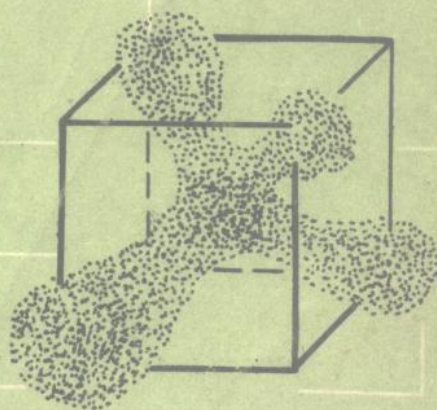


# 无机化学原理

清华大学 化学与化学工程系 无机化学教研组编

(上册)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$



1981.5.

54.4  
503  
=1

## 前 言

《无机化学》是为我校化学与化学工程系各专业及土木环境系环境保护专业一年级学生开设的基础课。原来的授课期为一年。自 80 级起，授课期改为一学期，总学时为 120，包括讲课和实验两部份。另有《高等无机化学实验》及《络合物化学》两门课程，将在四年级开设。根据这种情况及 80 级教学实践的结果，我们感到必须要有一套与此相适应的教学方案与教材。于是在以往教学实践的基础上，根据教育部颁发的《工科院校无机化学教学大纲》并参照化学系的相应要求。对本课程的各个教学环节的目的、要求和学时作了适当的安排，相应地编写了各部份的教材。

《无机化学》课程任务是由两部份主要教学环节来完成的：80 学时《无机化学原理》的讲授与 40 左右学时《无机化学实验》的学习和训练。另外，还配备有少量的辅导小课和大量的练习作业。以期为学生提供后续课程学习所必要的基础知识与实验技能。

《无机化学原理》包括三部份基本内容：化学反应的一般规律；结构化学的基础知识及元素周期律。本教材试图在宏观的化学反应热力学规律及微观的原子结构、化学键理论基础。通过典型元素及化合物阐明元素周期律的具体内容，《无机化学实验》是在《无机化学原理》课堂讲授的基础上，通过自学和实验，较广泛深入地学习无机化学原理与常见元素及化合物的性质。同时进行一定的实验操作与技能的培养。在各个教学环节上力图贯彻唯物辩证法、理论联系实际，培养和提高学生运用基本理论与基本知识去分析和解决问题的能力。

由于我们水平的限制及时间仓促，差错势所难免，恳请大家不吝指正。

编者 1981. 5. 于北京

# 目 录 (上册)

第一章 原子结构与元素周期律	1
§ 1-1 原子结构的复杂性——历史的回顾	1
1-1-1 原子学说	1
1-1-2 原子的组成	2
§ 1-2 玻尔的氢原子理论	5
1-2-1 玻尔理论的要点	5
1-2-2 玻尔理论的意义	7
§ 1-3 原子中电子状态描述的近代概念	10
1-3-1 波粒二象性	10
1-3-2 德布洛依关系式	10
1-3-3 原子中电子运动的规律	12
1-3-4 原子中电子状态的描述	13
§ 1-4 原子结构与元素周期表	16
1-4-1 多电子原子中电子排布的规则	18
1-4-2 原子结构与元素周期表	23
§ 1-5 原子结构与元素的基本性质	27
1-5-1 决定原子性质的结构因素	27
1-5-2 原子吸引电子的能力	33
1-5-3 化合价	41
§ 1-6 本章的基本内容与要求	44
参考资料	48
思考与作业	48
第二章 物质的化学变化 (一) ——化学变化中的质的关系和能的关系	51
§ 2-1 化学变化的特征与观察	51
§ 2-2 化学反应的分类与反应方程式的配平	53
2-2-1 化学反应的分类	53
2-2-2 化学反应方程式	54
2-2-3 氧化还原反应方程式的配平	54
2-2-4 非氧化还原反应方程式的配平	61
§ 2-3 物质质量的计量	62
2-3-1 SI 制介绍	62
2-3-2 物质质量的单位——摩尔 (mol)	63

2-3-3	溶液浓度的计量单位——物质的浓度	65
2-3-4	气体的计量	67
§ 2-4	化学反应中的质量关系——方程式计算	72
2-4-1	质量守恒定律	72
2-4-2	应用方程式计算	73
2-4-3	举例	73
§ 2-5	化学反应中的能量关系——热化学	75
2-5-1	化学反应热效应 (Q)	75
2-5-2	焓变 ( $\Delta H$ )	76
2-5-3	热化学方程式	77
2-5-4	化学反应热效应的计算	78
§ 2-6	热化学的某些应用	83
2-6-1	由反应热提供能源	83
2-6-2	金属热还原法——元素亲氧序	84
2-6-3	比较化合物的热稳定性	85
2-6-4	分子型化合物的稳定性——键焓与生成焓	86
2-6-5	非分子型化合物的稳定性——晶格焓	89
2-6-6	结束语	92
§ 2-7	本章的基本内容与要求	93
	参考资料	94
	思考与作业	94
第三章	物质的化学变化 (二) —— 化学反应速度与程度	106
§ 3-1	化学反应速度	106
3-1-1	反应速度	106
3-1-2	反应速度理论	109
3-1-3	反应机理概念	113
§ 3-2	影响化学反应速度的因素	114
3-2-1	反应物的浓度对反应速度的影响	114
3-2-2	反应温度对反应速度的影响	120
3-2-3	催化剂对反应速度的影响	123
§ 3-3	化学反应程度	127
3-3-1	化学反应的可逆性	128
3-3-2	化学平衡的建立与特点	128
3-3-3	化学平衡常数	129
3-3-4	平衡常数的应用	133
§ 3-4	影响平衡位置的因素	137
3-4-1	浓度 (或分压) 对平衡位置的影响	137

3-4-2	总压力对平衡位置的影响	139
3-4-3	温度对平衡位置的影响	140
3-4-4	催化剂不影响平衡位置	142
3-4-5	平衡移动原理	143
§ 3-5	反应自发进行的判据	144
3-5-1	反应自发进行的质的判据与能的判据	144
3-5-2	熵 ( $S$ ) 与熵变 ( $\Delta S$ )	145
3-5-3	反应的推动力——自由能的变化 ( $\Delta G$ )	148
3-5-4	平衡常数的理论确定	151
§ 3-6	固氮反应条件的确定	152
§ 3-7	本章的基本内容与要求	156
	参考资料	160
	思考与作业	160
第四章	离子互换反应与元素的酸碱性	168
§ 4-1	物质在水中的行为	168
4-1-1	物质在水中的行为	168
4-1-2	水的分子结构与溶剂性能	169
4-1-3	溶解过程的热力学分析	171
4-1-4	离解过程的热力学分析	175
§ 4-2	水的离解与水溶液的酸碱性	178
4-2-1	水的离解平衡	178
4-2-2	水溶液的酸碱性 with pH 值	180
4-2-3	水溶液酸碱性的实验确定	181
§ 4-3	水溶液中的单一离子平衡	182
4-3-1	一元弱电解质的离解平衡	182
4-3-2	络离子络合平衡的近似处理	188
4-3-3	难溶强电解质的溶解平衡	190
4-3-4	电解质对离子平衡的影响	195
§ 4-4	水溶液中的多重离子平衡	203
4-4-1	多元弱电解质的分级离解平衡	203
4-4-2	盐的水解	208
4-4-3	分步沉淀与沉淀转化	221
§ 4-5	离子平衡的若干应用实例	223
4-5-1	难溶氢氧化物的沉淀或溶解	223
4-5-2	难溶硫化物的沉淀或溶解	228
4-5-3	溶解沉淀的化学方法	233
4-5-4	小结: 离子互换反应进行的方向与程度	241

§ 4-6 元素氢氧化物的酸碱性 .....	243
4-6-1 氢氧化物的酸式离解与碱式离解 .....	244
4-6-2 氢氧化物酸碱性的规律——ROH 规律 .....	244
4-6-3 无机含氧酸的强度——鲍林规则 .....	249
4-6-4 掌握元素酸碱性的实际意义 .....	253
§ 4-7 酸碱理论 .....	255
4-7-1 酸碱的“水—离子论” .....	256
4-7-2 酸碱的“溶剂论” .....	257
4-7-3 酸碱的“质子论” .....	258
4-7-4 酸碱的“电子论” .....	264
§ 4-8 本章的基本内容与要求 .....	266
参考资料 .....	268
思考与作业 .....	268

附录在下册

# 第一章 原子结构与元素周期律

化学变化(有时也称为“化学反应”)中,反应物与生成物相比较,改变的是分子或晶体的组成和原子结合的方式。原子中的电子运动状态也要发生改变,但在一般的化学反应(非“核化学反应”)中,原子核并没有发生变化。因此,为了说明和掌握化学反应的规律,并运用它去改造客观世界,就要从研究原子的结构入手。

在初步揭示原子的结构之后,我们将据此说明元素周期律的本质,并以元素周期系作为经纬来讨论元素化学的一些基本内容。

概括地说,本书讨论原子结构的目的在于:

- (1) 揭示元素周期律的本质,说明元素周期表(长式)的结构;
- (2) 阐明元素的基本性质;
- (3) 讨论原子结合成分子或晶体的方式。

本章内容主要是围绕着前两个目的,并为以后各章的叙述奠定基础。而第三个目的,将是最后两章内容的中心。

## § 1-1 原子结构的复杂性—历史的回顾

### 1-1-1 原子学说

古代,人们对于自然界的来源及构成,有过一些猜想。除了“有神论”和“无神论”外,在自然哲学的范畴中要回答两个问题:(1)宇宙是由什么东西构成的?(2)宇宙是连续的,还是不连续的?

尝试回答第一个问题的,最早是我国商末的西伯昌(约公元前1140年)的“阴阳八卦”和战国末年“尚书”记载的“五行(金、木、水、火、土)学说”。以及希腊的Thales(公元前640—546年),他认为“水是万物之母”。后来,Aristotle(公元前384—332年)所论证的以热、冷、干、湿成对地组合起来的四种“元素”:火、气、水、土。这就是“元素论”的萌芽。它说明世界上的物质虽然种类繁多、琳琅满目,但都是由为数不多的几种基本元素(现知是一百多种元素)组成的。

对于第二个问题的回答,最早可以追溯到公元前450年以前。我国当时的哲学家墨翟(公元前479—381)说,“非半不斫则不动,说在端”。意思是,物质到了没有一半的时候,就不能掰开它了。与此同时,希腊哲学家Democritus(公元前470—360)认为宇宙万物皆由极微小的、硬的、不可穿透的、不可分割的粒子所构成。他称这些粒子为“原子”(Atomos)。希腊原文的意思就是不可分割。这种“端”或“原子”的观念尽管与近代原子学说十分近似,但是古代原子学说主要是一种哲学主张,而且对化学的发展没有发生过什么影响。

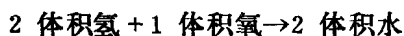
自十八世纪后期，化学研究中普遍应用了天平，才有可能对于物质的变化和性质进行较深入的定量研究。从而使化学转变为近代的定量的科学，由此发现了质量守恒定律、定比定律、倍比定律和化合量定律。这些定律的发现固然是科学的重大进展，但更重要的是还要说明这些定律的内在原因。1803年，一位英国的中学教师 Dalton 以非凡的科学洞察力对这些定律进行解释，这就是熟知的“原子学说”。原子学说是全部化学理论的基础，“化学的新世纪开始于原子学说”（恩格斯）。对这样重要的学说，我们应该重视它的基本内容：

(1) 一切元素都是由不能再分割、也不能毁灭的最小微粒所组成的。这种微粒称为原子；

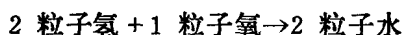
(2) 同一种元素的原子，其性质和质量相同。不同元素的原子，其性质和质量是不同的；

(3) 两种元素的化合，是一元素的一定数目的原子与另一元素的一定数目的原子相结合。

然而，Dalton 未能象我们今天这样区分原子和分子，他把原子这个词既用于单质，也应用于化合物，因此使他在解释一些问题时处于困境。例如：



按 Dalton 的观点就是：



这样，1 粒子水中怎样能包含半粒子的氧呢？这不是氧原子可以分割了吗？1811年，意大利一位物理学家 Avogadro 提出分子概念加以补充，才算把这些问题完满地解答了。读者想想看，他是如何解答上述问题的？

### 1-1-2 原子的组成

同任何有用的科学理论一样，“原子论”提出的问题比它所回答的问题要多得多。在科学发展中，由于一种新的思想或学说的提出从而促使许多领域的大发展，这种状况是屡见不鲜的。原子是不是不可分割的物质最小微粒呢？这个问题的解决还是要依赖于实验。

#### 电子的发现

1874年 Crookes 发现降低气体的压力，可以改进气体的导电能力。当气压降至  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  毫米汞柱时，可以观察到在阴极上产生的一种不可见射线，称为“阴极射线”（电视机上的显象管，就是一个特殊的阴极射线管）。该射线在磁场或电场中会发生偏向（图 1-1）。其偏向说明它是由带负电的粒子组成的。人们把这种粒子称为电子。

1897年英国物理学家 J. J. Thomson 测定了电子的荷质比  $\frac{e}{m_e}$ ，发现无论何种气体，也不论何种材料做的阴极， $\frac{e}{m_e}$  的数值是相同的（等于  $1.759 \times 10^8$  库仑/克）。这就证明电子是存在于所有物质中，并不因来源不同而  $\frac{e}{m_e}$  不同。1909年美国人 Robert. A. Millikan 藉助于油滴实验确定了电子电量为  $1.602 \times 10^{-19}$  库仑。由  $\frac{e}{m_e} = 1.759 \times 10^8$  库仑/克 算出电子的质量  $m_e = 9.11 \times 10^{-28}$  克，约为氢原子质量的



$\frac{1}{1840}$ 。至今我们仍采用这些数据。十分遗憾的是，直到目前人们还不知道这种微粒——电子的大小。

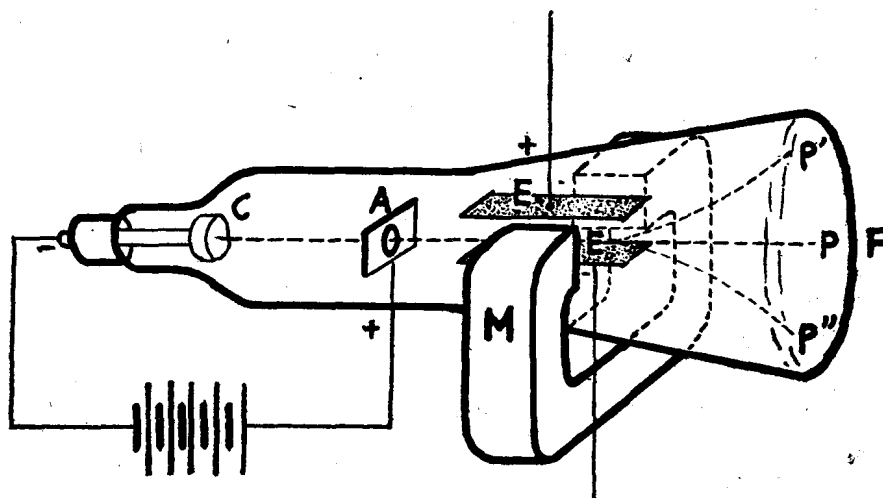


图 1-1 阴极射线管与阴极射线在电、磁场中的偏转

### 原子模型

不言而喻，整个原子是电中性的，因此，除了电子之外，原子内部必定含有带等量正电荷的微粒。人们迫切要求知道这两种带异号电荷的微粒在原子中是如何分布的？及它们的数量是多少？对于第一个问题的回答，科学家建立了不少的模型。首先提一下的是 Thomson 的“浸入模型”。他认为原子是均匀分布着的正电荷的球体，而电子是沉在这个正电荷的海洋里（图 1-2）。

Thomson 的“浸入模型”还没有来得及细致加工，就被 Ernest Rutherford（卢瑟福）及其学生的一系列的实验结论给推翻了。

卢瑟福用  $\alpha$ -粒子 ( $\text{He}^{2+}$ ) 轰击一块金箔（薄膜），并用荧光屏探测  $\alpha$ -粒子方向改变（散射）的程度。他发现：绝大多数的  $\alpha$ -粒子几乎不受任何阻碍似的，（并不改变方向）。只有极少数的  $\alpha$ -粒子象受到不可穿透的壁垒一样，被反弹回来（图 1-3）。

测定反弹回来的  $\alpha$ -粒子的相对数目，通过计算，卢瑟福指出：原子中存在一个几乎集中了原子的全部质量、而大小仅为原子大小的  $1/10^4$ （约  $10^{-14}\text{m} = 10^{-4}\text{\AA}$ ）的带正电荷的微粒。他把这种微粒称为原子核，而电子则象行星围绕着太阳运转一样地绕核运动。这就是卢瑟福的“行星式模型”。卢瑟福原子模型是人类认识微观世界的一个重要的里程碑。至今我们不时利用这种模型。然而，卢瑟福没有能够说明原子中的电子有多少？以及电子在核外是如何运动的？

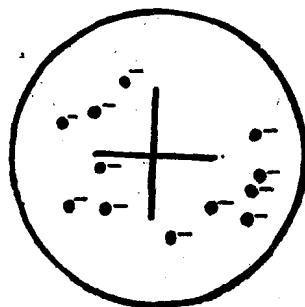


图 1-2 Thomson 的原子浸入模型

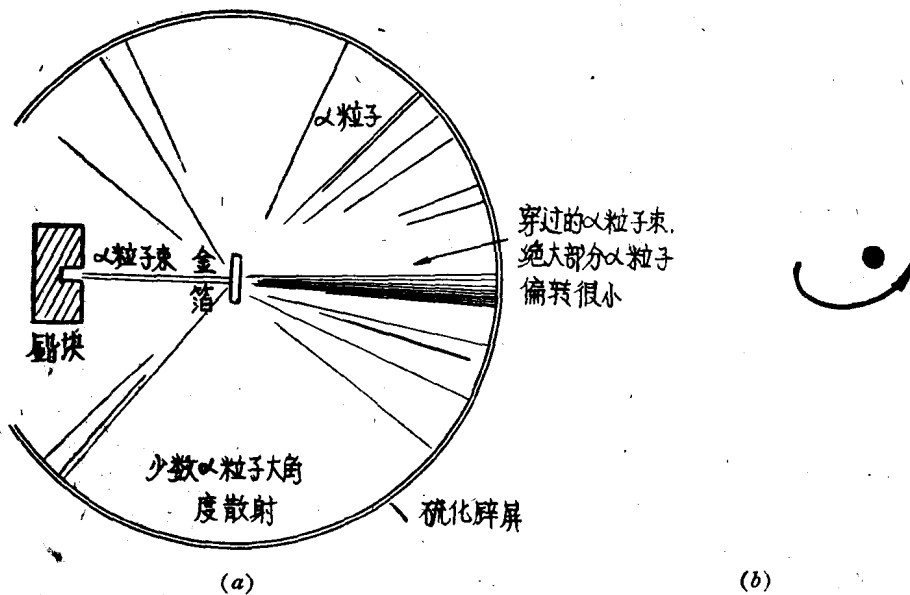


图 1-3 Rutherford 的  $\alpha$ -粒子散射实验 (a) 及其原子的有核模型 (b)

### 核电荷

卢瑟福的弟子——英国年轻的物理学家 Moseley 于 1913 年发表了她的论文，她用不同的金属材料作为阳极，研究了高速电子撞击阳极所产生的 X-射线的波长，发现特征波长倒数的平方根与该金属在周期表中的序数有明显的直线关系 (图 1-4)，这就是著名的 Moseley 定律。

从而确定了：在原子中正电荷数 = 负电荷数 (电子数) = 原子序数

对于氢原子来说，它只有一个电子，因此氢原子核只由一个带正电的微粒——质子组成的。质子的质量应当近似等于氢原子的质量。(因为电子的质量只是质子的  $1/1840$ )。对于其它原子来说，所具有的质子的质量总和并不等于 (而是小于) 原子的质量。因此，在原子核中一定还存在一种不带电荷而具有质量的粒子，它被称为中子。这是 Chadwick 在 1932 年用实验证实的，并且确定其质量与质子相同。

### 小结

至此，我们对原子的了解达到如下的程度：

- ? -

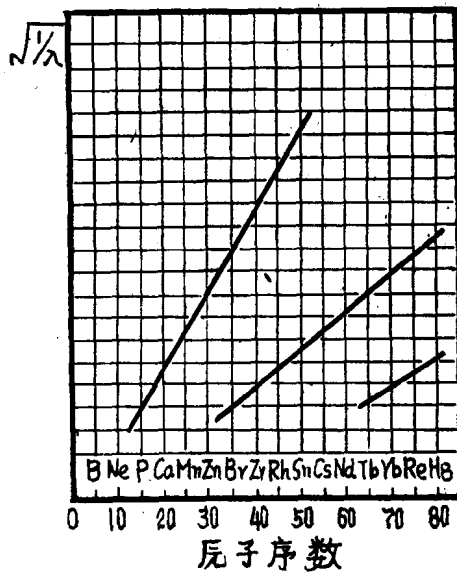


图 1-4 Moseley 定律

$$\text{原子} \left( \sim 10^{-10} \text{m} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{原子核} \left( \sim 10^{-14} \text{m} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{质子} (p): \text{带} +1 (\text{单位电荷}) \text{质量为} 1.00728 (\text{原子量单位}) \\ \text{中子} (n): \text{不带电荷} \text{质量为} 1.00894 (\text{原子量单位}) \end{array} \right. \\ \text{电子} (e): \text{带} -1 (\text{单位电荷}) \text{质量为} 0.00055 (\text{原子量单位}) \end{array} \right.$$

对原子的认识，下面将集中在核外电子的运动状态方面。著名的理论有玻尔 (N. Bohr) 的氢原子理论及当代的量子力学理论。

## § 1-2 玻尔的氢原子理论

卢瑟福的有核原子模型，能够解释  $\alpha$ -粒子散射现象，奠定了近代原子结构理论的基础。但是，它却提出了一个按“常识”不可理解的问题。带负电的电子在原子中若不动的话，就会被带正电的原子核吸引过去；倘若电子绕核旋转的话，按照古典电磁学理论，运动着的带电体要辐射能量，本身能量减少，速度变慢，则电子会依着螺旋线的轨迹坠毁于核上。殊途同归，原子毁灭！？这是不符合实际的。在现实面前，科学的态度是承认人们认识的不足，接受新的不熟悉的东西。青年丹麦物理学家玻尔正是这样做的。他在继承卢瑟福的有核原子模型的基础上，吸收了普朗克 (Planck) 的量子论和爱因斯坦 (Einstein) 的相对论，以惊人的胆识于 1913 年提出了他的设想，从而建立了玻尔氢原子理论。成功地回答了前面的问题，并解释了氢原子光谱，把原子结构理论推向新的高峰。

### 1-2-1 玻尔理论的要点：

(1) 依据古典电动力学，电子围绕着原子核可以在无数的、一切可能的轨道上旋转。但是玻尔认为电子只能在某些符合于一定条件——由量子论推导出来的条件——的轨道上旋转。

例如：氢原子中的一个电子可以在围绕着核的半径为  $r_n$  的圆周上运动，但是  $r_n$  不是任意的，它满足下列量子化条件：

$$r_n = n^2 a_0$$

式中， $a_0 = 53 \text{pm}$ ，称为玻尔半径<sup>[注1]</sup>。

$n = 1, 2, 3, \dots$  任意正整数，称为量子数，是一系列不连续的数。

处于这些圆形轨道上运动着的电子不辐射能量。这些轨道就称为稳定轨道（量子轨道）。其能量值也是量子化的：

$$E_n = -\frac{R}{n^2}$$

式中， $R = 2.179 \times 10^{-18}$  焦耳或 J  
 $= 2.179 \times 10^{-11}$  尔格或 erg  
 $= 13.60$  电子伏特或 eV

[注1]  $1 \text{pm} = 10^{-12} \text{m} = 10^{-2} \text{\AA}$

$R$  被称为里德堡 (J.R. Rydberg) 常数<sup>[注2]</sup>。

$n=1, 2, 3, \dots$  是同  $r_n$  对应的量子数

$E_n$  是电子处在量子数为  $n$ , 半径为  $r_n$  的轨道上所具有的能量。

负号表明电子在核的正电场作用下, 受核吸引。

当  $n=1$  时, 电子处在最低能量状态。这种最低能量状态, 称为基态。如果氢原子中唯一的一个电子, 不是处在  $n=1$  的状态时, 则能量比较高, 称为激发态。当  $n=\infty$  时, 即将电子从原子中移走, 此时原子称为电离态。

显而易见, 玻尔在这个假设中, 正视了电子在核场中的运动而不辐射能量坠毁于核中的事实, 表现了一个科学工作者不因循守旧的创造才能。

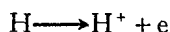
(2) 当原子中的电子由一种稳定轨道 ( $n_1$ ) 跃迁到另一稳定轨道 ( $n_2$ ) 上去的时候, 要吸收或放出能量。其值为:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{-R}{n_2^2} - \frac{-R}{n_1^2} \\ &= R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned}$$

激发时,  $n_1 < n_2$ ,  $\Delta E > 0$ , 说明要吸收能量, 电子由离核较近跃迁到离核较远的轨道上。

相反,  $n_1 > n_2$  时,  $\Delta E < 0$ , 说明要辐射能量, 电子由离核较远跃迁到离核较近的轨道上。我们把这种过程叫退激。

对氢原子来说, 当  $n_1=1$ ,  $n_2=\infty$  时, 将发生的是电离。这个过程可用下式表示:



原子需要吸收的能量  $\Delta E = R$ 。因此, 里德堡常数就是氢原子的电离能。

(3) 原子在退激时所辐射的能量  $\Delta E$  与辐射波的频率  $\nu$  有如下关系:

$$|\Delta E| = h\nu$$

式中,  $h = 6.625 \times 10^{-34}$  焦耳·秒 或  $\text{J}\cdot\text{s}$

$= 6.625 \times 10^{-27}$  尔格·秒 或  $\text{erg}\cdot\text{s}$ , 称为普朗克常数。

$\nu$  是光波的频率, 单位为赫兹  $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ , 它与光波的波长  $\lambda$ 、光速  $c$  的关系为:

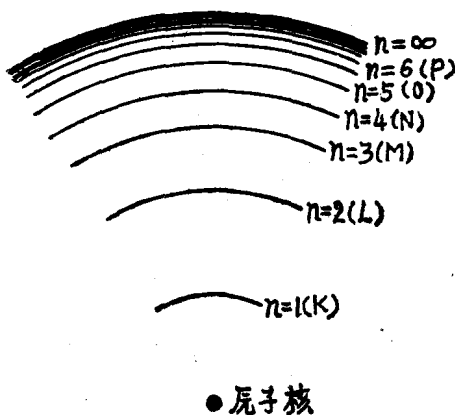


图 1-5 玻尔氢原子模型 (基态, 激发态, 电离态)

[注2] 在国际单位制 (SI) 中, 能量的单位为焦耳 (J)

$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J} = 1.602 \times 10^{-12}\text{erg}$

$$c = \lambda\nu = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

这就是著名的爱因斯坦方程（1905年提出）。

假说来源于他人及本人的实践与理论，其正确性与完善程度还要接受更多实践的裁判。下面我们将对玻尔理论的意义进行简单综述。

### 1-2-2 玻尔理论的意义

早在十八世纪六十年代，科学家就发现：原子受激发之后，会发射出具有不同波长的光谱。例如：氢原子受激发后，在可见光区会产生下列波长的线状光谱：

谱线符号	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$	.....
波长/nm <sup>[注]</sup>	656.279	486.133	434.048	410.175	.....
颜色	红	绿	青	紫	.....

1833年，巴尔麦（Balmer）通过作图确定了这些谱线有如下的关系：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{364.6} \left( 1 - \frac{4}{n^2} \right) = 1.097 \times 10^{-2} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

根据玻尔理论，自然可以得出上述关系：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{|\Delta E|}{ch} = \frac{R}{ch} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中

$$\frac{R}{ch} = \frac{2.179 \times 10^{-18} [\text{J}]}{2.998 \times 10^{17} [\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}] \times 6.625 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]}$$

$$= 1.097 \times 10^{-2} [\text{nm}^{-1}]$$

二者极为一致。（这个数的精确值为  $1.0967776 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ）。通过玻尔理论，揭示出巴尔麦系是氢原子中电子由  $n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$  跳回到  $n_1 = 2$  轨道时辐射光波的谱线，确立了玻尔原子结构中电子分层的模型。

如果氢原子中电子由高能级跳回到  $n_1 = 1, 3, 4, \dots$  轨道，必然会产生新的谱线系。它们分别为：

- $n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$  莱门（Lyman）系在紫外区
- $n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$  派兴（Paschen）系在近红内区
- $n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$  勃拉克特（Braekett）系在远红内区
- $n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$  芬德（Pfund）系在远红内区
- $\vdots$

[注]  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

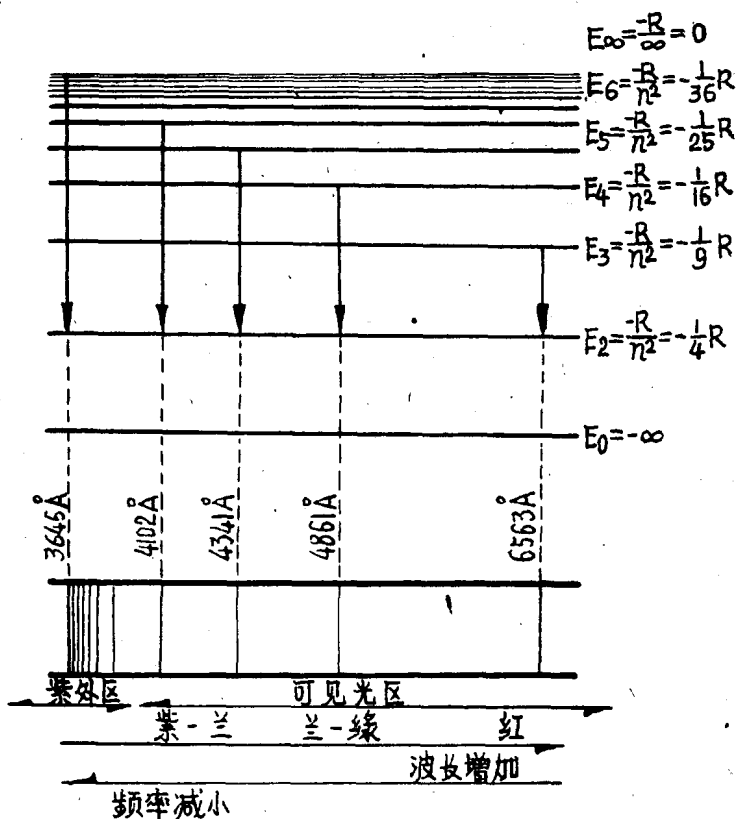


图 1-6 氢原子光谱 (巴尔麦系)

玻尔理论的成就是出色的。它使人们对原子的认识大大深入了一步。“啊，原子虽小，还别有一番天地！想不到微小的原子世界与宏大的宇宙行星系有如此相似之处。”玻尔理论的意义不仅在于揭示了原子内部电子运动状态的秘密，更重要的在于：为我们探索微观世界的奥妙提供了有力的工具。尽管早在十八世纪六十年代以前，人们对光谱知识就有了了解，并且注意到了每种原子具有它自己的特征光谱，因而应用光谱发现了两种元素，铷（1861年）和铯（1860年），使光谱分析成为分析化学家手中最强有力的工具之一。然而，利用原子光谱去研究人们“看不见、摸不着”，因而觉得很神秘的微观世界——原子、分子的结构，还是玻尔理论出现之后的事情。






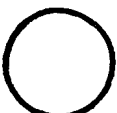
不言而喻，一些类氢离子，比如， $\text{He}^+$ ， $\text{Li}^{2+}$ ， $\text{Be}^{3+}$ ，……，总之，只要原子体系中仅有一个电子，这个电子就只受原子核作用，没有其它电子捣乱，那么，这个电子的运动规律，应当与氢原子类似。但不会相同。因为原子核的电荷数是不同的。当我们将计算能量公式中乘以原子序数  $Z$ （=核电荷数）的平方，那么能量、波长公式就可以完全照搬了。即：

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R$$

$$|\Delta E| = h\nu$$

实验证明，它们都具有与氢原子光谱类似的光谱。

事物总是一分为二的。就在玻尔理论奠定了应用原子光谱探索原子内部秘密的理论基础之后不久，更精细的原子光谱反过来又否定了玻尔理论——这种否定实际上是推动理论的前进。在精细的氢原子光谱中，人们发现原来认为是一条谱线的地方，实际上存在着几条很精细的谱线。这说明每一个量子数为  $n(n \neq 1)$  的层内还有不同的状态。为了解释这个现象，不少科学家蜂拥而上。其中较为突出的是 1916 年由宋麦非尔 (Sommerfeld) 等人提出的椭圆轨道说法。除了保留原来的量子数  $n$ ——称为主量子数外，还引进了一个副量子数  $k$ 。 $n$ 、 $k$  分别代表椭圆的长短半轴。当  $n=k$  时，就是圆形轨道。例如：

$n:k$	轨道符号	轨道形状	电子层	电子层上电子数
1:1	$1_1$		K (第一层)	2
2:1	$2_1$		} L (第二层)	8
2:2	$2_2$			
3:1	$3_1$		} M (第三层)	18
3:2	$3_2$			
3:3	$3_3$			
⋮	⋮		⋮	⋮

象 Sommerfeld 这种原子轨道模型给人的印象太深了。即使在二十世纪科学发达的今天，在不少场合还经常出现。这种模型似乎也能说明一些问题。然而，当我们还在玻尔理论的框框下去考察非氢体系时，理论与实验的差距达到令人不能容忍的地步。即使是仅有两个电子的氦原子，算出的能量和波长的误差就在 5% 左右，无论怎样对玻尔理论修修补补也无济于事了。原因在于：玻尔理论的根本弱点是没有摆脱经典的牛顿力学的桎梏。Einstein 证明，当物体的速度接近光速时，牛顿力学就不适用了。而要求助于新的力学，相对论力学；对于微观体系则要用波动力学。玻尔对氢原子中的电子运动速度进行了计算，结果是：

$$v_e = \frac{2.18 \times 10^7}{n} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$$

亦即基态时约为光速的 7%。遗憾的是，我们无法用实验证明这一点，只好从其它实验来说明运动着的电子是否会象光的传播那样，具有波动性。

## § 1-3 原子中电子状态描述的近代概念

近代关于原子中电子运动状态的描述，如同前面的各种原子理论一样，也是建立在一系列的物理实验结果的基础上的。人们通过很多事实，认识到微观粒子（电子、质子、中子、……）有时象一个具有质量和大小的粒子，有时表现出象光波那样的波动性。因此，人们就用新的力学——波动力学或量子力学来描述它们的运动规律。近代原子的电子层结构理论就是建立在微观粒子具有波动性和粒子性——所谓“波粒二象性”——的事实基础上，而用量子力学进行描述的结果。尽管读者迫切要求了解“近代的東西”，而这需要广泛、深入的数学、物理基础知识。作为一般的、不是专门探讨这个领域学问的读者来说，不妨采取“轻因重果，为我所用”的学习方法，对这些结论的事实根据、来龙去脉仅作一般的了解。目的是要掌握一些重要结论，为今后的学习和研究服务。本节重点在于描述原子中电子状态的一般方法（结论）。较为深入的讨论，我们准备在第六章进行。适当分散一下难点，突出它们的应用，这是我们对这部份问题处理的出发点。

### 1-3-1 波粒二象性

电子就是具有粒子性与波动性这样“双重性格”的物质。我们知道，电视机的显象管就是一个特殊的阴极射线管，在电视机屏幕上出现亮点的地方，就是阴极射线的组成者——电子撞击荧光屏的结果。电子在此时表现出粒子性。可是，当电子从发射枪到达屏幕的途中，是走什么样的轨迹呢？这是不得而知的。事实上电子在运动过程中，类似于无线电波。从发射台到接收机之间，无线电波可以跨越高楼、峰峦等障碍，这就是波动性的特征。因此，了解波粒二象性的概念并不难。困难在于人们无法理解为什么一个实物粒子具有这种“双重性格”。一般人们习惯于，要么是象子弹那样，可以被坚壁阻挡的、有大小的粒子；要么是象光那样具有波长（ $\lambda$ ）与频率（ $\nu$ ）的可以绕射的波。

波粒二象性的概念，人们最早是从光的本性的一场长达两个世纪的争论中得到的。光有干涉、衍射等波动性所特有的表现，光也可以产生光压、光电效应等粒子特有现象。1905年 Einstein 成功地提出了光子学说，光的二象性得以确认。1924年法国年轻的物理学家德布罗依（Louis de Broglie）推想提出：光波具有粒子性，实物粒子在某些情况下或许也会呈现波动性。宏观物体表现出粒子性，运动是沿着一定轨迹进行的，而微观物体，在极其微小的时、空中运动，表现出“超凡”的性能，原因在那里呢？德布罗依认为实物粒子也具有波粒二象性。根据这种认识，他确定了德布罗依关系式。

### 1-3-2 德布罗依关系式

根据 Einstein 方程，频率为  $\nu$  的波，具有的能量为： $E = h\nu$ ，波的传播速度为： $v = \lambda\nu$ 。对于一个质量为  $m$ ，速度为  $v$  的粒子来说，其质能转换关系为： $E = mv^2$ 。这双重关系同属一个实物粒子，则必有下列关系：

$$E = h\nu = mv^2 = mv \cdot (\lambda\nu)$$



$$\therefore \lambda = \frac{h}{mv}$$

式中： $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$m$ : 粒子质量 [kg]

$\lambda$ : 粒子波的波长 [m]

$v$ : 粒子的速度 [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

这就是著名的德布罗依关系式。

按照德布罗依的看法，二象性是个普遍现象。对于没有静止质量的光子来说是这  
样，对于具有静止质量的电子、质子、……乃至宏观物体也是这样。其波动性显著与  
否，取决于实物粒子的大小与其对应的实物波（又叫德布罗依波）波长的相对大小。例  
如：

粒 子	$m_e/g$	$v/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\lambda/\text{cm}$ 粒子直径/cm	波 动 性
电 子	$9 \times 10^{-28}$	$10^8$	$7 \times 10^{-8} \gg \sim 10^{-13}$	显 著
电 子	$9 \times 10^{-28}$	$10^{10}$	$7 \times 10^{-10} \gg \sim 10^{-13}$	显 著
氢 原 子	$1.6 \times 10^{-24}$	$10^5$	$4 \times 10^{-8} \sim \sim 10^{-8}$	尚 显 著
氢 原 子	$1.6 \times 10^{-24}$	$10^8$	$4 \times 10^{-11} < \sim 10^{-8}$	不 显 著
枪 弹	$\sim 10$	$10^5$	$6 \times 10^{-33} \ll \sim 1$	没 有

前述的玻尔计算指出，基态氢原子中电子的运动速度为  $2.18 \times 10^8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，这说明原子  
中的电子具有波动性。这是我们要特别注意的。因为，人们习惯于电子的粒子性，而且根  
深蒂固，很难接受电子具有波动性。对于宏观物体，因为其德布罗依波长太短了，而忽  
视它具有的波动性还情有可原。如此短的波长，人们要测知而感觉到宏观物体的波动  
性，是很难设想的。更何况，在光的波粒二象性（Einstein 的光子学说）出世之前，人  
们根本就没有这种知识，所以即使在原子世界中，可以观察出的物质波的波长，也没有  
引起人们注意去研究它。

电子具有波粒二象性的假设，  
不久就为电子衍射实验（1927 年）  
所证实。所谓电子衍射，是指一束  
电子流通过衍射光栅（晶体），在投  
射的屏幕上会出现波的干涉所特有  
的明暗相间的条纹。由于篇幅有  
限，此处不再赘述。如图 1-7 所示。

如何辩证地理解微观粒子具有  
波粒二象性呢？细心的读者可能从

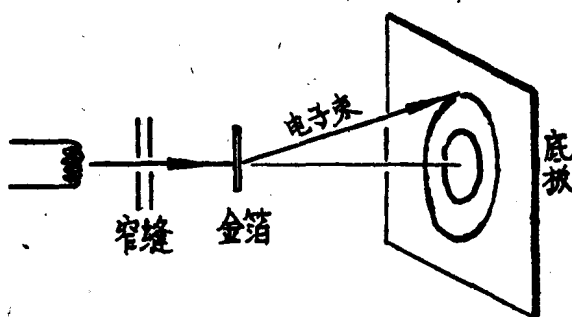


图 1-7、电子衍射示意图