

教育部世行贷款21世纪初高等教育教学改革项目研究成果



高 等 学 校 教 材

普通化学

马家举 主 编
邵谦 朱伟长 副主编



化学工业出版社
教材出版中心

06
M136

教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目研究成果
高等学校教材

普通化学

马家举 主编

邵 谦 朱伟长 副主编



A1102928



化学工业出版社
教材出版中心
· 北 京 ·

HAM01/12

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学/马家举主编. —北京: 化学工业出版社,
2003.7

教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目
研究成果 高等学校教材
ISBN 7-5025-4249-3

I. 普… II. 马… III. 普通化学-高等学校-教
材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 055733 号

教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目研究成果
高等学校教材

普通化学

马家举 主编

邵 谦 朱伟长 副主编

责任编辑: 杨 菁 徐世峰

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 李 林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 17 插页 1 字数 419 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4249-3/G · 1114

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

人类已经进入了 21 世纪，随着社会的进步和知识更新速度的加快，我国高等教育现行的课程体系和教学内容必须进行相应的改革。为此，国家教育部在 20 世纪末实施了“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”，又于 2000 年启动了“21 世纪初高等教育教学改革项目”。安徽理工大学获准主持了其中的世行贷款项目：“工科非化工类专业化学课程体系的改革与完善”。参加本项目的单位有：安徽工业大学，山东科技大学，成都理工大学，西安石油大学，西安科技大学和浙江工业大学 6 所院校。编写本教材是其中的一个子项目。本教材属“十五”部级规划教材。

本书第 1~5 章为基础理论部分，第 6 章为元素化合物知识，第 7 章从应用角度简单介绍了分析测试的一般方法和过程及标准化的有关知识，第 8 章是本书的拓展部分。

从培养学生能力尤其是创造能力出发，本书注重基础理论，扩大了知识面，加入表面化学及分析测试方面的内容，并在体现最新科技成果及加强化学在工程技术中的实际应用方面做出了努力。

在基础理论部分引入科学史特别是化学史的内容，尽可能使学生沿着科学家的思路去思考问题，自己得出结论。开设普通化学课程主要是为了完善知识结构及使学生学会用化学的方法思考问题和解决问题，因此在教材的各个重要部分尽可能引入化学史的内容，有助于提高学生的兴趣，开拓思路，有助于培养学生的辩证法思想及科学的方法论。

另一方面，将主要体现知识性或记忆性的元素化合物部分进行了较大幅度的缩减，合并为一章，并侧重应用。删减或淡化了一些陈旧或次要的概念、提法。

作为本教材特色之一，将现代化学的最新研究成果集中合并为一章，主要内容是现代化学的最新研究成果及新兴交叉学科的最新进展，满足差别教学和个性化培养的要求，内容包括化学自身的研究进展——20 世纪化学的回顾，交叉学科和热点研究领域的研究进展（如纳米化学、绿色化学、生命化学、表面工程技术、能源化学、材料化学等）。相关内容分别以讲座形式在第 8 章写出，重在体现“现代”之含义，每讲建议用 2 课时。目的是使学生增加知识，开阔视野。大部分交叉学科的讲座内容，对普通化学的授课对象在将来所从事的专业中进行创造性的工作会很有裨益。教师在授课时可根据专业特点有所选择。

本教材全部采用中华人民共和国国家标准 GB 3102—1993 规定的符号和单位。数据基本来自“CRC Handbook of chemistry and physics”（1996~1997）、《实用化学手册》（《实用化学手册》编写组，科学出版社，2001）等。

本书的绪论、第 2 章 1~5 节、第 5 章、第 8 章第 1~3 讲及第 7 讲由马家举（安徽理工大学）编写；第 3 章、第 4 章、第 7 章、第 8 章第 5 讲由邵谦（山东科技大学）编写；第 1 章由朱伟长（安徽工业大学）编写；第 2 章第 6 节由江棣（安徽理工大学）编写；第 6 章由李瑜和梁渠（成都理工大学）共同编写；第 8 章第 4 讲由李瑜编写；第 8 章第 6 讲由张群正（西安石油大学）编写；研究生李长莲、周晓燕（安徽理工大学）帮助制作了部分图表。全书最后由马家举统稿、定稿。

本教材曾于 2002 年 7 月编印出试用本，并先后在安徽理工大学地质工程、安全工程、土木工程 3 个专业及山东科技大学过程控制与装备专业试用。在此基础上，经反复修改形成最后的出版稿。历经近两年时间，经所有参编人员的共同努力，这本教材终于同读者见面了，这是集体智慧的结晶。但由于编者水平所限，加之时间紧迫，因此教材的不妥甚至错误之处在所难免，衷心希望各位专家、老师和同学不吝指正。

编者

2003 年 3 月

内 容 提 要

本书是教育部于2000年启动的“21世纪初高等教育教学改革项目：工科非化工类专业化学课程体系的改革与完善”中的一个子项目。

本书注重基础理论，从培养学生方法论及创新能力的角度出发，适当拓宽了知识面，并加入科学史内容，而对元素、化合物知识（第6章）进行了较大幅度的缩减。本书第1~5章为基础理论部分，第7章从应用角度简单介绍了分析测试的一般方法和过程及标准化的有关知识，第1~7章各章均附有内容提要、学习要求、思考题及习题，书后附有部分习题答案。第8章是本书的拓展部分，主要内容是现代化学的最新研究成果及新兴交叉学科的最新进展，满足差别教学和个性化培养的要求。

本书可作为普通高等工科院校各专业教材，也可供其他相关专业的师生参考。

目 录

绪论	1
第 1 章 物质结构基础	4
1.1 原子结构	4
1.1.1 量子论简介	4
1.1.2 微观粒子的运动特征	5
1.1.3 氢原子光谱和玻尔理论	7
1.1.4 原子轨道和电子云	8
1.1.5 量子数	10
1.1.6 多电子原子结构和周期系	11
1.2 分子结构	20
1.2.1 键参数	20
1.2.2 离子键	21
1.2.3 金属键	22
1.2.4 共价键	22
1.2.5 分子间的相互作用	28
1.3 晶体结构	30
1.3.1 离子晶体	30
1.3.2 原子晶体	31
1.3.3 分子晶体	31
1.3.4 金属晶体	32
思考题	33
习题	33
第 2 章 化学热力学初步	36
2.1 物质的聚集状态与气体	36
2.1.1 物质的聚集状态	36
2.1.2 相	37
2.1.3 气体	38
2.2 热力学第一定律	40
2.2.1 基本概念	40
2.2.2 能量守恒定律	42
2.3 反应热	43
2.3.1 等容热效应	43
2.3.2 等压热效应	44
2.3.3 焓	44

2.3.4	热化学方程式	45
2.3.5	反应热的计算	45
2.4	化学反应的方向	47
2.4.1	自发过程的特点	47
2.4.2	焓变与自发过程	48
2.4.3	熵变与自发过程	48
2.4.4	吉布斯函变与化学反应的方向	50
2.5	化学反应的限度——化学平衡	55
2.5.1	化学平衡与平衡常数	55
2.5.2	化学平衡的移动	60
2.6	表面现象和胶体化学简介	63
2.6.1	基本概念	63
2.6.2	表面张力 σ	65
2.6.3	胶体体系的基本性质	67
	思考题	68
	习题	69
第3章	溶液与离子平衡	72
3.1	稀溶液的依数性	72
3.1.1	溶液的蒸气压下降	72
3.1.2	溶液的凝固点下降和沸点上升	73
3.1.3	溶液的渗透压	76
3.2	酸碱平衡	79
3.2.1	酸碱质子理论	79
3.2.2	酸碱水溶液中 pH 的计算	84
3.3	多相离子平衡	90
3.3.1	多相离子平衡	90
3.3.2	溶度积规则及应用	92
3.4	配离子平衡	95
3.4.1	配离子的稳定性	95
3.4.2	配离子平衡浓度的计算	96
3.4.3	含有配离子平衡的多重平衡	97
	思考题	100
	习题	101
第4章	氧化还原反应与电化学	104
4.1	氧化还原反应与原电池	105
4.1.1	原电池与电解池	105
4.1.2	原电池的半反应式与氧化还原反应方程式的配平	107
4.1.3	原电池的表示方法——原电池符号	109
4.2	电极电势与电池电动势	110
4.2.1	电极电势与电池电动势的产生	110

4.2.2	电极电势的确定和标准电极电势	111
4.2.3	影响电极电势的因素——能斯特方程	113
4.3	原电池热力学与电极电势及电池电动势的应用	115
4.3.1	原电池热力学	115
4.3.2	电极电势及电池电动势的应用	116
4.4	常见的化学电池	121
4.4.1	化学电源	121
4.4.2	腐蚀电池	125
	思考题	126
	习题	127
第 5 章	化学反应速率	130
5.1	化学反应速率及其表示方法	131
5.2	反应速率理论	131
5.3	影响反应速率的外界因素	133
5.3.1	浓度对反应速率的影响	133
5.3.2	温度对反应速率的影响	136
5.3.3	催化剂对反应速率的影响	139
5.3.4	影响多相反应速率的因素	141
5.4	链反应	142
5.5	化学反应速率与化学平衡原理综合应用的基本思路	142
	思考题	144
	习题	144
第 6 章	单质、化合物及应用	147
6.1	单质	147
6.1.1	化学元素概述	147
6.1.2	单质的晶体结构	148
6.1.3	单质的物理性质	150
6.1.4	单质的化学性质	154
6.2	无机化合物	157
6.2.1	卤化物	158
6.2.2	氧化物	160
6.2.3	氢氧化物	161
6.3	高分子化合物	163
6.3.1	高分子化合物的基本概念、命名	164
6.3.2	高分子化合物的聚合反应	165
6.3.3	高分子化合物的结构	166
6.3.4	高分子化合物的特性	166
	思考题	168
	习题	168
第 7 章	分析方法及应用	169

7.1 分析化学简介	169
7.1.1 分析化学的任务和作用	169
7.1.2 分析化学的分类和特点	170
7.1.3 分析化学的发展	171
7.2 分析方法选择	172
7.3 分析过程概述	173
7.3.1 试样的采集与制备	173
7.3.2 试样的干燥	174
7.3.3 试样的分解	174
7.3.4 干扰的消除	176
7.3.5 测定及分析结果的计算	176
7.4 标准体系简介	176
7.4.1 标准化的概念	176
7.4.2 标准的分类	177
7.4.3 方法标准和产品质量检验	178
思考题	179
第8章 现代化学的研究进展	180
第1讲 20世纪化学的回顾与21世纪化学之展望	181
第2讲 纳米化学	195
第3讲 绿色化学	204
第4讲 生命化学	213
第5讲 表面工程技术	220
第6讲 化学与能源	229
第7讲 材料化学	240
部分习题参考答案	249
附录	252
附录1 一些基本物理常数	252
附录2 一些物质的标准热力学数据 (298.15K)	252
附录3 一些弱酸和弱碱的标准离解常数 (298.15K)	254
附录4 一些难溶电解质的溶度积常数 (298.15K)	254
附录5 一些配离子的标准稳定常数 (298.15K)	255
附录6 标准电极电势 (298.15K)	255
主要参考文献	259
索引	260
元素周期表	263

绪 论

辩证唯物主义告诉我们：世界是物质的，物质是运动和变化的，运动和变化是有规律的，而规律是可以被人们认识和掌握的。这里的物质包括实物和场两大类，化学研究的物质是前一类。物质的运动因复杂程度不同，可以分为几种形式（如物理运动、化学运动、生命运动等），化学研究的内容主要是化学运动即化学变化。化学变化主要是在原子、分子、离子这个层次上进行的，具体地讲，就是原子、分子或离子因核外电子的运动状态发生变化而进行重新组合。因此可以说：化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学。

约 50 万年前，“北京人”已经知道用火，从用火之时开始，原始人类便由野蛮进入文明，同时也就开始了用化学方法认识和改造天然物质。燃烧就是一种化学现象。掌握了火以后，人类逐步学会了制陶、冶炼；以后又懂得了酿造、染色等。这些由天然物质加工改造而成的制品，成为古代文明的标志。在这些生产实践的基础上，萌发了古代化学知识。

公元前 3 世纪，中国秦始皇令方士献仙人不死之药，炼丹术开始萌芽，炼丹术在化学史上经历了很多年。炼丹术的指导思想是深信物质能转化，试图在炼丹炉中人工合成金银或修炼长生不老之药。他们有目的地将各类物质搭配烧炼，进行实验。为此设计了研究物质变化用的各类器皿，如升华器、蒸馏器、研钵等，也创造了各种实验方法，如研磨、混合、溶解、洗涤、灼烧、熔融、升华、密封等。

1661 年，英国化学家罗伯特·波义耳 (R. Boyle, 1627~1691) 发表了名著《怀疑派的化学家》(The Sceptical Chemist)，在书中他发展了自己关于化学元素的想法，完全驳倒了炼金术关于硫、汞、盐三本原的学说，彻底摧毁了已存在 2000 年的四元素学说，第一次“把化学确立为科学”。这部专著对化学从药剂师和炼金术士那里解脱出来成为一门独立的科学有着重要意义。他还主张化学要想成为一门真正独立的科学，就必须进行各种试验。1691 年 12 月 30 日，波义耳在伦敦逝世后人们在他的墓碑上铭刻“化学之父”，以缅怀他的功绩。

此后，一大批科学家在实验基础上，取得了一系列的研究成果。1803 年英国的道尔顿 (J. Dalton, 1766~1844) 建立了近代原子论，突出地强调了各种元素的原子的质量为其最基本的特征，其中量（原子是有质量的）的概念的引入，是与古代原子论的一个主要区别。近代原子论使当时的化学知识和理论得到了合理的解释，成为说明化学现象的统一理论。不久后，1811 年意大利科学家阿伏加德罗 (A. Avogadro, 1776~1856) 提出了分子假说，建立了科学的原子分子学说，为物质结构的研究奠定了基础。俄国化学家门捷列夫 (D. I. Менделеев, ДИ, 1834~1907) 发现元素周期律后，不仅初步形成了无机化学的体系，并且与原子分子学说一起形成化学理论体系。

19 世纪下半叶，德国籍拉脱维亚物理化学家奥斯特瓦尔德 (F. W. Ostwald, 1853~1932) 等把物理学思想和理论引入化学之后，不仅澄清了化学平衡和反应速率的概念，而且可以定量地判断化学反应中物质转化的方向和条件。相继建立了溶液理论、电离理论、电化学和化学动力学的理论基础。物理化学的诞生，把化学从理论上提高到一个新的水平。

进入 20 世纪以后，化学借助其他科学特别是数学、物理学、计算机科学的成果，开始全面地从定性到定量、从宏观到微观、从描述到推理、从静态到动态、从盲目试验到进行分子设计呈现加速度的发展态势。

如今，化学的研究对象也从最初的研究原子、分子到研究结构单元、高分子、原子分子团簇、原子分子的激发态、过渡态、吸附态、超分子、生物大分子、分子和原子的各种不同维数、不同尺度和不同复杂程度的聚集态和组装态，直到分子材料、分子器件和分子机器的合成和反应，制备、剪裁和组装，分离和分析，结构和构象，粒度和形貌，物理和化学性能，生理和生物活性及其输运和调控的作用机制以及上述各方面的规律、相互关系和应用等等。

化学的研究方法和它的研究对象及研究内容一样，也是随时代的前进而发展的。在 19 世纪，化学主要是实验的科学，它的研究方法主要是实验方法。到了 20 世纪下半叶，随着量子化学在化学中的应用，化学的研究方法开始有了理论推理和数学计算。现在 21 世纪又将增加第 3 种方法，即模型和计算机虚拟的方法。

另外，化学也以其自身的研究成果为其他学科如环境科学、材料科学、生命科学等的发展提供理论依据和测试手段（见第 8 章）。

在自然科学的基础学科中，化学一直有着独特的位置。1985 年美国国家科学研究委员会（NRC）调研报告《化学中的机会》中特别引用了早年罗宾逊（S. R. Robinson, 1886~1975）提出的“化学是中心科学”的说法。当然这个中心是指化学面向物质变化的这一特点，从这一意义上讲，它能联系到自然科学的方方面面，从而处于一个独特的位置。汉语“化学”一词也较好地概括了这门包容万物、集天地之造化的学问。这是化学科学的一个重要特征。

化学的另一个特征是它与 20 世纪物质文明的突飞猛进紧紧相连。当前一些重大的工业生产过程基本上都基于化学过程。从钢铁冶金、水泥陶瓷、酸碱肥料、塑料橡胶、合成纤维，一直到医药、农药、日用化妆品等都不例外。与此同时，20 世纪中各种战争都与化学密切相关，化学武器、炸药、推进剂，星球大战计划中的各种材料以及看似与战争无关的疟疾等都是化学家研究的重大课题。因此可以说化学是我们这个社会无处不在的现实。

关于化学在日常生活所起的作用，美国化学会原主席 R. Breslow 在 1997 年美国化学会出版的《化学的今天和明天——一门中心的、实用的和创造性的科学》一书中，有一段生动的叙述。

从早晨开始，我们在用化学品建造的住宅和公寓中醒来，家具是部分地用化学工业生产的现代材料制作的，我们使用化学家们设计的肥皂和牙膏并穿上由合成纤维和合成染料制成的衣着，即使是天然的纤维（如羊毛或棉花）也是经化学品处理过并染色的，这样可以改进它们的性能。

为了保护起见，我们的食品被包装起来和冷藏起来，并且这些食品或是用肥料、除草剂和农药使之成长；或是家畜类需用兽医药来防病；或是维生素类可以加到食品中或制成片剂后口服；甚至我们购买的天然食品，诸如牛奶，也必须要经化学检验来保证纯度。

我们的交通工具——汽车、火车、飞机——在很大程度上是要依靠化学加工业的产品；晨报是印刷在经化学方法制成的纸上，所用的油墨是由化学家们制造的；用于说明事物的照片要用化学家们制造的胶片；在我们生活中的所有金属制品都是

用矿石经过以化学为基础的冶炼转化变成金属或将金属再变成合金，化学油漆还能保护它们。

化妆品是由化学家制造和检验过的；执法用的和国防上用的武器要依靠化学。事实上，在我们日常生活所用的产品中很难找出有哪一种不是依靠在化学家们的帮助下制造出来的。

化学的发展还丰富和完善了哲学的理论体系，这不仅因为化学研究的对象是物质，更因为化学研究物质的变化及其规律，其中包含了深刻的辩证法思想。因此化学知识不仅是我們做好其他工作所必备的理论基础，而且学习化学有助于培养我們科学的世界观和方法论。

此外，化学学科是一个极具创造性的学科，因为在 20 世纪的 100 年中，在美国《化学文摘》上登录的天然和人工合成的分子和化合物的数目已从 1900 年的 55 万种，增加到 1999 年 12 月 31 日的 2340 万种，平均每天近 700 种。没有任何别的科学能像化学那样制造出如此众多的新分子、新物质。因此学习化学有助于培养我們的创造精神。

化学是一门注重实验的学科，强调理论与实践的有机结合，因此，普通化学实验是本课程必不可少的一个重要环节。实验课能够加深对基本概念、基本理论、基础知识的理解；还能够训练基本操作，培养实验能力，发展实验技巧，培养观察实验现象、提出问题、分析问题和解决问题的能力；养成严谨认真、实事求是的科学作风；培养从事科学研究的能力，为学习专业课打下必要的基础。

由于化学学科本身及相关交叉学科的发展非常之快，所以在学习化学时，还应该学会在遇到具体问题时查阅资料，学会使用工具书，当前要特别注意充分利用 internet 上的化学资源。培养再获取新知识的能力，将有助于我们在将来处理工程实际问题时，能够循着正确的思路寻找答案。

第1章 物质结构基础

【内容提要】

从物质的微观结构入手，讨论电子在核外的运动状态和核外电子分布的一般规律，以及周期系与原子结构的关系；并介绍化学键、分子的空间构型、配位化合物等有关分子结构知识，简单介绍晶体的基本类型和晶体结构的基础知识。

【学习要求】

只有了解了物质结构知识，才能深入了解物质的物理性质、化学性质及其变化规律的根本原因。因此本章学习要求如下：

了解波函数及电子云的概念，理解元素周期律及元素周期表的知识，掌握核外电子分布的初步知识，初步掌握化学键的基本知识及分子的空间构型。会用分子的极性、分子间作用力分析物质的一些物理性质。了解配位化合物的概念、分类、命名及配位化合物的结构等初步知识。了解晶体的基本知识。

世界是由物质组成的。不同的物质表现出各不相同的物理、化学性质，这是和它们各自不同的微观结构密切相关的。物质的结构与性质的关系是化学中的一个基本问题。

物质是在不断的运动中。按照运动的物体本身大小而言，可区分为宏观物体的运动和微观物体的运动。宏观物体一般指物体的大小在 $10^{-6} \sim 10^{10}$ m 范围内，例如卫星、火车、乒乓球等，它们的运动规律遵循牛顿 (I. Newton, 1642~1727) 经典力学理论。微观物体一般指物体的大小在 $10^{-26} \sim 10^{-9}$ m 范围内，例如分子、原子、电子等，它们的运动规律遵循现代量子力学理论。

本章将在量子力学基本概念的基础上，学习原子结构 (atomic structure)、分子结构 (molecular structure)、晶体结构 (crystal structure)、化学键 (chemical bond) 和配位化合物 (coordination compound) 等基础知识。

1.1 原子结构

1.1.1 量子论简介

1900年，普朗克 (M. Planck, 1858~1947) 在研究黑体辐射时意识到，以连续地发射或吸收不同固有频率的辐射为特征的经典物理学无法解释黑体辐射时能量密度按频率 (波长) 分布的实验事实。于是，他果断提出了一个非常重要的假设：黑体都是由不同频率的谐振子组成的，每个谐振子的能量 E 总是某个能“量子 (quantum)”的整数倍，即谐振子的能量是量子化的，每一个可能的能量状态为一个量子态，其中确定状态能量值的整数 n 称为量子数。用现代的术语说，就是物质只能以单个的、一定分量的能量的方式吸收或发射能量。此后，普朗克的假设得到了大量实验结果的证实，被称为普朗克量子论。

在微观世界中，量子化现象是普遍存在的，是微观粒子运动的重要特征。量子论

(quantum theory) 提出的所谓“连续”或“不连续”的概念, 实质上就是量的变化有没有一个最小单位。在描述宏观物体运动规律性的经典物理学中, 许多物理量是可以连续变化的。例如物体的电量的测量可以为几十库仑或零点几库仑, 仿佛物体的电量可以增减任意一个无穷小量。但从微观角度分析, 物体的电量是由电子或离子提供的, 而一个电子的电量是 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ (库仑), 物体的电量只能是一个电子电量的整倍数, 而不可能是它的几分之几, 因此电量这个物理量实际上存在一个最小单位, 就是一个电子的电量。当物体的电量发生增减时, 只能以一个电子的电量的整数倍跳跃式的增减, 而不可能增减任一无穷小量。如果某一物理量存在着最小单位, 并以这一最小单位作跳跃式变化, 我们就说该物理量的变化是不连续的, 或者说该物理量具有量子化特征。

在宏观物体中, 物理量的量子化特征常常难以觉察出来。例如测出的电量往往都是最小单位一个电子电量的极大倍数, 但对原子、离子等微观粒子就完全不同了, 一个一个的电子电量的增减就可认为是连续变化了。因此, 不连续性是微观世界的重要特征。

1.1.2 微观粒子的运动特征

200 多年前, 对于光究竟是波还是粒子展开了一场争论。粒子学说的代表为牛顿, 认为光是一种作直线运动的微粒, 不同种光的微粒有不同颜色, 白色是各种微粒的混合结果。波动学说的代表为惠更斯 (Christian Huygens, 1629~1695), 认为光是一种波, 不同波长的光波有不同颜色, 白色由各种波长的光波混合而得。

证明光是粒子的论据有光的吸收、光的发射和光电效应等。证明光的波动性的论据有衍射、干涉现象等。粒子学说和波动学说争论不休, 谁也未能取胜。20 世纪初, 人们逐渐统一了认识: 光既是一种电磁波, 又是一种粒子流。光具有波粒二象性 (wave-particle duality), 在不同场合可以侧重某一方面的性质。

为了说明光有粒子性, 用表征微粒性的能量 (E) 和动量 (p) 描述; 为了说明光有波动性, 用表征波动性的波长 (λ) 和频率 (ν) 描述。1905 年, 爱因斯坦 (A. Einstein, 1879~1955) 受普朗克量子理论的启发提出了光子学说, 认为光子不仅具有能量, 而且还具有动量。对一个光子而言, 其 E 和 p 分别为

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

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

两式中左边是表征微粒性的能量和动量, 右边是表征波动性的频率和波长, 这两种性质通过普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$) 定量地联系起来, 从而很好地揭示了光的波粒二象性的属性。

1924 年, 法国物理学家路易斯·德布罗意 (L. de Broglie, 1892~1987) 在光的波粒二象性的启发下, 大胆提出电子等实物微粒也有波粒二象性。他认为正像波能伴随光子一样, 波也以某种方式伴随具有一定能量和一定动量的电子等微观粒子, 他第一次预言了电子的波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-3)$$

式 (1-3) 称为德布罗意关系式, m 为微粒的质量, v 为微粒的运动速度, h 为普朗克常数。关系式左边的波长表示波动性特征, 右边的动量表示粒子性特征, 通过 h 把微粒的粒子性和波动性定量地联系起来。

1927年，戴维逊（C. J. Davission, 1881~1958）和革末（L. H. Germer, 1895~1971）的电子衍射实验完全证明了德布罗意关系式。后来用中子、质子、原子和分子等微观粒子也观察到了衍射现象，充分证明了微观粒子都具有波粒二象性，即实物微粒除具有粒子性外，还具有波的性质，这种波称为德布罗意波（de Broglie wave）或物质波（matter wave）。

波粒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、原子和分子等微观粒子也是这样。宏观物体也有二象性，其波动性显著与否，取决于实物粒子的直径与其对应的物质波波长的相对大小。

【例 1.1】 已知电子的质量为 $9.11 \times 10^{-28} \text{g}$ ，若其速度为 $5.97 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则其德布罗意波长为若干？一枪弹直径大约 10^{-2}m ，质量为 10g ，以 $1 \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度射出，其德布罗意波长又为若干？

解：普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ， $1 \text{J} = 1 \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

对于电子，由式 (1-3)

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 10^3 \text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{(9.11 \times 10^{-28} \text{g})(5.97 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1})} = 1.22 \times 10^{-10} \text{m} = 0.122 \text{nm}$$

对于枪弹，同理

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 10^3 \text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{(10 \text{g})(1000 \text{m} \cdot \text{s}^{-1})} = 6.626 \times 10^{-35} \text{m}$$

由计算可见，相对于物质本身的大小而言，枪弹的物质波的波长太短，人们要测知并感觉到它们的波动性是很难的，所以也可以说服从经典力学的宏观物体没有波动性。但对一个电子来说，其物质波的波长为其直径的 10^5 倍左右，故波动性显著。与电子相似，质子、原子、分子等任何一种微观粒子都具有与其自身相联系的、一定波长的物质波。

物质波的物理意义是什么？这可以通过电子衍射实验来说明（见图 1-1）。如果实验中用较强的电子流（即同时有许多电子）通过晶体粉末，可以在较短时间内得到电子衍射的照片。但如果控制电子流，让电子一个一个地到达底片，开始时看不出什么规律性，亦即个别电子的运动是没有规律的，但只要时间足够长，有大量电子到达底片，在底片上也会得到同样的衍射环，显现出波动性。由此可见，波动只是大量电子或少数电子多次重复时所显现出来的统计行为，电子的波动性是微观粒子所普遍具有的波动性的一种反映。

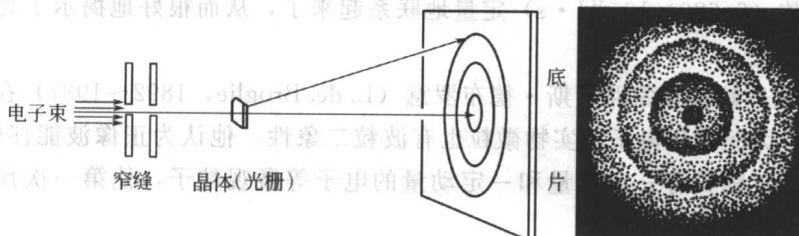


图 1-1 电子衍射实验和电子衍射图

从底片上看，衍射强度大的地方，也就是电子出现的机会多（概率大），波的强度大；衍射强度弱的地方，也就是电子出现的机会小（概率小），波的强度弱。因此电子波是一种“概率波”（probability wave）。

必须指出，物质波不同于经典的机械波和电磁波。机械波是机械振动在介质中传播的过程，电磁波是电磁波动在空间传播的过程，而物质波本身没有这样的物理意义，它并不是波浪式的微粒流，而是它的强度反映了粒子出现概率的大小。具有波动性的粒子不同于经典力学的质点，因为这种粒子没有固定的运动轨道。

1.1.3 氢原子光谱和玻尔理论

研究原子结构的主要实验方法是原子光谱。不同频率的光通过棱镜时有不同的折射率。因此复合光通过棱镜后，各种单色光折射程度不同，便会各自散开，而形成按频率排布的光谱(spectrum)。光谱可分为连续的和连续的两大类。日光透过三棱镜可分为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色，但中间还有很多过渡色，各色之间没有明确的界限，也就是频率的分布是连续的，这些光谱是连续光谱(continuous spectrum)。当原子被火焰、电弧、电火花或其他方法加热时，也会发出光来，这些光透过三棱镜后，可见一根根的光线，称为光谱线。这类光谱是不连续的，整个光谱称为线状光谱(line spectrum)。光谱中每一条谱线对应于一种频率的光波，谱线的频率决定了在光谱中的位置，反之，根据其位置也可确定频率。

任何单原子气体在激发态时都会发射线状光谱，由同种元素的原子所发射的线状光谱是一样的，由不同元素的原子发射的线状光谱则各不相同。各种原子光谱中各谱线的波长都有一定的规律性，其中最简单的是氢原子光谱。

如图 1-2 所示，在抽成真空的放电管中充入少量的纯氢气，高压放电后，氢分子被分解成氢原子。氢原子在高压放电管中会发出光来，这些光通过三棱镜后，按不同的折射角分散开，组成了一个按波长次序排列的不连续的线状光谱(如图 1-3)。

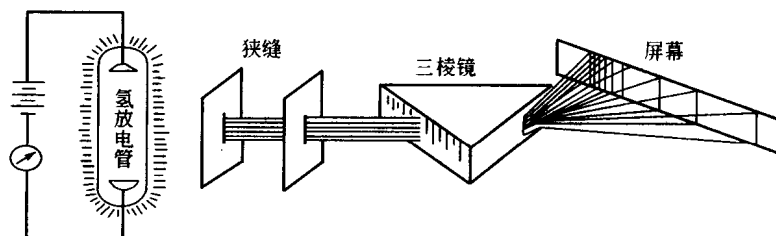


图 1-2 氢原子光谱实验示意图

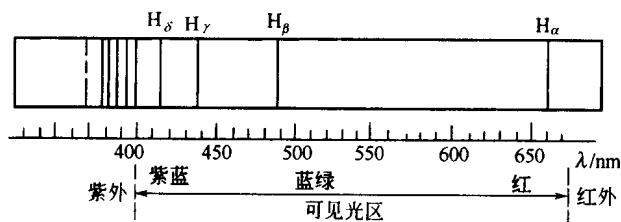


图 1-3 氢原子的特征线状光谱

1913 年丹麦物理学家玻尔 (N. Bohr, 1885~1962) 为解决卢瑟福 (E. Rutherford, 1871~1937) 原子行星模型的不稳定(按经典理论，原子中电子绕原子核作圆周运动要辐射能量，导致轨道半径缩小直到跌落进原子核，与正电荷中和)，提出定态假设，并成功地解释了氢原子结构和氢原子光谱，玻尔理论的主要内容有三点。

① 原子存在于具有确定能量的稳定态(简称定态)，定态中的原子不辐射能量。能量最低的叫基态(ground state)，其余叫激发态(excited state)。