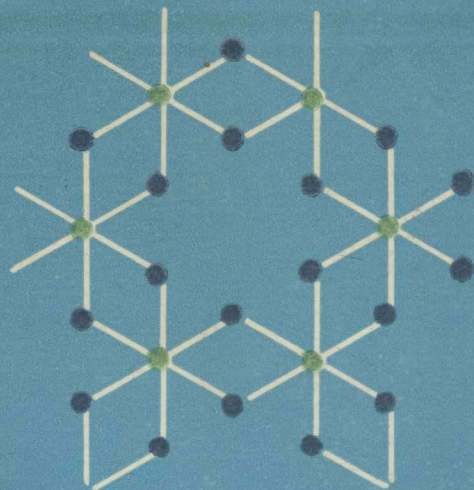


〔苏〕N. S. 阿赫梅托夫 著



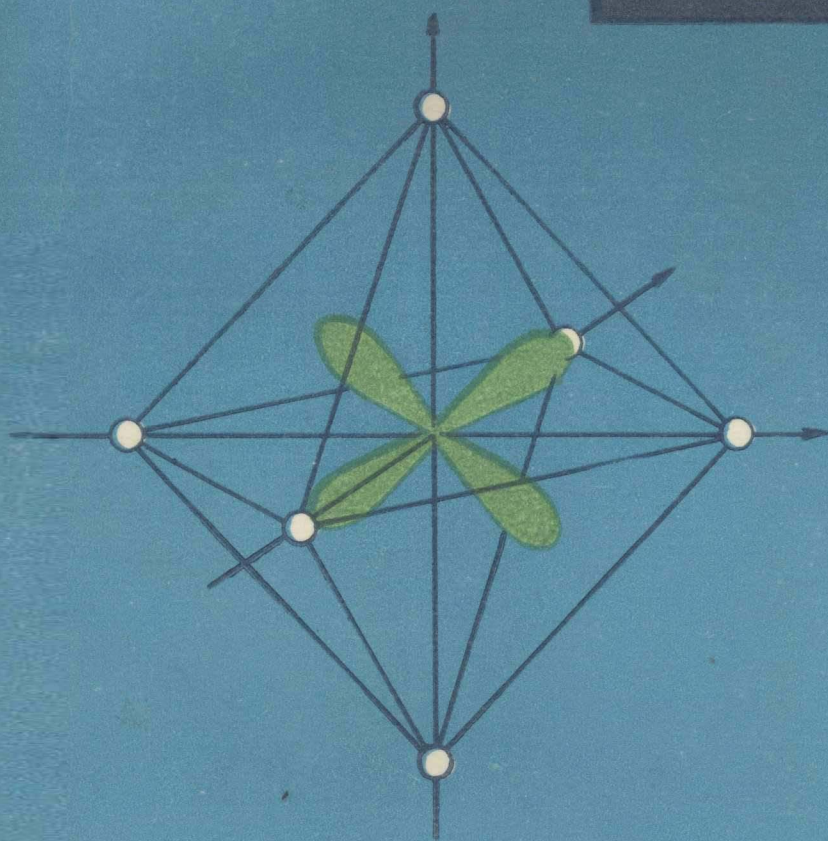
普通化学

PU TONG HUA XUE

和

WU JI HUA XUE

无机化学



南京大学出版社

N.S.阿赫梅托夫 著

普通化学和无机化学

张雪琴 丁 益 徐 洁 陈根春 译
孙逸芳 张文昭 辛树祥
陈汉文 方惠群 校



南 京 大 学 出 版 社

1990 • 南京

内 容 简 介

这是一本苏联的基础无机化学教材,根据其1983年英文版翻译而成。全书包括两部分:第一部分叙述化学科学的一些主要理论概念,以及概述周期律和原子结构、化学键和物质结构、热力学和动力学及化学反应类型;第二部分着重介绍由元素在门捷列夫周期系中的位置所决定的元素及其化合物的主要形态和性质。全书内容丰富,简明扼要。可作为我国高等院校无机化学课程的参考书或教材,也可作为其他有关中等专科学校、中学教师的参考用书,或供具有高中以上文化程度的有关人员学习阅读。

[苏] General and Inorganic Chemistry

N.S. Akhmetov

普通化学和无机化学

张雪琴 丁 益 徐 洁 陈根春 译
孙逸芳 张文昭 辛树祥
陈 汉 文 方惠群 校

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏国营练湖印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 27 字数: 694千

1990年8月第1版 1990年3月第1次印刷

印数: 1—1500

ISBN 7-305-00546-0

译 序

无机化学是高等院校化学系学生必修的基础课程之一。苏联化学家 N.S. Akhmetov 所著的《普通化学和无机化学》是一本较理想的苏联教材。全书包括两部分：第一部分主要介绍化学的基础理论、周期律、原子、分子结构、分子轨道理论、化学热力学、动力学定律以及化学反应类型；第二部分包括无机化学的事实资料，以周期律、结构、四大平衡为纲加以联系和总结，相互穿插，融会贯通。该书内容丰富广泛，叙述简明扼要，深入浅出。既包括了大量的理论基础知识、物质结构知识，又涉及到物理化学分析、结构研究法等，兼具了普通化学和无机化学的内容。该书编写体系也独具匠心。本书反映了苏联无机化学基础课程教学的现代概貌，可使广大读者从中受到启迪和借鉴。我们衷心地希望中译本能对读者有所裨益。

参加本书翻译的有(按编章顺序)：张雪琴(第一篇中 I、II)、丁益(第一篇中 III、IV 至 V 的第四章)、徐洁(第一篇中 V 的第五章至第二篇中 II 的第三章)、孙逸芳(第二篇中 II 的第四章至第六章的 6.1)、张文昭(第二篇中 II 的第六章 6.2 至 III 的第一章 1.3)、辛树祥(第二篇中 III 的第一章 1.4 至第七章的 7.5)、陈根春(第二篇中 III 的第七章 7.6 至 V)、陈汉文(英文版序和目录)，陈汉文、方惠群校。陈慧兰副教授也审校了其中一些章节的译稿；在本书的翻译过程中，吴琴媛副教授、曾绍基同志等给予了热情的关心和支持，在此一并向他们表示诚挚的感谢。

尽管译者作了很大的努力，但限于水平，译文中的不当甚至错讹之处仍在所难免，诚恳地请使用本书的广大读者不吝批评指正。

译 者

1989年8月于南京大学

英 文 版 序

本教科书是供化学系一年级学生使用的。确定本书的范围、题材和写法的依据是假定学生在学校里已经学过化学的主要概念、最重要的定律以及元素和其化合物的性质。

本书由两部分组成：第一部分叙述化学科学所依据的一些主要理论概念以及概述周期律和原子结构、化学键和物质结构、过程的热力学和动力学定律及化学反应类型；第二部分包括无机化学的事实资料，重点说明由元素在门捷列夫周期系中的位置所决定的元素及其化合物的主要形态和性质。

如果学生已经掌握了所研究的主要物质及其相互转换的具体概念，他们就能够获得广泛的知识，这在很大程度上取决于他们在实验室里和在解决问题及做练习方面的独立的艰苦的工作（参见N. Akhmetov, M. Azizova and L. Badygina, *Problems and Laboratory Experiments in Inorganic Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1982）。我们认为，实验室的实践和课堂讨论课题的目的与任务的统一，就会给学生的实际研究打下基础。“从感性认识到理性认识，再从理性认识到实践——这就是认识真理、认识客观事物的辩证法。”（V.I. Lenin, *Philosophical Notebooks*, p171）

Mir 出版社的工作人员为本书英文版的翻译和出版做了认真、细致的工作，藉此机会表示感谢。

Nahil Akhmetov

Kazan

目 录

第一篇 无机化学导论

I. 周期律和原子结构	(3)
第一章 原子的电子层	(4)
1.1. 量子力学原理	(4)
1.2. 电子云	(6)
1.3. 原子轨道	(8)
第二章 以原子的电子结构作为元素自然分类的 Mendeleev 周期系	(12)
2.1. 原子的电子结构	(12)
2.2. 周期系的结构	(16)
第三章 元素性质的周期性	(18)
3.1. 电离能、电子亲合势、电负性	(18)
3.2. 原子半径和离子半径	(22)
3.3. 第二周期性	(24)
I. 化学键	(25)
第一章 化学键的基本概念	(25)
1.1. 分子的一些参数	(25)
1.2. 化学键的本质	(26)
1.3. 分子的位能曲线	(27)
第二章 分子轨道理论	(28)
2.1. 分子轨道	(28)
2.2. 同核双原子分子	(30)
2.3. 异核双原子分子	(34)
2.4. 三原子线性分子	(35)
2.5. 五原子四面体分子	(38)
2.6. 不同分子轨道能级图的比较	(39)
第三章 价键理论	(39)
3.1. 共价键的饱和性	(39)
3.2. 共价键的方向性	(42)
3.3. 键的极性和极化度	(48)
3.4. 共价分子的类型	(49)
第四章 离子键、非价类型键	(51)
4.1. 离子键	(51)

4.2. 金属键	(52)
4.3. 分子间的相互作用	(53)
4.4. 氢键	(54)
第五章 配合物的形成,配合物	(55)
5.1. 配合物的形成	(55)
5.2. 配合物	(55)
5.3. 价键理论观点的配合物	(57)
II. 聚集状态,分散体系	(59)
第一章 固态	(59)
1.1. 晶体	(59)
1.2. 晶体中化学键的类型	(60)
1.3. 无机物质的基本结构类型	(62)
1.4. 元素的特征配位数及其化合物的结构	(67)
1.5. 晶体的能带理论	(69)
1.6. 半导体	(70)
第二章 液态	(71)
2.1. 液体的结构	(71)
2.2. 液体分子的电离作用	(72)
2.3. 无定形态	(73)
第三章 物质的气态及其它状态	(73)
3.1. 气态	(73)
3.2. 等离子体	(74)
3.3. 物质的其它状态	(74)
第四章 分散体系	(75)
4.1. 溶液	(75)
4.2. 气态溶液	(76)
4.3. 液态溶液	(76)
4.4. 固溶体	(81)
4.5. 低共熔混合物	(81)
第五章 物理化学分析	(82)
5.1. 热分析	(82)
5.2. 相图的类型	(82)
IV. 物质的结构研究法	(85)
第一章 光谱法	(85)
1.1. 电磁光谱与原子或分子过程	(85)
1.2. X射线光谱	(85)
1.3. 分光法	(87)
1.4. 无线电频谱	(88)
1.5. γ 射线光谱	(89)
第二章 衍射分析	(91)

2.1. X射线结晶学	(91)
2.2. 电子和中子衍射分析	(92)
第三章 研究物质在磁场和电场中的性质	(93)
3.1. 磁性测量	(93)
3.2. 偶极矩的研究	(94)
V. 化学过程的理论导论	(96)
第一章 化学转化的能量关系	(96)
1.1. 反应热	(96)
1.2. 热化学方程式	(97)
第二章 化学反应的方向性	(103)
2.1. 熵	(103)
2.2. Gibbs 自由能	(105)
第三章 化学平衡	(108)
3.1. 平衡常数	(108)
3.2. Le Chatelier 原理	(110)
3.3. 电离常数	(111)
3.4. 配合物稳定常数	(113)
3.5. 质子自递作用常数	(115)
3.6. 多相体系的平衡	(116)
第四章 化学动力学	(118)
4.1. 化学反应速度	(118)
4.2. 活化能	(120)
4.3. 化学反应历程	(122)
4.4. 化学转化的物理激化作用	(124)
4.5. 催化作用	(126)
第五章 元素氧化态不变的反应	(127)
5.1. 单向反应的条件	(127)
5.2. 水解作用	(129)
第六章 氧化态改变的反应	(133)
6.1. 氧化还原反应	(133)
6.2. 氧化还原反应方程式的配平	(133)
6.3. 氧化还原反应的方向	(136)
6.4. 化学电源	(139)

第二篇 元素和最重要化合物的综述

I. 元素化学导论 (141)

第一章 化学元素的丰度	(141)
1.1. 地球化学和宇宙化学	(141)
1.2. 宇宙中化学元素的丰度	(141)

1.3. 地壳中的化学元素	(142)
第二章 单质	(144)
2.1. 单质的结构	(144)
2.2. 单质的性质	(146)
2.3. 单质的制备	(151)
第三章 二元化合物	(153)
3.1. 二元化合物的键型特征	(153)
3.2. 二元化合物的稳定性比较	(156)
3.3. 二元化合物的酸碱性	(156)
3.4. 金属互化物	(158)
第四章 三元化合物	(160)
4.1. 配阴离子的衍生物	(160)
4.2. 混合物、固溶体、低共熔混合物	(162)
第五章 非化学计量的化合物	(163)
5.1. 可变组成的化合物	(163)
5.2. 包合物	(164)
I. s和p元素的化学	(166)
第一章 概述	(166)
1.1. s和p元素的氧化态	(166)
1.2. s和p元素的配位数	(168)
第二章 氢	(170)
第三章 第Ⅶ族p元素	(176)
3.1. 氟	(176)
3.2. 氯	(180)
3.3. 溴分族	(188)
第四章 第Ⅵ族p元素	(195)
4.1. 氧	(196)
4.2. 硫	(204)
4.3. 硒分族	(213)
第五章 第Ⅴ族p元素	(217)
5.1. 氮	(218)
5.2. 磷	(231)
5.3. 砷分族	(239)
第六章 第Ⅳ族p元素	(246)
6.1. 碳	(246)
6.2. 硅	(258)
6.3. 锗分族	(266)
6.4. 第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ及Ⅶ族p元素的含氧化合物	(272)
第七章 第Ⅲ族p元素	(274)
7.1. 硼	(275)
7.2. 铝	(285)

7.3. 镱分族.....	(292)
第八章 第Ⅲ族 s 元素	(296)
8.1. 铍.....	(297)
8.2. 镁.....	(300)
8.3. 钙分族.....	(303)
第九章 第Ⅰ族 s 元素	(307)
9.1. 锂.....	(307)
9.2. 钠.....	(309)
9.3. 钾分族.....	(311)
第十章 第Ⅷ族 s 和 p 元素	(313)
10.1. 氮	(313)
10.2. 氟	(314)
10.3. 氩	(314)
10.4. 氦分族	(315)
Ⅱ. d 元素化学	(319)
第一章 概要.....	(319)
1.1. d 元素的氧化态	(319)
1.2. d 元素的配合物	(319)
1.3. 晶体场理论描述配合物.....	(320)
1.4. 分子轨道理论描述配合物.....	(324)
1.5. 配合物中心原子(离子)的电子构型和配合物的结构.....	(329)
1.6. 有机不饱和分子和离子为配位体的配合物.....	(330)
1.7. 配合物的异构现象.....	(331)
第二章 第Ⅲ族 d 元素.....	(332)
2.1. 钪分族.....	(333)
2.2. 钪分族元素的化合物.....	(334)
第三章 第Ⅳ族 d 元素.....	(335)
3.1. 钛分族.....	(336)
3.2. 钛分族元素的化合物.....	(337)
第四章 第Ⅴ族 d 元素.....	(341)
4.1. 钒分族.....	(342)
4.2. 钒分族元素的化合物.....	(343)
第五章 第Ⅵ族 d 元素	(347)
5.1. 铬分族.....	(348)
5.2. 铬分族元素的化合物.....	(349)
第六章 第Ⅶ族 d 元素	(350)
6.1. 锰分族.....	(360)
6.2. 锰分族元素的化合物.....	(361)
第七章 第Ⅷ族 d 元素	(366)
7.1. 铁分族.....	(366)
7.2. 铁分族元素的化合物.....	(368)

7.3. 钴分族.....	(375)
7.4. 钴分族元素的化合物.....	(377)
7.5. 镍分族.....	(383)
7.6. 镍分族元素的化合物.....	(384)
7.7. 铂族金属的提炼.....	(392)
第八章 第 I 族 d 元素.....	(392)
8.1. 铜分族.....	(393)
8.2. 铜分族元素的化合物.....	(395)
第九章 第 II 族 d 元素.....	(399)
9.1. 锌分族.....	(399)
9.2. 锌分族元素的化合物.....	(401)
IV. f 元素化学	(405)
第一章 第六周期的 f 元素.....	(405)
1.1. 镧系.....	(405)
1.2. 镧系元素的化合物.....	(408)
第二章 第七周期 f 元素.....	(410)
2.1. 锕系.....	(412)
2.2. 锕系元素的化合物.....	(413)
V. 化学元素的蜕变	(417)
第一章 放射性.....	(417)
1.1. 核裂变.....	(417)
1.2. 放射性系.....	(418)
第二章 核反应.....	(419)
2.1. 元素的合成.....	(420)
2.2. 新元素合成的展望.....	(421)
2.3. 自然界中的核反应.....	(422)
选读资料.....	(423)
人名索引.....	(424)

第一篇 无机化学导论

化学是研究存在于物质世界中各种物质及其变化的一门自然科学。

客观事实是物质以物和场两种形式存在,这两种形式是相互紧密联系的,以它们的相互转变来显示任何客观事物所必具的各种深刻的内在矛盾属性。我们所说的物质存在的形式,它主要以具有质量本身(即静质量)的粒子的形式出现,如基本粒子(电子、质子、中子)、原子核、原子、分子、分子聚集体(晶体、液体、气体)、矿物、岩石、植物和动物组织等是在不同构造阶段的物质形式。场(引力场、电磁场、原子核内场等)也是物质的存在形式,显然也表现有质量的特征,但主要表现为有能量的特征。

现代对于物质的观点反映了物质的不连续性,因为任何物体或任何场是由称为微粒子或微场的基本物体或基本场所构成的。宏观物体(物和场)的全部差异由数目有限(几十种)、性质不同的微小粒子(例如电子、正电子、质子、中子等)所可能具有的不同组合方式引起的。

根据 Frederick Engels 的定义:“自然科学的研究对象是运动着的物质和物体。”因而每一门自然科学分别研究一种独立的物质运动形式。

在物质的每个特定构造阶段,物质都有它本身内在的运动形式。例如,质子和中子的相互作用和转变以及原子核的形成,是原子核的运动形式;原子的相互作用和构成分子是物质的化学运动形式,等等。

不同的学科研究物质构造的不同阶段,以及研究它们运动固有的特殊形式。例如,核物理学研究基本粒子以及它们的转变和相互作用;地质学研究岩石的形成和破坏过程;生物学研究生命活动的过程,等等。

当然,不能认为在各种学科和物质运动的各种形式之间存在着明确而严格的相互关系。必须记住,根本不存在独立于其它运动形式之外的某种单纯的物质运动形式。这就是为什么学科分类比较困难的原因。

化学可定义为研究物质及其与组成和结构变化相联系的相互转变过程的科学。

化学过程伴随着物质的组成和结构变化,当然在反应体系中也伴随着能量变化。在化学过程中有原子的重新组合,同时发生原始物质化学键的断裂以及反应产物中新化学键的生成。由于物质运动的形式相互关系及其相互转变,因此在化学反应时化学能转变成了热能、光能等。

人类需要化学是为了从自然资源中获得自己所需要的物质，即金属、水泥和混凝土、陶瓷制品、瓷器和玻璃制品、橡胶、塑料制品、人造纤维、药物制品等。

因此，诺贝尔奖金获得者 N.N. Semyonov 给化学学科内容下的定义是它既作为一门学科，又作为一门从某些性质十分不同的原始物质(原料)以获得新物质(产品)的工业。

现代化学是由各个不同的科目所组成的一个体系(包括普通化学、无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和胶体化学、生物化学、地球化学、宇宙化学和电化学等)。化学科学的基础是原子和分子理论、物质守恒定律、周期律和结构理论。

I . 周期律和原子结构

1869 年 D.I. Mendeleev 发现周期律之后,才有可能形成现代的元素观点。Mendeleev 下的元素的定义同现代的定义十分接近:元素是可以理解为构成简单物体和复杂物体的组分,这些组分赋予物体一定的物理性质和化学性质。正像粒子相应于一个简单物体一样,元素就相应于原子概念。

化学元素是具有一定核电荷的一类原子的总称。

周期系是周期律的一种表达形式。它揭示了所有化学元素间的深刻关系,并且表明由于元素由单一的规律所支配,因而元素的性质也是单一的。例如,它们之间的相互关系表现在这样一个事实中,即它们的性质大体上可以预言(就像 Mendeleev 本人所做的那样)。

元素周期律和周期系的发现使 19 世纪原子理论得到了完满的发展。虽然这些理论很重要,可是起初它们仅仅是对事实进行的经验概括。这些事实的物理意义和深奥精髓在很长一段时期内仍然没有被揭示出来。这个周期律的发现为一个新阶段的开始,即原子结构的研究准备了基础。而反过来又有助于更深入地了解元素间的内在联系和本质差别,有助于阐明周期系的规律性。

1911 年 Ernest Rutherford 提出了行星式原子模型,1913 年 Niels Bohr 首次提出了原子的量子理论,该理论在现代原子结构理论的发展中起了特别重要的作用。

原子是由运动的基本粒子所组成的一个复杂的微观体系。它是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成。原子核中质子是带正电荷的。所有元素的原子核,除了氢的轻同位素外,都含有中子。表 1 列出了电子、质子和中子的主要特征。

表 1 基本粒子的某些数据

粒 子	符 号	静 质 量		电 荷, C
		kg	原子质量单位	
质 子	p	1.673×10^{-27}	1.007276	1.602×10^{-19}
中 子	n	1.675×10^{-27}	1.008665	0
电 子 ^①	e	9.110×10^{-31}	0.000549	1.602×10^{-19}

原子核是原子的基本组成部分,它决定了元素的特性。

原子半径从 0.05 nm 到 0.30 nm 不等。原子量 m 是由元素的摩尔质量 M 除以 1 摩^②的原子数: $m = M/N_A$, N_A 是 Avogadro 常数:

$$N_A \approx 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

① 译者注:原书数字有误。

② 摩是基本的 SI 单位。这一单位描述体系中的某种物质含有的结构单元的数目是和质量为 0.012kg 的 $^{12}_6\text{C}$ 核素中包含的原子数目相同。这些结构单元可以是原子、离子、分子、电子和其它粒子或粒子团。

各种元素的原子量在 $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 到 $4.27 \times 10^{-25} \text{ kg}$ 范围内变化。

原子的绝对质量很小,因此以原子质量单位 (amu) 表示。原子质量单位目前采用碳同位素 $^{12}_6\text{C}$ 原子质量的 $1/12$ 。

从表 1 可看到,电子质量大约是质子和中子质量的 $1/1840$ 。因此,原子量实际上等于原子核的质量,也就是它的核子(质子和中子)质量的总和。

原子核的性质主要取决于它的组成,也就是质子和中子数。原子核的质子数决定原子核的电荷,也决定该原子属于某一特定元素。另一个重要特征是原子核的质量数 A ,这个质量数

等于质子数 Z 和中子数 N 的总和:

$$A = Z + N$$

具有不同的质子数 (Z) 和中子数 (N)

而有相同的核子数的原子称为同量异位素。

具有相同的质子数 (Z) 的原子称为同位素,

含有相同的中子数 (N) 的原子称为同中子异

荷素。左表是同位素、同量异位素、同中子异荷素的例子①。

同 位 素	同量异位素	同中子异位素
$^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n)	$^{40}_{18}\text{Ar}$ (18p, 22n)	$^{136}_{54}\text{Xe}$ (54p, 82n)
$^{42}_{20}\text{Ca}$ (20p, 22n)	$^{40}_{19}\text{K}$ (19p, 21n)	$^{138}_{56}\text{Ba}$ (56p, 82n)
$^{43}_{20}\text{Ca}$ (20p, 23n)	$^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n)	$^{139}_{57}\text{La}$ (57p, 82n)

比较的结果表明,原子核的质量总是比它的质子和中子质量计算总和小。这个差额称为质量亏损。例如 ^4_2He (2p, 2n) 同位素的原子核质量为 4.001506 amu , 但是两个质子和两个中子的质量和为 4.031882 amu ($2 \times 1.007276 + 2 \times 1.008665$), 即质量亏损为 0.030376 amu 。

质量亏损表示原子核的稳定性和它们的核子的结合能特征。它相应于由自由质子和自由中子形成原子核时所放出的能量,可以用 Einstein 质能方程式计算:

$$E = mc^2$$

式中 E 代表能量, m 代表质量, c 代表在真空中的光速 ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$)。

按照上述方程式,当两个质子和两个中子生成氦原子核时,质量减少 0.030376 amu , 相当于放出 28.2 MeV ($1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$) 的巨大能量。因此它的每个核子的平均结合能大约是 7 MeV 。原子核中核子的结合能比分子中原子的结合能(约 5 eV) 大几百万倍。这就是为什么在物质的化学转变过程中原子核不改变的原因。

按照现代的理论,原子核具有壳层结构。质子和中子如同电子填入原子的电子层一样分别地填入核层和核支层。

目前已经知道,大约有 300 种稳定核以及 1400 多种放射性核。已经证实,具有质子或中子数 2、8、14、20、28、50 或 82, 以及中子数 126 或 152 的原子核,在性质上明显地区别于其它元素。有人认为,这些核子幻数对应于全充满核层和核支层。原子核幻数可以是: (1) 质子数, (2) 中子数, (3) 质子和中子数(双幻数)。双幻数包括 ^4_2He (2p, 2n)、 $^{16}_8\text{O}$ (8p, 8n)、 $^{28}_{14}\text{Si}$ (14p, 14n)、 $^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n) 和 $^{208}_{82}\text{Pb}$ (82p, 126n) 等原子核。 $^{50}_{28}\text{Ni}$ 、 $^{50}_{28}\text{Sn}$ 和 $^{82}_{50}\text{Pb}$ 等具有质子幻数: $^{88}_{38}\text{Sr}$ (38p, 50n)、 $^{90}_{40}\text{Zr}$ (40p, 50n) 和 $^{138}_{56}\text{Ba}$ (56p, 82n)、 $^{139}_{57}\text{La}$ (57p, 82n)、 $^{140}_{58}\text{Ce}$ (58p, 82n) 等具有中子幻数。

第一章 原子的电子层

1.1. 量子力学原理

现代原子结构的理论是以对微粒子(微物体)运动的描述为基础的。与宏观物体相比,微

① 在元素化学符号的左边的数字表示元素的质量和原子序数(质子数),上角数字表示质量数,下角数字表示核电荷数。

粒子的质量和体积是非常小的,因此单个微粒子的运动特性和规律在性质上是不同于单个宏观物体的。长期以来,用经典理论描述的量子(或波动)力学是物理学的一个新分支,起源于本世纪20年代,这一分支研究微粒子的运动和相互作用。这是以能量的量子概念、微粒子运动的波动性以及以概率(统计)法描述微物体为基础的。

能量辐射和吸收的量子特性

大约本世纪初,对热物体的辐射、光电效应、原子光谱等现象的研究导致了下述结论:能量不是连续地而是以单个部分或单个量子的形式不连续地传播和透射、吸收或辐射的。微粒子体系的能量也只能有量子倍数的某些值。因此,这类体系的能量只能是跳跃式地变化或者说是量子化的。

1900年,Max Planck 首先提出了能量的量子化。1905年,这种假说得到了 Alber Einstein 的证实。能量 ΔE 取决于辐射频率 ν :

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

式中 h 为 Planck 常数($6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$)。

频率和波长的关系可由式 $\lambda\nu = c$ 来表示, c 为光速($3 \times 10^8 \text{m/s}$)。

根据式(1),波长愈短(即频率愈高),能量愈高。反之,波长愈长(即频率愈低),能量愈低。因此,紫外线和X射线比无线电波或红外线具有较高的能量。

微粒子运动的波动性

波动和微粒子概念两者都用来描述电磁辐射。一方面,单色光辐射像波一样传播,其波长为 λ (或频率 ν);另一方面它是由微粒子或光子所组成,它们的能量是量子化的。电磁辐射(光、无线电波、 γ 射线、X射线等)的衍射和干扰性质是微粒子波动性的有力证据。同时它还具有能量和质量,产生压力等(例如,据计算太阳的质量通过辐射每年减少 $1.5 \times 10^{17} \text{kg}$)。

1924年 Louis de Broglie 设想把微粒子——波动概念扩大到适用于一切微粒子,即把任一种微粒子的运动都看作是波动过程。数学上,可用 Broglie 方程式来表示。据此式,以速度 v 运动的质量为 m 的粒子具有一定的波长 λ :

$$\lambda = h/mv \quad (2)$$

De Broglie 的假设由于在实验中发现了电子束衍射和干扰效应而得到了验证。今天,电子束、中子束和质子束衍射广泛地应用于研究物质的结构(参见 IV)。

按照式(2),电子运动(质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$,速度约 10^6m/s)是和 10^{-10}m 左右的波长相联系的,即波长是与原子的大小相当。当电子束由晶体散射时,就能观察到衍射,晶体作为衍射晶格。相反,宏观粒子运动与短波长(10^{-2}m 或更小)相联系,以致在实验上就观察不到其波动的过程。

测不准原理

1927年 Werner Heisenberg 提出:不可能同时准确地测定任一微粒子的位置(或坐标)和动量(动量 $p = mv$)。这就是测不准原理,它的数学表示式为:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{或} \quad \Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (3)$$

式中 Δx 、 Δp 、 Δv 分别代表任一粒子的位置、动量和速度的测不准性。

根据方程(3),测定的粒子的坐标准确性愈高(即 Δx 愈小),则它的动量、速度值就愈不确定(即 Δp 和 Δv 愈大),反之,冲量(速度)愈准确,粒子的位置愈不确定。因此,如果测定电子的位置的准确性为 10^{-12}m ,其速度的测不准性就是 58000km/s ①(电子的速度是 2000km/s)。

宏观粒子(重粒子)的 h/m 比值很小(Δx 和 Δv 趋向于零),因此适用于经典力学定律,在此范围内同时测定粒子的位置和速度。

能量的量子化、微粒子运动的波动性,以及测不准原理都表明了用经典力学来描述微粒子的行为是很不合适的。因此原子中电子的状态不能以粒子的轨道运动来描述。量子力学并不确定电子在空间的准确位置,而是用粒子处在空间或原子核周围体积元 dV 中一定位置上的统计概率的观点取代粒子精确定位的经典观念。

1.2. 电 子 云

波函数

由于电子运动具有波动特征,量子力学用波函数 ψ 描述原子中电子的运动。 ψ 的值对于原子空间的各个点是不同的。波函数的数学式可用 $\psi = \psi(x, y, z)$ 来表示,其中 x 、 y 、 z 是空间点的坐标。波函数的物理意义,即电子处在原子空间一定位置的几率是波函数 ψ 的平方(ψ^2), $\psi^2 dV$ 值是有关的粒子处在 dV 体积元中的几率。

量子力学认可的原子内电子模型是电子云的观念,相应部分的电子云密度与电子存在于原子中的几率成正比。图1是原子中电子云的一种表示。

此图可作如下解释:假定我们对原子核周围三维空间里的电子在某一瞬间的位置照了相,并假定它们在相片上以点来表示,重复测定几千次。在每隔一简短的时间里拍摄的新的相片都显示出电子处在新的位置。全部相片相互迭加之后,就产生出类似云状的图片。显然,点的数目最多的地方,即电子几率最高的地方,云最稠密。



图1 电子云

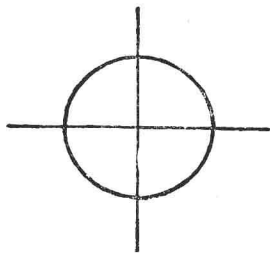


图2 界面的截面图

显然,原子核和电子间的结合愈强,电子云愈小,电荷分布愈密。电子云常描绘为一个界面(此界面中约包含了 90 % 的电子云),因而不再用点来描绘(图2)。在原子核周围空间发现电子的几率最大处称为轨道②。界面的形状和大小通常被认为是轨道(电子云)的形状和大小。

计算电子出现在原子或分子内给定位置的几率,以及电子的能量是个复杂的数学问题。此

① 译者注:原书计算有误,应为 $58000 \times 2\text{km/s}$ 。

② 轨道的含义有些简化,它是一个数学概念,其意义来源于波动方程式。