右边是电子运动的动量代表它的粒子性, 通过普朗克常数把电子的粒子性和波动性定量地联系起来了。这就是电子的波粒二象性。

根据这个公式可以计算出电子的波长。一个电子的质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 其速率为 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 其波长为:

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$
$$= 0.728 \times 10^{-9} \text{ m} = 728 \text{ pm}$$

电子的波长值约 728 pm, 这一数值与晶体中离子间隔有近似的数量级, 由于晶体可以使 X 光发生衍射, 因此, 可以设想能用测定 X 射线衍射的实验来得到电子的衍射图样, 以证明电子的波动性。