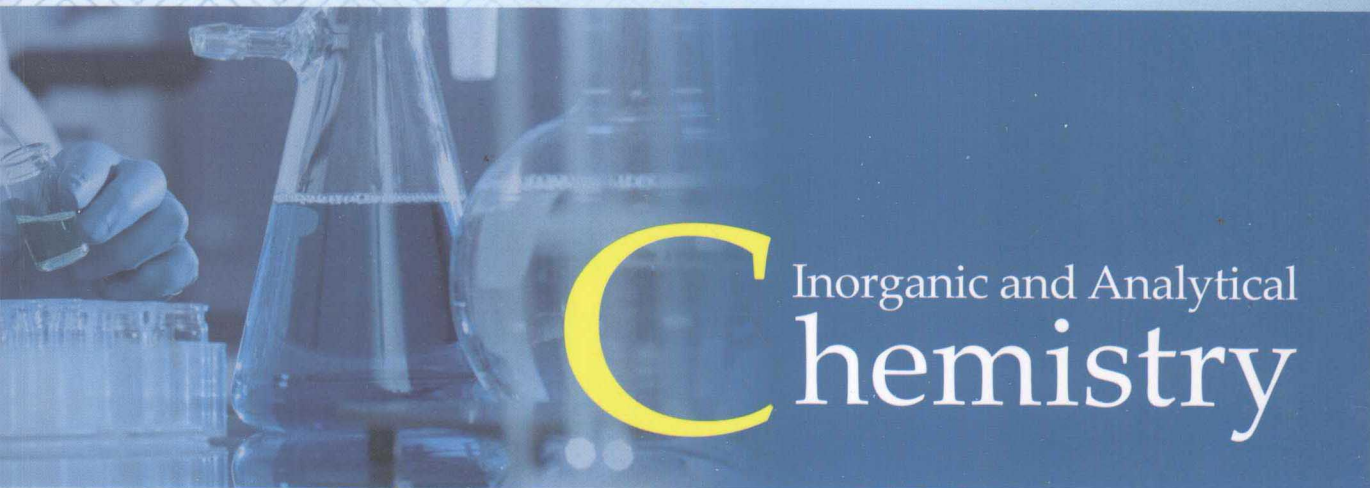


普通高等教育“十三五”规划教材



C Inorganic and Analytical Chemistry

无机及分析化学

周享春 / 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十三五”规划教材

无机及分析化学

主 编 周享春

副主编 刘华荣 童金强 孙代红

易洪潮 龚银香 陈 炼

王兰洁 蒋林玲



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书是无机及分析化学精品课程建设和教学改革的重要成果之一。本书系统地介绍了原子结构和分子结构理论, 化学反应的基本原理, 分散系统的基本性质和四大平衡(酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、配位平衡和氧化还原平衡)原理, 并在此基础上讨论了物质定量分析的基本方法(滴定分析、吸光光度法和电位分析法及常用的分离-富集方法), 重要元素及其化合物的结构、组成、性质及其变化规律。本书深入浅出, 既严谨规范, 又通俗易懂。

本书可作为化学、应用化学、化学工程与工艺、材料科学与工程、环境科学与工程、地化、地质、资工、油工、油化、轻工、医学检验、药学、生命科学、农业、林业、水产、动科、动医、食品等专业开设无机及分析化学或基础化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/周享春主编. —北京: 北京大学出版社, 2017. 1

(普通高等教育“十三五”规划教材)

ISBN 978-7-301-28028-7

I. ①无… II. ①周… 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(2017)第 024495 号

书 名	无机及分析化学 WUJI JI FENXI HUAXUE
著作责任者	周享春 主编
责任编辑	王显超 刘 丽
标准书号	ISBN 978-7-301-28028-7
出版发行	北京大学出版社
地 址	北京市海淀区成府路 205 号 100871
网 址	http://www.pup.cn 新浪微博: @北京大学出版社
电子信箱	pup_6@163.com
电 话	邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667
印 刷 者	北京鑫海金澳胶印有限公司
经 销 者	新华书店
定 价	787 毫米×1092 毫米 16 开本 29.5 印张 696 千字 2017 年 1 月第 1 版 2017 年 1 月第 1 次印刷 58.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

前 言

无机及分析化学是对化学、应用化学、化学工程与工艺、材料科学与工程、环境科学与工程、地化、地质、资工、油工、油化、轻工、医学检验、药学、生命科学、农业、林业、水产、动科、动医、食品等专业开设的一门学科基础课，是培养合格的、全面发展的化学化工类及相关专业人才整体知识结构、能力结构教学内容的重要组成部分。通过本课程的学习，使学生掌握化学反应的基本原理、原子结构的基本理论、元素化学的基本知识、误差的基本概念和化学分析的基本技能，培养学生分析和解决生产与科研中有关实际问题的能力。

本书的编写是无机及分析化学精品课程建设和教学改革的重要成果之一，具有以下特点。

(1) 努力做到基础性和应用性、系统性和前沿性的有机结合。既强化必要的基本理论和基础知识，又突出理论、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。

(2) 在本教材中，凡是在后续课程中还要学习的内容一律不编入其中。

(3) 把“四大”滴定分析放在第 11 章讲解，充分体现了滴定分析自身的相互联系和规律。

(4) 每章前都有“教学目标”，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) 以现行的中学化学和物理教学大纲为起点，深入浅出。既严谨规范，又通俗易懂。

(6) 结合典型范例讲述基本内容，并贯穿始终；书后习题力求减少传统的简单问答和为计算而计算的题型，增加了理论联系实际、诱导学生积极思考的综合性习题。

(7) 注重每个章节相关部分的衔接和必要的过渡，力求“来龙明，去脉清”。

(8) 以教材为依据制作多媒体课件，编写习题解答，便于学生自学。

(9) 采用中华人民共和国国家法定计量单位，采用国家标准所规定的符号。

本书由周享春担任主编，刘华荣、童金强、孙代红、易洪潮、龚银香、陈炼、王兰洁、蒋林玲担任副主编。具体分工如下：第 1、15 章及附录由周享春编写，第 11、12、13 章由刘华荣编写，第 9、10 章由童金强编写，第 4、6 章由孙代红编写，第 8 章由易洪潮编写，第 7 章由龚银香编写，第 2、14 章由陈炼编写，第 3 章由王兰洁编写，第 5 章由蒋林玲编写。周享春对全书各章节进行了全面修改并定稿，周享春(第 1~9 章、第 15 章)和刘华荣(第 10~14 章)对全书清样进行了审核和校对。周享春对全书习题进行了解答，其电子文档(PDF 版)免费供教师教学和学生使用时使用。

本书在编写过程中参考了兄弟院校同类教材的体系、内容及若干专著，在此深表谢意。有关参考书目列于书后。

由于编者水平有限、学识浅薄，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者和同行批评指正。

编 者

2016 年 12 月

目 录

第 1 章 原子结构与元素周期律	1	2.3.1 杂化轨道理论	45
1.1 核外电子的运动状态	1	2.3.2 价层电子对互斥理论 (VSEPR)	49
1.1.1 原子结构理论的发展 简史	1	2.4 分子间的作用力和氢键	52
1.1.2 核外电子运动的量子化 特性——氢原子光谱和 玻尔理论	3	2.4.1 分子间作用力	53
1.1.3 微观粒子的运动特征	4	2.4.2 氢键	54
1.1.4 核外电子运动状态的 描述	8	2.5 晶体知识简介	56
1.2 多电子原子结构	13	2.5.1 晶体的特征和分类	57
1.2.1 屏蔽效应与多电子原子中的 轨道能级顺序	13	2.5.2 离子晶体	58
1.2.2 原子核外电子的排布	16	2.5.3 分子晶体	59
1.2.3 原子结构与元素周期系的 关系	19	2.5.4 原子晶体	59
1.3 元素的原子半径、电离能、 电子亲合能和电负性	21	2.5.5 金属晶体	59
1.3.1 原子半径	21	2.6 离子极化	62
1.3.2 电离能	22	2.6.1 离子的极化能力和 变形性	62
1.3.3 电子亲合能(势)	23	2.6.2 离子极化对化学键型的 影响	63
1.3.4 电负性(χ)	24	2.6.3 离子极化对化合物性质的 影响	64
综合练习	25	2.6.4 多键型晶体	66
第 2 章 化学键与分子结构	31	综合练习	66
2.1 键参数和分子的性质	31	第 3 章 物质的聚集状态	70
2.1.1 键能	32	3.1 分散系	70
2.1.2 键长	33	3.1.1 分散系的概念	70
2.1.3 键角	34	3.1.2 分散系的分类	71
2.1.4 键的极性	34	3.2 溶液的浓度	71
2.1.5 分子的极性	34	3.2.1 物质的量浓度	72
2.2 化学键理论	36	3.2.2 质量摩尔浓度	72
2.2.1 离子键理论	36	3.2.3 摩尔分数	72
2.2.2 价键理论	37	3.2.4 质量分数	73
2.2.3 分子轨道理论	40	3.2.5 几种溶液浓度之间的 关系	73
2.3 多原子分子的空间构型	45	3.3 非电解质稀溶液的依数性	74
		3.3.1 溶液的蒸气压下降	74
		3.3.2 溶液的凝固点下降	75



3.3.3	溶液的沸点升高	77	4.4.4	影响化学平衡的因素	115
3.3.4	溶液的渗透压	78	综合练习		118
3.4	胶体溶液	79	第5章 化学反应速率		122
3.4.1	分散度和表面吸附	79	5.1	化学反应速率的概念	122
3.4.2	胶团结构	80	5.2	反应历程和化学反应速率方程	124
3.4.3	胶体溶液的性质	81	5.2.1	反应历程与基元反应	124
3.4.4	溶胶的稳定性与聚沉	82	5.2.2	化学反应速率方程	124
3.5	高分子溶液和乳浊液	83	5.3	简单反应级数的反应	127
3.5.1	高分子溶液	83	5.3.1	零级反应	127
3.5.2	高分子化合物对溶胶的保护作用	84	5.3.2	一级反应	128
3.5.3	高分子溶液的盐析	84	5.3.3	二级反应	129
3.5.4	表面活性剂	84	5.4	反应速率理论	129
3.5.5	乳状液	85	5.4.1	有效碰撞理论	129
3.6	电解质溶液	86	5.4.2	过渡状态理论	130
综合练习		87	5.5	影响化学反应速率的因素	131
第4章 热化学及化学反应的方向和限度		90	5.5.1	浓度对反应速率的影响	131
4.1	热力学基础知识	90	5.5.2	温度对反应速率的影响	132
4.1.1	化学反应进度	90	5.5.3	催化剂对反应速率的影响	133
4.1.2	系统和环境	92	5.6	化学反应基本原理的应用	135
4.1.3	状态和状态函数	93	综合练习		135
4.1.4	过程和途径	93	第6章 酸碱平衡		138
4.1.5	热和功	94	6.1	酸碱质子理论	138
4.1.6	热力学能(U)	94	6.1.1	酸碱理论简介	139
4.1.7	热力学第一定律	95	6.1.2	酸碱的相对强弱	142
4.2	热化学	95	6.2	溶液酸度的计算	146
4.2.1	化学反应热效应	95	6.2.1	质子平衡式	146
4.2.2	盖斯定律	97	6.2.2	一元弱酸(碱)水溶液酸度的计算	147
4.2.3	反应焓变的计算	98	6.2.3	多元弱酸(碱)水溶液酸度的计算	148
4.3	化学反应的方向和限度	103	6.2.4	两性物质的水溶液	148
4.3.1	化学反应的自发性	103	6.2.5	酸碱平衡的移动	151
4.3.2	熵	104	6.2.6	酸碱指示剂	153
4.3.3	化学反应方向的判据	106	6.3	缓冲溶液	157
4.3.4	标准摩尔生成吉布斯函数与标准摩尔反应吉布斯函数变	109	6.3.1	缓冲溶液的概念和组成	157
4.4	化学平衡及其移动	110	6.3.2	缓冲作用原理	158
4.4.1	可逆反应与化学平衡	111	6.3.3	缓冲溶液 pH 的计算	158
4.4.2	平衡常数	111			
4.4.3	标准平衡常数与标准摩尔吉布斯函数变	114			

6.3.4 缓冲容量	159	8.4.1 配位平衡常数	200
6.3.5 重要的缓冲溶液	161	8.4.2 配位平衡的移动	201
6.4 弱酸(碱)溶液中各型体的分布	161	8.5 配位化合物的重要性	206
6.4.1 一元弱酸(碱)溶液	161	8.5.1 分析技术	206
6.4.2 多元弱酸(碱)溶液	163	8.5.2 湿法冶金	207
综合练习	164	8.5.3 无机离子的分离和 提纯	207
第7章 沉淀-溶解平衡	167	8.5.4 配位催化作用	207
7.1 溶度积原理	167	8.5.5 染料工业	207
7.1.1 溶度积常数	167	8.5.6 电镀与电镀液的处理	208
7.1.2 溶度积和溶解度的 相互换算	168	8.5.7 生命科学中的配合物	208
7.2 沉淀的类型及溶度积规则	169	综合练习	208
7.2.1 沉淀的类型和性质	169	第9章 氧化还原反应与电化学	212
7.2.2 溶度积规则	170	9.1 氧化还原反应的基本概念	212
7.3 沉淀-溶解平衡的移动	171	9.1.1 氧化值	212
7.3.1 同离子效应和盐效应	171	9.1.2 氧化与还原	213
7.3.2 沉淀的溶解	173	9.1.3 氧化还原反应方程式的 配平	214
7.3.3 影响沉淀溶解度的 其他因素	176	9.2 电极电势	216
7.4 多种沉淀之间的转化	177	9.2.1 原电池	216
7.4.1 分步沉淀	177	9.2.2 电极电势	218
7.4.2 沉淀的转化	179	9.2.3 标准电极电势	218
7.5 沉淀的纯度及影响沉淀纯度的 因素	179	9.2.4 原电池的电动势和化学反应 吉布斯函数之间的 关系	220
7.5.1 共沉淀现象	179	9.2.5 能斯特公式	221
7.5.2 后沉淀现象	181	9.2.6 电极物质浓度对电极电势的 影响	222
综合练习	181	9.2.7 条件电极电势	224
第8章 配位化合物	184	9.3 电极电势的应用	226
8.1 配位化合物的组成和命名	184	9.3.1 比较氧化剂或还原剂的 相对强弱	226
8.1.1 配位化合物的定义	184	9.3.2 计算原电池的标准电动势 E^\ominus 和 电动势 E	227
8.1.2 配位化合物的组成	185	9.3.3 判断氧化还原反应进行的 方向	227
8.1.3 配位化合物的命名	187	9.3.4 判断氧化还原反应进行的 次序	227
8.2 配位化合物的类型与 异构现象	189	9.3.5 计算氧化还原反应的 平衡常数	228
8.2.1 配位化合物的类型	189		
8.2.2 配位的异构现象	191		
8.3 配位化合物的化学键理论	193		
8.3.1 价键理论	193		
8.3.2 晶体场理论	196		
8.4 配离子在溶液中的解离平衡	200		



9.3.6 测定溶液的 pH 及物质的某些常数	228
9.4 元素标准电极电势图及其应用	229
9.4.1 元素标准电极电势图	229
9.4.2 元素标准电极电势图的应用	230
9.5 影响氧化还原反应速率的因素	231
9.5.1 浓度	231
9.5.2 温度	231
9.5.3 催化剂	231
9.5.4 诱导作用	232
9.6 电解	232
9.6.1 电解的基本概念	232
9.6.2 法拉第电解定律	233
9.6.3 分解电压与超电势	233
9.6.4 电解池中两极的电解产物	234
9.6.5 电解的应用	236
综合练习	237
第 10 章 定量分析概论	240
10.1 概述	240
10.1.1 分析化学的任务和作用	240
10.1.2 分析方法的分类	240
10.1.3 定量分析过程	241
10.1.4 定量分析结果的表示	242
10.2 定量分析中的误差	243
10.2.1 测定值的准确度与精密度	243
10.2.2 定量分析误差产生的原因	246
10.2.3 误差的减免	248
10.3 实验数据的统计处理	248
10.3.1 可疑数据的取舍	248
10.3.2 平均值的置信区间	249
10.3.3 分析结果的数据处理与报告	251
10.4 有效数字的修约及其运算规则	251
10.4.1 有效数字及其位数	251
10.4.2 有效数字的运算规则	252
综合练习	253
第 11 章 滴定分析	257
11.1 滴定分析法概述	257
11.1.1 滴定分析法和分类	257
11.1.2 滴定分析法对化学反应的要求	258
11.1.3 滴定方式	258
11.1.4 标准溶液和基准物质	259
11.1.5 滴定分析中的计算	260
11.2 酸碱滴定法	261
11.2.1 酸碱滴定曲线	261
11.2.2 酸碱标准溶液的配制和标定	267
11.2.3 酸碱滴定应用举例	268
11.3 沉淀滴定法	270
11.3.1 概述	270
11.3.2 确定终点的方法	270
11.3.3 莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法的测定原理及应用比较	274
11.4 氧化还原滴定法	274
11.4.1 氧化还原滴定法概述	274
11.4.2 常用的氧化还原滴定方法	282
11.5 配位滴定法	292
11.5.1 配位滴定法概述	292
11.5.2 EDTA 配合物的条件稳定常数	294
11.5.3 配位滴定曲线	296
11.5.4 配位滴定中酸度的控制	298
11.5.5 金属指示剂	299
11.5.6 EDTA 标准溶液的配制与标定	301

11.5.7 配位滴定方式及其 应用	302	13.2.5 卤素元素	382
11.5.8 提高配位滴定选择性的 方法	303	13.2.6 稀有气体(简介)	386
综合练习	306	综合练习	387
第 12 章 吸光光度法和 电位分析法	313	第 14 章 过渡元素	390
12.1 吸光光度法	314	14.1 d 区元素	390
12.1.1 吸光光度法的 基本原理	314	14.1.1 d 区元素概述	390
12.1.2 紫外-可见分光 光度计	319	14.1.2 钛、锆和铪	393
12.1.3 吸光光度法分析条件的 选择	322	14.1.3 钒、铌和钽	394
12.1.4 吸光光度法的 分析方法	326	14.1.4 铬、钼和钨	396
12.1.5 吸光光度法应用实例 ..	327	14.1.5 锰、锝和铼	400
12.2 电位分析法	330	14.1.6 铁系元素	402
12.2.1 离子选择性电极的分类及 响应机理	331	14.1.7 铂系元素	408
12.2.2 离子选择性电极的 性能参数	335	14.2 ds 区元素	409
12.2.3 直接电位法	337	14.2.1 铜族元素	409
12.2.4 电位滴定法	340	14.2.2 锌族元素	414
综合练习	343	14.3 f 区元素	419
第 13 章 主族元素	347	14.3.1 镧系元素	419
13.1 s 区元素	347	14.3.2 铜系元素概述	421
13.1.1 碱金属和碱土金属 概述	348	综合练习	421
13.1.2 碱金属和碱土金属的 化合物	348	第 15 章 常用的分离和富集方法	424
13.1.3 碱金属和碱土金属的制备及 用途	351	15.1 沉淀分离法	425
13.1.4 对角线规则	351	15.1.1 无机沉淀剂沉淀 分离法	425
13.2 p 区元素	352	15.1.2 有机沉淀剂沉淀 分离法	427
13.2.1 硼族元素	352	15.1.3 盐析法	428
13.2.2 碳族元素	357	15.1.4 等电点沉淀法	428
13.2.3 氮族元素	366	15.2 溶剂萃取分离法	428
13.2.4 氧族元素	374	15.2.1 萃取分离的基本原理 ..	429
		15.2.2 重要萃取体系	431
		15.2.3 萃取操作方法	433
		15.3 离子交换分离法	434
		15.3.1 离子交换树脂	434
		15.3.2 离子交换树脂的交联度和 交换容量	435
		15.3.3 离子交换色谱法	435
		15.3.4 离子交换分离法的 操作	436



15.3.5 离子交换分离法的 应用实例	437
15.4 经典液相色谱分离法	438
15.4.1 色谱分离法简述	438
15.4.2 柱色谱	438
15.4.3 纸色谱	439
15.4.4 薄层色谱	441
综合练习	442
附录	445
附录 I 本书采用的法定计量单位 ...	445
附录 II 一些重要的物理常数和常用量的 符号及名称	446
附录 III 一些物质的热力学性质 (298.15K, $p=100\text{kPa}$)	447
附录 IV 弱酸、弱碱的解离常数 $K^{\ominus}(25^{\circ}\text{C})$	450
附录 V 某些配离子的标准稳定 常数	451
附录 VI 常见难溶电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(298.15\text{K})$	452
附录 VII 标准电极电势 $\varphi^{\ominus}(298.15\text{K})$...	453
附录 VIII 部分条件电极 电势(298.15K)	457
附录 IX 元素周期表	459
参考文献	460

第 1 章

原子结构与元素周期律



教学目标

- (1) 了解核外电子运动的特殊性——波粒二象性。
- (2) 理解波函数角度分布图，电子云角度分布图和电子云径向分布图。
- (3) 掌握四个量子数的量子化条件及其物理意义；掌握电子层，电子亚层，能级和轨道等的含义。
- (4) 能运用不相容原理、能量最低原理和洪特规则写出一般元素的原子核外电子排布式和价电子构型。
- (5) 理解原子结构和元素周期表的关系，元素若干性质(原子半径、电离能、电子亲和能和电负性)与原子结构的关系。

迄今为止，人们已发现了 118 种元素。正是这些元素的原子组成了数以万计的具有不同性质的物质。物质在性质上的差别是由于物质的内部结构不同而引起的。物质进行化学反应的基本微粒是原子，在化学反应中，原子核并不发生变化，只是核外电子的运动状态发生变化。因此，要了解物质的性质、化学反应及性质与结构之间的关系，必须首先研究原子的内部结构，特别是原子结构及核外电子的运动状态。

1.1 核外电子的运动状态

1.1.1 原子结构理论的发展简史

面对丰富多彩的客观物质世界，古代的希腊、中国和印度的自然哲学家对物质之源提出了许多臆测。公元前约四百年，古希腊唯物主义哲学家德漠克利特(Democritus)提出了万物由“原子”产生的思想。希腊语中，“atoms”意为“不可再分”。尽管德漠克利特的



概念与现代原子概念相当接近，但在当时的争论中却不占上风。另一位古希腊唯心主义哲学家亚里士多德(Aristotle)提出物质是由土、气、火、水四种元素组成。例如，一段木材燃烧能产生火和烟(气)，余下灰烬(土)，也许瞬间有少量树液(水)出现。四元素说占统治地位长达一千五百年。

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，化学实验室里开始有了较精密的天平，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，进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。这些定律主要有：质量守恒定律，即参加化学反应的全部反应物的质量等于反应后全部产物的质量；定组成定律，即一种纯净的化合物无论来源如何，各组分元素的质量都有一定的比例；倍比定律，即当甲乙两元素相互化合生成两种以上化合物时，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互成简单整数比。例如，氢和氧互相化合生成水和过氧化氢，在这两种化合物中，氢和氧的质量比分别是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规律，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，从而用统一的观点去阐明各个规律的本质。

1803年，道尔顿(Dalton)提出了第一个现代原子论，其主要内容有以下三点。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的。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。

1811年，意大利化学家阿佛伽德罗(Avogadro)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，则形成化合物的分子。他强调，不应把单质分子和简单原子混为一谈。同时，他还提出了著名的阿佛伽德罗定律：同温同压下，同体积的气体含有相同的分子数。

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，澄清了长期以来的混乱。但原子分子论也只是一定历史发展阶段的相对真理。19世纪末，科学上一系列新的发现，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一个新的阶段。

19世纪末，生产技术的发展，使人类可以借助于实验来观察电子的行踪，确定电子的荷质比。1897年，汤姆逊(Thomson)发现了电子，使原子不可再分的概念永远被摒弃。发现电子后，汤姆逊当即提出了自己关于原子结构的模型。他认为，原子是由带正电的连续体和在其内部运动的负电子构成的。该模型提出不久就面临了困境。

随着电子的发现，接着又发现了 α 粒子、质子和中子，特别是1911年卢瑟福(Rutherford)的 α 粒子散射实验证明：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。卢瑟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、原子的稳定性和线状光谱发生了矛盾。按照麦克斯韦(Maxwell)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，电子的能量将逐渐地减小，最终会落到带正电的原子核上。但事实上，原子却是稳定地存在着，并且原子可以发射出频率不连续的线状光谱。

20世纪初，量子论和光子学说使人类对原子结构的认识发生了质的飞跃。1905年，爱因斯坦(Einstein)提出了光子学说。其主要根据是：当光照射时，某些金属会发生光电效应。光电效应证明，光不仅具有波动性，而且具有粒子性，即具有波粒二象性。

1913年，玻尔(Bohr)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所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。用牛顿经典力学来认识电子运动规律的主要困难在于：电子是微观粒子，它的质量很小，又在原子这样小的空间(直径约 10^{-10} m)内作高速运动。计算求得氢原子在正常状态下电子的运动速度为 $2.18 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，约为光速的1%。因此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能的；微观粒子具有波粒二象性，需要用量子力学来描述。

1926年，奥地利物理学家薛定谔(Schrodinger)建立了原子结构的量子力学理论，提出了描述微观粒子(电子)运动的波动方程——薛定谔方程。

1.1.2 核外电子运动的量子化特性——氢原子光谱和玻尔理论

1. 氢原子光谱

核外电子的分布规律和运动状态，以及近代原子结构理论的研究和确立都是从氢原子光谱实验开始的。如果把一只装有氢气的放电管，通过高压电流，则氢原子被激发后所发出的光经过棱镜分光后，在可见、紫外、红外光区可得到一系列按波长次序排列的不连续的线状光谱。在可见光区(波长 $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$)有4条颜色不同的谱线，通常用 H_α (红, 656.3nm), H_β (绿, 486.1nm), H_γ (蓝, 434.1nm), H_δ (紫, 410.2nm)来表示，如图1-1所示。

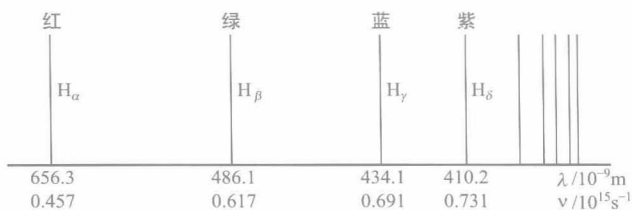


图 1-1 氢原子光谱在可见光区的主要谱线

如何解释氢原子线状光谱的实验事实？当时被科学界承认的卢瑟福行星式原子模型已无能为力。按照经典电磁学理论，如果电子绕核做圆周运动，它应该不断发射出连续的电磁波，那么原子光谱应该是连续的，而且电子的能量应该因此而逐渐降低，并最终坠入原子核。然而事实并非如此，原子能稳定的存在，且可以发射出频率不连续的线状光谱。那



么氢原子光谱与氢原子核外电子的运动状态有怎样的关系呢?

2. 玻尔理论

丹麦年轻的物理学家玻尔(Bohr)从普朗克(Planck)的量子学说和爱因斯坦的光子学说的成功中获得启示,于1913年在卢瑟福有核原子模型的基础上,提出了氢原子结构的玻尔理论,其要点如下。

(1) 在原子中,电子不能沿着任意的轨道绕核运动,而只能在那些符合一定条件的轨道上运动。电子在这种轨道上运动时,既不吸收能量也不放出能量,而是处于一种稳定状态。

(2) 电子在不同轨道上运动时具有不同的能量,电子运动时所处的能量状态称为能级。电子在轨道上运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值,即电子的能量是量子化的。玻尔推导出轨道半径和能量的关系式如下:

$$r_n = a_0 n^2 \quad (1-1)$$

$$E_n = -B \frac{1}{n^2} = -2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} \quad (1-2)$$

式中, n 为量子数,其值可取1,2,3等正整数;负号表示原子核对电子的吸引; $B = 2.179 \times 10^{-18} \text{J}$ 。当 $n=1$ 时,轨道半径为52.9pm,能量 $E = -2.179 \times 10^{-18} \text{J}$,是离核最近、能量最低的轨道,这时的能量状态称为氢原子的基态能级。 $n=2, 3, \dots$,轨道依次离核渐远,且能量逐渐升高,这些能量状态称为氢原子的激发态能级。

(3) 只有当电子在不同轨道之间跃迁时,才有能量的吸收或放出。当电子从能量较高(E_2)的轨道跃迁到能量较低(E_1)的轨道时,原子以辐射一定频率的光的形式放出能量。光的频率取决于跃迁两能级间的能量差,光子的能量与辐射能的频率成正比:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu \quad (1-3)$$

式中, h 为普朗克常数($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$), E 的常用单位为J。

玻尔理论不是直接由实验方法确立的,而是在上述三条假设的基础上进行数学处理的结果。应用上述玻尔理论可以解释氢原子光谱,当电子从 $n=3, 4, 5, 6$ 等轨道跃迁到 $n=2$ 的轨道时,按式(1-2)和式(1-3)计算求得:辐射出来的原子光谱的波长分别等于656.3nm、486.1nm、434.1nm、410.2nm,即氢原子光谱中可见光区的 H_α 、 H_β 、 H_γ 和 H_δ 的波长。

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱线的形成和规律,其精确程度令物理学界大为震惊,玻尔因此获得1922年诺贝尔物理学奖。然而应用玻尔理论,除氢原子和某些单电子类氢离子(单电子离子如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 、 B^{4+} 等)尚能得到基本满意的结果外,不能说明多电子原子光谱,也不能说明氢原子光谱的精细结构,对于原子为什么能够稳定存在也未能做出满意的解释。这是因为电子是微观粒子,它的运动不遵守经典力学规律而有其特有的性质和规律。玻尔理论虽然引入了量子化思想,但并没有完全摆脱经典力学的束缚,它的电子绕核运动的固有轨道的观点不符合微观粒子运动的特性,因此玻尔理论必将被随后发展起来的量子力学理论所代替。

1.1.3 微观粒子的运动特征

与宏观物体相比,分子、原子、电子等物质称为微观粒子。微观粒子的运动规律有别于

宏观物体，有其自身特有的运动特征和规律，即波粒二象性，体现在量子化及统计性上。

1. 波粒二象性

光的本质是波，还是微粒的问题，在 17~18 世纪一直争论不休。光的干涉、衍射现象表现出光的波动性，而光压、光电效应则表现出光的粒子性，说明光既具有波的性质又具有微粒的性质，称为光的波粒二象性(wave-particle duality)。光子具有运动质量，根据爱因斯坦提出的质能定律：

$$E=mc^2 \quad (1-4)$$

光子的能量与光波的频率 ν 成正比：

$$E=h\nu \quad (1-5)$$

式中，比例常数 h 称为普朗克常数， $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； c 为光速， $c=2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 结合式(1-4)、式(1-5)及

$$c=\lambda\nu$$

光的波粒二象性可表示为

$$\begin{aligned} mc &= E/c = h\nu/c \\ p &= h/\lambda \end{aligned} \quad (1-6)$$

式中， p 为光子的动量。

2. 德布罗依波

1924 年，法国物理学家德布罗依(De Broglie)在光的波粒二象性启发下，大胆假设微观粒子的波粒二象性是一种具有普遍意义的现象。他认为不仅光具有波粒二象性，而且所有微观粒子，如电子、原子等也具有波粒二象性，并预言高速运动的微观粒子(如电子等)的波长为

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1-7)$$

式中， m 是微观粒子的质量， v 是微观粒子的运动速度， p 是微观粒子的动量。式(1-7)即为著名的德布罗依关系式。虽然它形式上与式(1-6)(爱因斯坦的关系式)相同，但必须指出，将波粒二象性的概念从光子应用于微观粒子，当时还是一个全新的假设。这种实物微粒所具有的波称为德布罗依波(也称物质波)。

1927 年，德布罗依的大胆假设被戴维逊(Davisson)和盖革(Geiger)的电子衍射实验所证实，电子衍射实验示意图如图 1-2 所示。他们发现，当经过电势差加速的电子束入射到镍单晶上，观察散射电子束的强度与散射角的关系，结果得到完全类似于单色光通过小圆孔那样的衍射图像。从实验所得的衍射图，可以计算电子波的波长。结果表明，动量 p 与波长 λ 之间的关系完全符合式(1-7)，说明德布罗依的关系式是正确的。

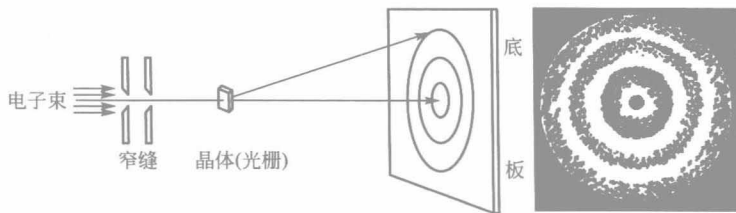


图 1-2 电子衍射实验示意图



电子衍射实验表明：一个动量为 p 、能量为 E 的微观粒子，在运动时表现为一个波长为 $\lambda=h/mv$ 、频率为 $\nu=E/h$ 的沿微粒运动方向传播的波(物质波)。因此，电子等实物微粒也具有波粒二象性。

【例 1-1】 电子的质量为 $9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，当在电势差为 1.00 V 的电场中运动速度达 $6.00 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，其波长为多少？

解：根据式(1-7)，
$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v_e}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.10 \times 10^{-31} \times 6.00 \times 10^5} \approx 1.21 \times 10^{-9} \text{ (m)}$$

该电子波长与 X 射线的波长相当，可用实验测定。

实验进一步证明，不仅电子，其他如质子、中子和原子等一切微观粒子均具有波动性，都符合式(1-7)的关系。由此可见，波粒二象性是微观粒子运动的特征。因而描述微观粒子的运动不能用经典的牛顿力学理论，而必须用建立在量子力学理论基础上的波动方程。

3. 量子化

太阳或白炽灯发出的白光，通过三角棱镜的分光作用，可分出红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等光谱，这种光谱称为连续光谱(continuous spectrum)。而原子(离子)受激发后则产生不同种类的光线，经三角棱镜分光后，得到分立的、彼此间隔的线状光谱(line spectrum)，称原子光谱(atomic spectrum)。相对于连续光谱，原子光谱为不连续光谱(uncontinuous spectrum)。任何原子被激发后都能产生原子光谱，光谱中每条谱线表征光的相应波长和频率。不同的原子有各自不同的特征光谱。氢原子光谱是最简单的原子光谱。例如，氢原子光谱中从红外区到紫外区，呈现多条具有特征频率的谱线。

1913 年，瑞典物理学家里德伯(Rydberg)仔细测定了氢原子光谱在可见光区各谱线的频率，找出了能概括谱线之间关系的公式——里德伯公式：

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-8)$$

式中， n_1, n_2 为正整数，且 $n_2 > n_1$ ； $R_H = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ，称里德伯常数。

当把 $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, 6$ 分别代入式(1-8)，可计算出可见光区 4 条谱线的频率。如 $n_2 = 3$ 时：

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 0.457 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8}{0.457 \times 10^{15}} \approx 656 \times 10^{-9} \text{ m} = 656 \text{ nm} (H_\alpha \text{ 线})$$

当 $n_1 = 1, n_2 > 1$ 或 $n_1 = 3, n_2 > 3$ 时，可分别求得氢原子在紫外区和红外区谱线的频率。

氢原子光谱为何符合里德伯公式？显然氢原子光谱与氢原子的电子运动状态之间存在着内在联系。1913 年，丹麦物理学家玻尔在他的原子模型(称为玻尔模型)中指出：

(1) 氢原子中，电子可处于多种稳定的能量状态(这些状态称为定态)，每一种可能存在的定态，其能量大小必须满足

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{ (J)}$$

式中, 负号表示核对电子的吸引; n 为任意正整数 $1, 2, 3, \dots$, $n=1$ 即氢原子处于能量最低的状态, 也称基态, 其余为激发态。

(2) n 愈大, 表示电子离核愈远, 能量愈高。 $n=\infty$ 时, 表示电子不再受原子核的吸引, 离核而去, 这一过程称为电离。 n 的大小表示氢原子的能级高低。

(3) 电子处于定态时的原子并不辐射能量。电子由一种定态(能级)跃迁到另一种定态(能级)的过程中, 以电磁波的形式放出或吸收辐射能($h\nu$), 辐射能的频率取决于两定态能级的能量之差:

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

由高能态跃迁到低能态($\Delta E < 0$), 则放出辐射能; 反之, 则吸收辐射能。氢原子能级与氢原子光谱之间的关系如图 1-3 所示。

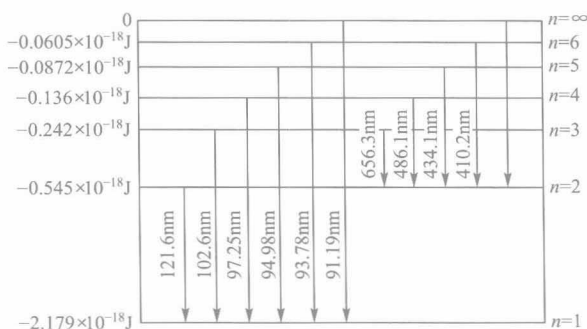


图 1-3 氢原子能级与光谱的关系

由上所述及图 1-3 可知, 原子中电子的能量状态不是任意的, 而是有一定条件的, 它具有微小而分立的能量单位——量子(quantum)($h\nu$)。也就是说, 物质吸收或放出的能量就像物质微粒一样, 只能以单个的、一定分量的能量, 一份一份地按照这一基本分量($h\nu$)的倍数吸收或放出能量, 即能量是量子化的。由于原子的两种定态能级之间的能量差不是任意的, 即能量是量子化的、不连续的, 由此产生的原子光谱必然是分立的、不连续的。

微观粒子的能量及其他物理量具有量子化的特征是一切微观粒子的共性, 是区别于宏观物体的重要特性之一。

4. 测不准原理

在经典力学中, 宏观物体在任一瞬间的位置和动量都可以用牛顿定律准确测定。例如, 太空中的卫星, 人们在任何时刻都能同时准确测知其运动速度(或动量)和空间位置(相对于参考坐标)。换言之, 它的运动轨道是可测知的, 即可以描绘出物体的运动轨迹(轨道)。

而对具有波粒二象性的微观粒子, 它们的运动并不服从牛顿定律, 不能同时准确测定它们的速度和位置。1927 年, 海森堡(Heisenberg)经严格推导提出了测不准原理(uncertainty principle): 电子在核外空间所处的位置(以原子核为坐标原点)与电子运动的动量两者不能同时准确地测定, Δx (位置误差)与 Δp (动量误差)的乘积为一定值 $\frac{h}{4\pi}$, 即

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \frac{h}{4\pi} \quad (1-10)$$