



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

大学化学

(第三版)

主编 曹瑞军
和 玲
梁军艳

高等教育出版社

College

Chemistry



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

大学化学

(第三版)

主编 曹瑞军
和 玲
梁军艳

College
Chemistry

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是在普通高等教育“十一五”国家级规划教材《大学化学》第二版的基础上,结合学科发展和课程教学改革修订而成的。全书共 5 章,分别为物质结构基础、物质的能量及化学反应的能量变化、化学平衡与化学反应速率、水溶液中的化学平衡、电化学基础。全书更加注重基础性、系统性,更好地满足了各专业学生完成“大学化学”课程必修内容的学习。

本书作为与在线开放课程“大学化学”课程同步的教材,将相关微视频等内容在教材中做了关联,便于学习者使用。

本书可作为高等学校非化学化工类专业化学基础课教材,也可供自学者和工程技术人员参考。

图书在版编目 (C I P) 数据

大学化学 / 曹瑞军, 和玲, 梁军燕主编. -- 3 版
-- 北京 : 高等教育出版社, 2019.5
ISBN 978-7-04-051555-8
I. ①大… II. ①曹… ②和… ③梁… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 041072 号

策划编辑	郭新华	责任编辑	沈晚晴	封面设计	赵 阳	版式设计	徐艳妮
插图绘制	于 博	责任校对	李大鹏	责任印制	田 甜		

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	三河市宏图印务有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm × 1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	13.5	版 次	2005 年 6 月第 1 版
字 数	330 千字		2019 年 5 月第 3 版
插 页	1	印 次	2019 年 5 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	41.00 元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 51555-00

大学化学

(第三版)

主编 曹瑞军

和 玲

梁军艳

- 1 计算机访问 <http://abook.hep.com.cn/1228114>, 或手机扫描二维码、下载并安装 Abook 应用。
- 2 注册并登录, 进入“我的课程”。
- 3 输入封底数字课程账号(20 位密码, 刮开涂层可见), 或通过 Abook 应用扫描封底数字课程账号二维码, 完成课程绑定。
- 4 单击“进入课程”按钮, 开始本数字课程的学习。



课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制, 部分内容无法在手机端显示, 请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题, 请发邮件至 abook@hep.com.cn。



扫描二维码
下载 Abook 应用

<http://abook.hep.com.cn/1228114>

第三版前言

随着大数据时代的到来,云计算、人工智能等得到了迅速发展,彻底改变了人们的生活、生产、科学研究等方方面面。教学与学习也不例外,必须与新时代相适应。为此,我们对《大学化学》(第二版)进行了修订,并制作了相应的“大学化学”MOOC 视频,已经上传到了“中国大学 MOOC”等教学网站。(为方便读者使用,我们将视频上传至 <http://abook.hep.com.cn/1228114>,请读者参照本书说明页使用。)力图通过这些举措的实施,为广大青年学生提供一条快捷、方便、高效、自主学习的新途径。

改革开放以来,中国探索了一系列的教学、教育改革思路,最终基本形成共识,大学本科教育重视基础理论的教学,注重创新型人才的培养,淡化专业知识的传授。进入 21 世纪,科学技术日新月异、突飞猛进,但基础理论并没有改变,反而进一步丰富、验证了基础理论的正确性和重要性。

作为一门公共基础课教材,本次修订除保持教材原有特色、风格和主干内容外,还着力突出了课程教学内容的基础性、原理性与系统性。为了适应新的教学模式,在结构上做了大幅调整,体现在以下几个方面:

1. 去掉了第二版中的“阅读材料”部分。同时,还删除了“化学与材料”“化学与能源”“化学与生命”“化学与环境”等扩充内容。对这部分内容感兴趣的同學可在与本书配套的网站上查阅。

2. 第一章做了大幅修改,分为微观物质、宏观物质两部分。前者分为原子结构、分子结构、分子间作用力等三个层面,并增加了分子轨道理论,力求基础理论的完整性。后者分为气体、液体、固体三个层面。气体又分为纯气体和混合气体,前者介绍了理想气体状态方程;后者介绍了分体积定律、分压定律等;液体也分为纯液体与溶液,前者介绍了熔点、沸点、饱和蒸气压等概念;后者介绍了理想溶液、稀溶液的通性等概念。固体重点介绍了晶体、晶体的类型、晶体的结构特征、晶体结构的测定等基本概念。修改后的物质结构基础更加系统、更加完整,同时也解决了我国中学阶段目前实行的模块教学带来的学生的理论基础参差不齐的问题,使得教与学更加容易。

3. 将第二版的第三章“化学平衡与化学反应速率”中“分压定律”转移至本书第一章。直接在热力学定律指导下导出化学平衡和标准平衡常数,并进一步讲授了 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r G^\ominus$ 、 $K^\ominus$ 的内在关系,有利于学生对化学热力学的深刻理解。

4. 第二版的第四章“溶液”修改为“水溶液中的化学平衡”,并将其中的“分散系”“稀溶液的通性”等内容移至本书第一章。紧扣第三章的化学平衡,在 $K^\ominus$ 的前提下讲授水溶液中的弱酸、弱碱解离平衡,沉淀-溶解平衡,配位平衡等相

关概念、计算、应用等内容。使得第四章简洁明快,易学易懂。

5. 第二版的第五章“电化学基础”中“氧化数的定义”“氧化数的确定”等概念移至本书第一章。直接从氧化还原反应和氧化还原平衡开始,导出半反应、电对、原电池、电极等基本概念,整个讲授紧扣热力学定律,显得逻辑关系更加明显。

总之,修订后的第三版,基础理论更加突出,知识体系更加系统、完善,逻辑关系更加清晰,也更有利于学生的自主学习和教师的课堂讲授。

本教材自第一版(2005年)、第二版(2008年)出版以来,深受读者喜爱,收到了读者和诸多化学教育界同仁提出的有益建议。这些都为本次修订提供了依据和思路。第三版承蒙浙江大学贾之慎教授审稿,提出了许多宝贵意见,在这里一并表示感谢!

由于编者学术水平有限,错误和疏漏之处在所难免,望同行和读者在使用过程中批评、指正。

编 者

2018年5月于西安交通大学

第二版前言

当前,科学技术日新月异,知识经济逐渐成为主流,科教兴国成为全国人民,特别是青年学生为之奋斗终生的任务。本教材自2005年第一版出版以来,深受读者喜爱,他们对教材提出了有益的建议。趁修订再版之机,再讲几句话。

这次修订的目的,做到两个保持,即保持第一版教材的特色和风格,主要是基础性与应用性、系统性和前沿性的有机结合;保持第一版教材的基本框架和主要内容。

具体的重要内容的修订分述如下:第一章中,(1)在“杂化轨道理论”中删去“配合物的空间构型”,而在“价层电子对互斥理论”中之“应用实例”增加一个配离子的实例;(2)在“氢键”中集中介绍水的特性。第三章中,(1)除个别题例外,均换成标准平衡常数($K^\ominus$);(2)为全面和准确学习,在化学动力学中增加了“过渡态理论”的简介。第四章中,(1)将“溶胶”内容归并在分散系集中介绍;(2)删去“水的特性”内容。第五章中,将“改善金属的本质”的内容,移至第六章“特种合金”中单列为“耐蚀合金”一小节。第八章简化了“什么是生命”的叙述,其余内容也做了必要的修改。第九章将原表9.4、表9.5和表9.6移至附录,成为附录八、附录九和附录十。附录中的数据,全部与正文、例题和习题中的数据一致。

教材中少数段落、内容和文字做了适当的修改、润色。修订稿由何培之统稿,曹瑞军定稿。

由于编写人员学术水平有限,错误和疏漏之处在所难免,望同行和读者在使用过程中批评、指正。

编 者

2008年2月于西安交通大学

第一版前言

本教材是依据 1999 年工科普通化学课程教学指导小组讨论通过的《非化工类专业普通化学教学内容基本框架》而组织编写的;是教育部组织实施的《化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)》的研究成果之一;适用于工科高等院校的非化工类各专业。

早在 1988 年,联合国教科文组织提出的国际合作研究项目中就已指出:“数学、物理、化学和生物是一切学科的基础;也是进行科学、工程、医学、农业和科技专业教育的基础。”无论从与国际接轨或从素质教育的需要出发,在工科高校开设有关的化学课程(如普通化学、大学化学或工程化学等)是十分必要的。

大学化学是一门重要的基础课。开设这门课程的目标在于:让学生熟悉现代化学的基本理论和基本知识,接受必备的基本操作的训练;认识化学学科和其他学科领域(如能源、材料、生命和环境等学科)间相互交叉和渗透的特点;了解化学学科在促进社会发展和技术进步中所起的重要作用;运用化学理论和规律去审视公众关注的若干重大社会课题;把化学和工程技术的观点和方法结合起来,正确认识与理解工程技术中有关的化学问题的所在,并能和化学工作者共同解决问题。

在教学过程中,大学化学可起到三方面的作用:

一、大学化学的直接目的,是为学生今后的学习提供必要的化学基础知识。通过教与学两方面的互动,使学生认识化学学科的主要内容和思维特点,掌握或熟悉化学中的“三基”内容,从而了解化学在基础学科中的地位,并进而全面、系统地认识客观世界。这是学习工程技术理论和专业知识的基礎,也是素质教育中必不可少的内容。

二、现代科技工作者,应具有较坚实而宽广的理论基础和实际知识,才能愉快地胜任本职工作并有所发明、创造。化学就是这个基础的组成部分。今日的化学理论和知识,已渗透到现代工程技术的每一领域之中。通过大学化学的学习,学生能具备一定的分析和解决实际化学问题的能力,能正确认识化学和当代社会面临的各種重大课题间的关系,活跃思想,开阔眼界,为钻研与专业、生产和科研有关的化学问题,奠定一定的基础。

三、作为一门自然科学,化学的学习和研究方法是具有普遍性的。大学化学对于培养学生正确的学习、研究方法与科学的自然观和社会观,并逐步树立辩证唯物主义的世界观,也有一定的作用。

本教材是在西安交通大学“厚基础、宽口径、重实践”的教学模式指导下,集应用化学系许多教师长期教学经验和反复探索而编成的。全书有两大部分,即

基础部分和拓展部分。基础部分是各专业的必修内容,包括物质结构基础、化学反应中的能量、化学平衡与化学反应速率、溶液和溶胶以及电化学基础等 5 章内容。拓展部分则可根据专业的不同特点选择讲授或在教师指导下由学生自学,包括化学与工程材料、化学与能源、化学与生命和化学与环境等 4 章内容,试图分析化学在上述的学科领域中的渗透和应用,为学生提供独特的化学视角,内容上力求体现出知识性、趣味性和前沿性。

编写中,注意了下述问题的正确处理:

1. 简化了理论要求,适当降低了计算的难度和复杂性。如在物质结构中简化了波函数的角度分布和径向分布及其图像,直接用量子数说明;删去了分子轨道理论和与此相关的固体能带理论;化学热力学中删去了 Gibbs 函数的导出,着重强调了状态函数的应用,等等。

2. 努力做到基础性和应用性、系统性和前沿性的有机结合:即强化必要的基础,突出理论、规律的应用;保持相对的系统性,适当反映当代化学的新发展和新成就等前沿内容,如飞秒化学、绿色化学、人类基因计划、DNA 指纹鉴定、等离子体、激光材料和纳米材料,等等。

3. 本教材以现行的中学化学和物理教学大纲为起点,做好与其衔接的工作。如酸碱理论中简介了“质子理论”后,仍然以中学化学中的“水-离子理论”为基础进行讨论。以教材为依据,编写了《大学化学精要及典型例题》,制作多媒体网络课件等配套教学辅助资料和手段。

4. 教材中每章前都有“内容提要 and 基本要求”,学生学习时目标明确,大致内容清楚,便于预习和复习,也有利于自学能力的训练和培养。

5. 每章后设置“阅读材料”是本教材的一大特色。这些内容力求文字流畅、生动,目的是活跃思维、开阔视野、增加新的知识。

教材是集体编写的,具体分工如下:何培之(第 1,6 章)、张雯(第 2,9 章)、郝英欣(第 3 章)、曹瑞军(第 4 章)、路英梅(第 5 章)、李旭祥(第 7 章)、杨水云(第 8 章);全书由何培之统稿、曹瑞军定稿。我校应用化学系的教师不同程度地参与编写工作。

教材的编写工作中得到西安交通大学教务处和理学院、化学实验中心各级领导的大力支持;教材主审、西安武警工程学院马泰儒教授对全书提出了许多宝贵的意见和建议;我校的蔡哲雄教授提出了一些指导性建议;编写中曾参考了兄弟院校同类教材的体系和内容以及若干专著,在此一并深表谢意。参考书目列于书后。

编者水平有限、学识浅陋,对教材中的错误和疏漏之处,敬请读者和同行批评、指正。

编 者

2004 年 12 月于西安交通大学

目录

绪论	1
第一章 物质结构基础	3
一、微观物质结构	4
1.1 原子结构	4
1.1.1 经典原子结构模型	4
1.1.2 近代原子结构模型	5
1.1.3 原子轨道和电子云	6
1.1.4 多电子原子中轨道的能级	10
1.1.5 原子核外电子排布与元素周期律	12
1.2 离子化合物结构概念	24
1.2.1 离子键的形成	25
1.2.2 离子的特征	25
1.2.3 离子极化	27
1.3 共价化合物分子结构理论	27
1.3.1 价键理论	27
1.3.2 原子轨道杂化理论	32
1.3.3 价层电子对互斥理论	35
1.3.4 分子轨道理论	37
1.3.5 分子间作用力和氢键	39
1.4 配位化合物结构概念	44
二、宏观物质性质	46
1.5 气体	46
1.5.1 纯气体	46
1.5.2 混合气体	47
1.6 液体	47
1.6.1 纯液体	47
1.6.2 分散系	49
1.6.3 稀溶液及其通性	53
1.7 固体(晶体)	58
1.7.1 晶体和非晶体	58
1.7.2 晶体的基本类型	60
1.7.3 实际晶体	67
1.7.4 液晶	69
问题	70
习题	71

第二章 物质的能量及化学反应的能量变化	75
2.1 基本概念	76
2.1.1 系统与环境	76
2.1.2 状态与状态函数	77
2.1.3 过程与途径	78
2.2 热力学第一定律	78
2.2.1 热与功	78
2.2.2 热力学能	79
2.2.3 热力学第一定律	80
2.3 焓、焓变与 Hess 定律	80
2.3.1 焓的定义与性质	80
2.3.2 标准态、标准生成焓、标准燃烧焓	82
2.3.3 化学反应焓的计算	84
2.3.4 Hess 定律及其应用	87
2.4 熵、熵变与热力学第三定律	89
2.4.1 自发过程的特征	89
2.4.2 混乱度和熵	90
2.4.3 熵的性质和热力学第三定律	91
2.4.4 标准摩尔熵和化学反应的熵变	92
2.5 Gibbs 函数变与热力学第二定律	93
2.5.1 Gibbs 函数变判据	93
2.5.2 Gibbs 函数的性质与物理意义	94
2.5.3 化学反应的标准 Gibbs 函数变	95
2.5.4 Gibbs 函数变的应用	98
问题	102
习题	103
第三章 化学平衡与化学反应速率	107
3.1 化学平衡	108
3.1.1 非标准态化学反应的 Gibbs 函数变 $\Delta_r G$	108
3.1.2 化学平衡的特征	109
3.1.3 平衡常数	109
3.1.4 多重平衡法则	111
3.2 化学平衡系统的计算	112
3.2.1 标准平衡常数的计算	112
3.2.2 平衡系统中各物质的量及转化率的计算	114
3.2.3 化学平衡的移动	115
3.3 化学反应速率	118
3.3.1 化学反应速率的表示方法	118
3.3.2 浓度对化学反应速率的影响	120
3.3.3 温度对化学反应速率的影响	123
3.3.4 催化剂对化学反应速率的影响	127
3.3.5 几类特殊的化学反应	130

问题	135
习题	135
第四章 水溶液中的化学平衡	139
4.1 水溶液的特性和 pH	140
4.2 水溶液中的平衡	143
4.2.1 弱酸、弱碱解离平衡	143
4.2.2 沉淀-溶解平衡	148
4.2.3 配位平衡	151
问题	155
习题	155
第五章 电化学基础	157
5.1 氧化还原反应	158
5.1.1 氧化还原反应	158
5.1.2 氧化还原反应方程式的配平	158
5.2 原电池	160
5.2.1 原电池	160
5.2.2 电极及其分类	161
5.3 电极电势	163
5.3.1 电极电势的产生	163
5.3.2 标准电极电势	165
5.3.3 Nernst 方程	166
5.4 原电池热力学	167
5.4.1 可逆电池	167
5.4.2 原电池电动势与反应的 Gibbs 函数变	168
5.4.3 电池反应中的化学平衡	169
5.4.4 电极电势的应用	170
5.5 电解与电化学技术	173
5.5.1 电解装置与原理	173
5.5.2 电解产物的判断	173
5.5.3 电化学技术	176
5.6 金属的腐蚀与防护	181
5.6.1 化学腐蚀	181
5.6.2 电化学腐蚀	181
5.6.3 金属腐蚀速率	183
5.6.4 金属的防腐蚀	185
问题	187
习题	188
附录	191
参考书目	201
元素周期表	



绪 论



视频 0-1

大学化学概论

物质世界丰富多彩,错综复杂,生生不息,变换多端。到底谁来控制,有什么规律?这是人类长期以来一直思考和探索的问题。人类的祖先经历了漫长的认识、探索历程,从直接利用、简单加工到发明、创造、利用新的物质。从神学论、唯心论逐渐回到了唯物论,建立了一系列的理论模型,试图解释各种现象、探索变化规律。如西方的燃素说,中国的水、木、金、火、土五行说等都是朴素的、朦胧的物质结构理论模型。到了19世纪初期(1803年),英国化学家道尔顿根据人们已经发现的33种化学元素和规律,提出了原子结构的理论模型,认为每种元素都是半径不同的不可再分割的实心小球。这一理论模型持续了近一个世纪,到1897年汤姆孙的阴极射线实验打破了这一理论模型,证明了原子不是最后的质点,还可以进一步分割,但是原子的概念建立了起来,它的确是保持元素属性的最小质点。随后汤姆孙、卢瑟福、玻尔等根据当时的研究发现分别建立了相应的原子结构理论模型,但都不能完美地解释原子的全部属性。可是他们建立的含核原子结构模型和量子化的特征却都是正确的。

直到1924年,德布罗意根据大量的实验事实,提出了微观粒子都具有波粒二相性的特征。后来盖末等科学家通过实验证实了这一推论,说明了微观粒子不能像宏观物体那样确定其运动轨迹,只能用统计的方法描述其运动的规律。1926年薛定谔根据这一推论建立了著名的薛定谔方程,从此敲开了微观世界的大门,推动了科学技术的快速发展,到现在还不到一百年。

20世纪中、后期以来,新材料的不断出现,促进了新能源、生命科学、电子计算机、信息科学、人工智能等领域的快速发展,彻底改变了人们的生产、生活模式,科学技术以爆炸式的速度高速发展,令人耳目一新、应接不暇。但基础理论并没有太大的变化,反而进一步证实了这些基础理论的正确性和推动人类发展、进步的巨大作用,也进一步证明了认识物质世界、探索自然规律的重要性。

人们研究发现,宏观物质的所有属性都不是无中生有、突如其来的,高度地相关于微观物质的属性、结构和组成。但又不是微观物质属性的简单加和,存在着量变—质变、相对独立、错综复杂的关系,是有一定规律的。所以可以把物质世界大致分为几个层面,形成不同的基础理论体系或者相对独立的学科。如:宏观物质层面(物理学)→亚微观物质层面(物理学、化学、生命科学等边缘学科)

→原子、分子层面(化学)→基本粒子层面(核物理学)。每个层面都有相对独立的特性,相对独立的理论模型、理论基础、研究方法手段。作为科学研究者对每一个层面的属性、理论基础、研究方法都应有所了解。所以,不存在哪个重要,哪个不重要。化学主要是在原子、分子层面,研究物质的组成、结构、性质及其变化规律。因而数学、物理学、化学是一切自然科学的基础科学,或称为中心科学。所有的应用科学都是建立在基础科学之上的,所以基础科学是每位科学工作者应该具备的基本科学素养,与专业取向无关。

化学与物理学并没有严格的界限,只是研究的层面和侧重点有所不同。正如医学分为内科、外科,但研究的主体都是人体,化学和物理学研究的都是客观物质。化学主要是在原子、分子层面,研究物质的组成、结构、性质及其变化规律,即研究如何由一种物质转变成另一种物质,或设计、合成一种新物质等。其中,一个重要的概念就是化学键,其实化学键就是电磁作用力。通过化学键研究微观物质的结构、形态、作用力的大小等诸多属性。任何变化过程都遵从热力学第二定律,即其驱动力由能量最低和混乱度最大两部分组成。由于化学主要以化学键为基础研究单个分子的属性,因而是以能量最低而展开的理论体系。也就是说,以能量最低为基础,以电子效应、空间效应为主线,研究、解释物质的基本属性、存在状态和反应历程等。

本书主要从前人建立的微观理论开始,以能量最低为基础,介绍原子结构、分子结构、分子间作用力,以及由其引起的宏观物质(包括气体、液体、固体的纯物质、混合物等)的基本属性、基本规律等。同时,也介绍了化学热力学、化学平衡与反应、水溶液中的化学反应与平衡、电化学原理与应用等化学相关专业的基本知识和原理,为读者进入专业学习,乃至进行科学研究奠定扎实的理论基础,也为读者从事能源、材料、生命、环境等化学相关专业的学习开辟通道。



物质结构基础

内容提要 and 基本要求

我们周围的物质世界五光十色,千变万化。归根结底,物质的性质及其变化是由其组成和结构决定的。物质的化学变化,实际上是分子“破旧立新”的过程,亦即原子相互结合方式的重新改组。因此,为了探究化学变化的本质,掌握其变化规律,就必须深入到原子、分子的微观世界中去,认识原子结构、分子结构和晶体结构各种模型、理论和有关的重要概念,以进一步理解宏观物质的组成、结构、性质及其变化规律。

众所周知,一般的化学变化不涉及原子核内的结构。本章讨论的原子结构,主要是核外电子的排布及其运动规律,进而讨论分子结构和晶体结构的有关近代理论和知识,从而建立物质结构的整体概念,为学习和掌握本教材中后面各章内容提供必需的理论基础。

通过本章学习,应达到以下的基本要求:

1. 正确理解原子结构的近代概念,熟悉核外电子排布的原则,学会用量子数表述电子的运动状态;熟悉原子的电子构型与元素周期表的关系;掌握电离能、电子亲和能、原子半径、电负性和元素的氧化数变化的周期性。

2. 熟悉化学键概念和类型;熟悉离子化合物的形成;熟悉共价化合物的价键理论要点,以及共价键的类型、特征和键参数等重要概念。

3. 熟悉杂化轨道理论、价层电子对互斥理论和分子轨道理论的要点,学会推测简单的分子(或离子)空间构型的方法;了解电偶极矩概念,了解分子间作用力和氢键的性质及其对物质性质的影响。

4. 了解晶体和非晶体的差异,熟悉各类典型晶体的组成、结构特点和主要的物理性质;了解各类实际晶体;认识一类新物质——液体晶体及其应用。

5. 了解宏观的纯物质、混合物所表现出的基本属性和归纳总结出的基本规律。

一、微观物质结构

微观物质特指电子、原子、分子等微小的粒子。由于它们的尺度太小(大多小于 1 nm),我们无法直接观察其结构和形貌,只能通过其表现出来的性质和特殊的实验方法等间接地建立理论结构模型。随着人类不断探索、不断发现,结构模型也在不断地修正、完善,最终使理论结构模型不断地接近微观物质结构的真实面目。

1.1 原子结构

1.1.1 经典原子结构模型

物质世界五彩缤纷。那么,物质到底是由什么构成的,物质之间有什么关联,这是几千年来人类力图揭示的重大课题。古代中国曾有“水、木、金、火、土”朴素的五行说,试图解释万物之间的变化规律。古希腊以 Democritus(德谟克利特)为代表的学者首次提出,宇宙万物均是由最微小、坚不可分的原子组成的。这一观念表述简单、形象直观,所以到 18 世纪末,已被人们普遍接受。

1803 年,英国科学家 Dalton(道尔顿)继承了古代原子论,提出了原子假说。这一假说合理地解释了当时一些已知的基本规律,如质量守恒定律、定组成定律和定比定律等,揭示出这些规律之间的内在联系,极大地推动了整个化学的发展。因此,恩格斯对此给予极高的评价,称 Dalton 为“近代化学之父”。但是这一假设存在一个重大的错误,即认为原子是物质中不可再分的“最后质点”,这在相当长的时间内(近 200 年!)阻碍了原子理论的进一步发展。

19 世纪末,电子束、X 射线和放射性相继发现,结果表明,原子不仅不是物质中的“最后质点”,不仅可以进一步分割成更小的粒子,还可以转化为其他原子。

1904 年,Thomson(汤姆孙)提出了最早的原子模型,认为原子是球状粒子,其中平均分布着正电荷,并嵌着许多电子,中和正电荷,因此整个原子是电中性的。

Thomson 的原子模型,不久就被他的学生 Rutherford(卢瑟福)的 α 粒子散射实验否定了(即有名的金箔实验)。在此基础上,Rutherford 于 1911 年提出了原子的含核模型:在原子的中心有一个极小的、带正电荷的原子核,其质量几乎等于原子的全部质量,电子在核的周围沿着不同的轨道运转,就如行星环绕太阳一样。但是含核模型无法解释氢和其他原子的线状光谱,也无法合理说明原子是一稳定系统的事实。因为按照经典理论,核外电子绕核运转时,要不断地放出能量,所得光谱应是连续的;同时,伴随着电子能量的释放,其运转轨道的半径将逐渐减小,电子就会沿着一螺旋形轨道运转,最后必将坠落到原子核上,引起原子的毁灭。据计算,在直径为 10^{-10}m 的原子中,这种情况只需 10^{-12}s 就会发生。

为了说明氢原子的线状光谱,1913 年丹麦的物理学家 Bohr(玻尔)在含核模



视频 1-1

经典原子结构模型

型的基础上,引用了 Planck(普朗克,德国)的量子论,提出了 Bohr 原子模型。按此模型,核外电子绕核做圆形轨道运动时,电子在一定的位置上有一定的能量,这种状态称为**定态**,定态电子不辐射能量。能量最低的定态,称为**基态**;能量较高的定态,称为**激发态**。这些不连续的能量定态,称为**能级**。电子可以从基态跃迁到激发态,需吸收能量;或者与此相反,则放出能量。这些能量变化都是量子化的。所谓“量子化”,是指质点的运动和运动中能量状态的变化是以一定距离或能量单元为基本单位做跳跃式变化的。

Bohr 原子模型成功地解释了氢原子的线状光谱,对其谱线频率的计算与实验十分吻合;提出了定态、能级和能量跃迁等重要概念;指出了微观粒子的运动特性之一——量子化,为光谱学和原子结构理论的发展做出了重大贡献。

但是除氢原子和类氢离子的光谱外,Bohr 模型无法解释其他核外有两个及两个以上电子的原子光谱。根本原因是,Bohr 只把电子看作粒子,而不了解微观粒子运动的另外两个特性——**波粒二象性**和**运动的统计性**。

1.1.2 近代原子结构模型

1. 波粒二象性

对于光的本性,历史上曾有过粒子说和波动说的长期争论。现已确认,光既具有波动性,又具有粒子性,这称为**波粒二象性**。这两种性质相互联系而又相互转化。一般说,与光传播的有关现象,如干涉、衍射、偏振等,波动性显著;而涉及光与实物相互作用,如光电效应、光压试验中,又主要表现为粒子性。

1924 年,de Broglie(德布罗意,法国)在光的波粒二象性的启发下,提出了**物质波**的新概念。他认为,任何实物粒子都具有波动性,与动量 $p = mv$ 的实物粒子相联系的物质波的波长 λ ,可由 de Broglie 关系式表示:

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

式中, m 为实物粒子质量, v 是它的运动速度, h 为 Planck 常量。公式右边表示粒子性,左边则由波长 λ 表示波动性,该式是实物粒子波粒二象性的统一。

对于质量较大,速度较慢的实物粒子,其产生的物质波波长极短,波动性可以忽略;但对电子、质子、中子、原子和分子等微观粒子,其物质波的波长均在可测量范围内,则必须考虑其波动性。换言之,**微观粒子都具有波粒二象性**。

三年后即 1927 年,de Broglie 的假设被 Davisson(戴维孙,美国)和 Germer(盖末,美国)的电子衍射实验所证实(图 1-1)。当一束能量较大的电子流穿过金属薄膜后,得到了一系列同心圆的图像,如同 X 射线衍射图。由实验测定的波长,与 de Broglie 关系式的计算结果相符。用中子、质子、原子等微观粒子流,也得到相同结果。从而证实了 de Broglie 波或物质波的存在。

2. 运动的统计性

由于微观粒子具有波粒二象性,我们不能像宏观物体那样用经典力学描述其运动的轨迹,只能用统计的办法描述其运动的规律。如用一束很弱的电子流,使电子通过金属一个一个地发生衍射,开始只是落到照相底片上一个一个的点,



视频 1-2

波粒二象性、德布罗意
物质波等