

内 容 提 要

本书是清华大学化学化工及环境工程等专业一年级无机化学课程使用的教材。全书以元素周期系为线索将化学反应原理、物质结构基础知识与元素性质尽可能地结合在一起，着力于提高学生分析问题和解决问题的能力。书中附有大量具有启发性和总结性的思考题，内容叙述详细，举例恰当，便于自学。

书中引进了基础热力学知识并采用国际单位制(SI)。全书数据均经过仔细核实统一，为定量地讨论元素基本性质及反应规律做了一些尝试。对某些有争议的化学问题阐述了编者的看法。

无 机 化 学 原 理

王致勇 编著

*

清华大学出版社出版

北京 清华园

国防工业出版社印刷厂排版

河北省固安县 印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：33 字数：779千字

1983年11月第一版 1983年11月第一次印刷

印数：1~85000

统一书号：15235·96 定价：3.35元

目 录

编者的话	Ⅲ
引言	1
第一章 原子结构与元素周期律	4
§ 1-1 原子结构的复杂性——历史的回顾	4
1-1-1 原子学说	4
1-1-2 原子的组成	5
§ 1-2 玻尔原子理论	7
1-2-1 玻尔理论的要点	8
1-2-2 玻尔理论的意义	11
§ 1-3 原子中电子状态描述的近代概念	13
1-3-1 波粒二象性	13
1-3-2 德布洛依关系式	13
1-3-3 原子中电子运动的规律	16
1-3-4 原子中电子状态的描述	18
§ 1-4 原子结构与元素周期表	22
1-4-1 原子的电子构型	22
1-4-2 原子结构与元素周期表	27
§ 1-5 原子结构与元素的基本性质	30
1-5-1 原子的结构特征	31
1-5-2 原子吸引电子的能力 金属活泼性与非金属活泼性	36
1-5-3 原子键合的基本类型	41
1-5-4 元素的化合价	42
§ 1-6 本章的基本内容与要求	45
思考与作业	48
阅读材料	53
参考资料	61
第二章 物质的化学变化 (一)——化学反应中的质量关系和能量关系	62
§ 2-1 化学变化的特征与判断	62
§ 2-2 化学反应的分类与反应方程式的配平	64
2-2-1 化学反应的分类	64
2-2-2 化学反应方程式	65
2-2-3 氧化还原反应方程式的配平	65
2-2-4 非氧化还原反应方程式的配平	71

§ 2-3 物质的计量	72
2-3-1 SI简介	72
2-3-2 物元量 (物质的量)	73
2-3-3 溶液与浓度	75
2-3-4 气体的计量 气体定律	76
§ 2-4 化学反应中的质量关系——方程式计算	81
2-4-1 质量守恒定律	81
2-4-2 应用化学方程式计算	81
§ 2-5 化学反应中的能量关系——热化学	84
2-5-1 化学反应热效应 焓变	84
2-5-2 热化学方程式	86
2-5-3 化学反应焓变的计算	87
2-5-4 化学反应焓变的物理意义 键焓和晶格焓	92
§ 2-6 离子的结构特征与晶格焓	99
2-6-1 离子的结构特征	99
2-6-2 晶格焓的确定	101
2-6-3 晶格焓对物质性质的影响	104
§ 2-7 本章的基本内容与要求	105
思考与作业	106
阅读材料	118
参考资料	119
第三章 物质的化学变化(二)——化学反应的速度、程度和方向	120
§ 3-1 化学反应速度	120
3-1-1 反应速度	120
3-1-2 反应速度理论	122
3-1-3 反应机理概念	125
§ 3-2 影响化学反应速度的因素	125
3-2-1 分压或浓度对反应速度的影响	125
3-2-2 温度对反应速度的影响	130
3-2-3 催化剂对反应速度的影响	133
§ 3-3 化学反应程度	135
3-3-1 化学反应的可逆性	135
3-3-2 化学平衡的建立和特点	136
3-3-3 化学平衡常数	137
3-3-4 平衡常数的物理意义及应用	140
§ 3-4 影响化学平衡的因素	143
3-4-1 分压或浓度对化学平衡的影响	143
3-4-2 温度对化学平衡的影响	146

3-4-3	催化剂等与化学平衡的关系	148
3-4-4	平衡移动原理	149
§ 3-5	化学反应程度和方向的能变判据	149
3-5-1	化学反应程度的质变判据与能变判据	150
3-5-2	熵变的物理意义及确定	150
3-5-3	平衡常数的理论确定	152
3-5-4	化学反应方向的能变判据	154
3-5-5	固氮反应条件的确定	160
§ 3-6	无机化合物的热稳定性 离子极化理论	164
3-6-1	无机化合物的热稳定性	164
3-6-2	含氧酸盐分解的热力学分析	166
3-6-3	离子极化理论及其应用	168
§ 3-7	本章的基本内容与要求	170
思考与作业		173
阅读材料		183
参考资料		186
第四章	离子互换反应与无机物的溶解	187
§ 4-1	物质在水中的行为	187
4-1-1	物质在水中的行为	187
4-1-2	水的分子结构与溶剂性能	188
4-1-3	溶解过程的热力学分析	190
4-1-4	离解过程的热力学分析	194
§ 4-2	水的离解与水溶液酸碱性的标度	197
4-2-1	水的离解平衡	197
4-2-2	水溶液的酸碱性与 pH 值	199
4-2-3	水溶液酸碱性的实验确定	200
§ 4-3	水溶液中的单一离子平衡	201
4-3-1	一元弱电解质的离解平衡	201
4-3-2	配位平衡的近似处理	206
4-3-3	难溶电解质的溶度积平衡	203
4-3-4	电解质对离子平衡的影响及应用	211
§ 4-4	水溶液中的若干多重离子平衡	218
4-4-1	多元弱电解质的分级离解	219
4-4-2	盐的水解	223
§ 4-5	离子平衡的若干应用	232
4-5-1	分步沉淀与沉淀转化	232
4-5-2	难溶硫化物的沉淀与溶解	235
4-5-3	溶解沉淀的化学方法	238

4-5-4 离子互换反应进行的方向与程度	246
§ 4-6 本章的基本内容与要求	248
思考与作业	249
阅读材料	256
参考资料	259
第五章 酸碱理论与元素的酸碱性	260
§ 5-1 酸碱理论	260
5-1-1 水-离子论	260
5-1-2 溶剂论	261
5-1-3 质子论	262
5-1-4 电子论	268
§ 5-2 无氧酸碱的酸碱性	269
5-2-1 无氧酸碱的组成与命名	270
5-2-2 无氧酸碱的离解	270
5-2-3 无氧酸碱强度的热力学分析	271
§ 5-3 含氧酸碱的酸碱性	274
5-3-1 含氧酸碱的组成与命名	274
5-3-2 含氧酸碱的离解	276
5-3-3 含氧酸碱的酸碱性变化规律	278
5-3-4 无机含氧酸的强度	281
5-3-5 金属氢氧化物的沉淀与溶解	283
§ 5-4 本章的基本内容与要求	290
思考与作业	291
参考资料	296
第六章 氧化还原反应与元素的氧化还原性	297
§ 6-1 氧化还原反应与电化学	297
6-1-1 氧化还原反应与原电池	297
6-1-2 电极电位及其测定	300
6-1-3 电极电位的理论确定	304
6-1-4 影响电极电位的因素	305
§ 6-2 电极电位的应用	308
6-2-1 判断氧化剂或还原剂的相对强弱	308
6-2-2 判断氧化还原反应进行的方向	310
6-2-3 确定氧化还原反应进行的程度	313
6-2-4 确定溶液的 pH 值	314
6-2-5 确定离解常数或溶度积	315
§ 6-3 元素的氧化还原性	316
6-3-1 元素的变价规律与氧化还原性	316

6-3-2 金属活泼性与金属电位序	320
6-3-3 元素电位图 卤素的基本性质	325
§ 6-4 若干常见氧化剂的性质	330
6-4-1 硝酸的性质	330
6-4-2 硫酸的性质	333
6-4-3 过氧化氢的性质	334
6-4-4 重铬酸钾的性质	338
6-4-5 高锰酸钾的性质	341
6-4-6 元素氧化还原性在离子分离鉴定中的应用	343
§ 6-5 金属的电化学腐蚀与防护	345
6-5-1 析氢腐蚀	347
6-5-2 吸氧腐蚀	346
6-5-3 浓差腐蚀	347
6-5-4 金属的防护	347
§ 6-6 本章的基本内容与要求	349
思考与作业	352
阅读材料	352
参考资料	365
第七章 化学键理论与氢的二元化合物	366
§ 7-1 化学键	366
7-1-1 化学键的基本类型	366
7-1-2 化学键的强度	368
7-1-3 化学键的基本性质	369
§ 7-2 原子中电子的状态	372
7-2-1 电子的属性及其运动的描述方法	372
7-2-2 薛定谔方程若干解的讨论——原子轨道的方向性	376
§ 7-3 共价键理论(一)——价键理论	382
7-3-1 价键理论	384
7-3-2 杂化轨道理论	388
7-3-3 简单分子的几何构型	392
7-3-4 价层电子对互斥理论	396
§ 7-4 共价键理论(二)——分子轨道理论	401
7-4-1 分子轨道理论简介	402
7-4-2 简单分子轨道的形成和能级图	402
7-4-3 第二周期双原子分子的结构	404
7-4-4 价键轨道理论简介	403
§ 7-5 分子间力与氢键	411
7-5-1 分子极化与分子的极性	412

7-5-2 分子间力	413
7-5-3 氢键	415
§ 7-6 氢及其二元化合物	417
7-6-1 氢的结构及基本性质	417
7-6-2 氢的成键特征及其二元化合物	418
7-6-3 离子型氢化物	419
7-6-4 共价型含氢化合物	422
7-6-5 卤化氢的性质	426
7-6-6 共价型含氢化合物的制备原则	430
§ 7-7 本章的基本内容与要求	432
思考与作业	433
阅读材料	439
参考资料	445
第八章 配合物与过渡元素	446
§ 8-1 配合物的基本知识	446
8-1-1 配合物的组成	447
8-1-2 配合物的命名	448
§ 8-2 配合物结构的价键理论	449
8-2-1 配合物的价键理论	450
8-2-2 配位单元的形成条件	450
8-2-3 配位数规律	453
8-2-4 配位单元的几何构型	455
8-2-5 配合物的离解稳定性	458
§ 8-3 配合物的形成特征与应用	461
8-3-1 颜色的改变	461
8-3-2 溶解度的改变	463
8-3-3 酸碱性的改变	464
8-3-4 氧化还原性的改变	465
§ 8-4 过渡元素通论	467
8-4-1 结构特征	468
8-4-2 性质特征	468
§ 8-5 本章的基本内容与要求	480
思考与作业	480
阅读材料	489
参考资料	493
附录	494
附录一 本书采用符号的含义及单位	494
附录二 本书采用的一些基本常数	496

附录三	本书采用的能量单位换算因子	496
附录四	元素的电离能 $I/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(0\text{ K})$	496
附录五	热力学数据 (298.15 K, 1 atm)	498
附录六	酸和碱的离解常数 (K_i)	507
附录七	配位离子的稳定常数 ($\text{p}\beta$)	507
附录八	溶度积常数 (K_{sp})	508
附录九	标准电极电位 (E°)	509
	(一) E° 按周期表编排	509
	(二) E° 按数值大小编排	512
插 页	元素周期表	

发展独立思考和独立判断的一般能力，应当始终放在首位，而不应当把获得专业知识放在首位。如果一个人掌握了他的学科的基础理论，并且学会了独立地思考和工作，他必定会找到他自己的道路，而且比起那种主要以获得细节知识为其培训内容的人来，他一定会更好地适应进步和变化。^①

——阿·爱因斯坦

引言

对物质本性的认识和研究，牵涉面最广的自然科学，除物理学外就是化学。

在十九世纪化学和物理学的基础上所建立起来的传统化学——由无机化学、有机化学、分析化学及物理化学构成的“四大化学”，现在已经发生了相当大的演变。一方面出现了一些边缘科学和应用学科，如生物化学、地球化学、核化学、环境化学及材料化学等；另一方面原有的“四大化学”中的某些内容已经发展成为一些独立的分支，如热力学、动力学、电化学及配位化学等。这是生产发展和人类认识自然的必然趋势。可以期望，在化学研究中还会陆续出现一些新的领域。

今天，面对科学技术的突飞猛进，应当如何组织学校里的化学教学？教学的重点在哪里？如何使学生更有效地掌握前人的知识，并迅速地发挥他们的聪明才智？这些问题早已受到广泛的注意。

0-1 无机化学课程的性质和地位

目前，我国化学化工类型专业的化学课程仍按传统的教学结构，设立“四大化学”。

通常，无机化学课程是化学化工类型专业的第一门化学课。在中学化学学习的基础上，这门课程应该使学生在元素及化合物方面的知识更加系统化和规律化。这就有必要进一步阐明化学反应原理及物质结构理论。与此同时，提高学生对常用化学实验操作及数据处理的能力，以期为后续化学课程及进一步的深造打下较广泛而扎实的基础。因此，无机化学课程是一门承前启后的重要化学理论基础课。

^① 赵中立、许良英编译，《纪念爱因斯坦译文集》，第70页，上海科学技术出版社(1979)。

0-2 无机化学课程的任务和组织

正如高等工科院校《无机化学教学大纲说明书》中指出的那样：“化学反应原理和物质结构理论是无机化学的理论部分。”“周期系中各族元素及其化合物的基本知识是无机化学的中心内容。”“无机化学实验是本课程的重要组成部分。”因此，无机化学课程应为学生提供较广泛的、较深入的和比较定量的理论基础及一定的基本实验技能，并在这个基础上较系统地讨论元素及化合物的性质和反应规律。

此外，作为大学的第一门化学课，无机化学课程还应当中学与大学的化学学习上起桥梁作用，帮助学生适应新的环境和掌握学习化学的科学方法，有效地调动学生学习化学的自觉性及创造精神。

上述任务是通过三个基本教学环节——课内讲授、学生实验及课外训练来完成的。

《无机化学原理》是主要的讲授内容。它是在元素周期律及初步物质结构知识的基础上，通过典型事例，运用化学反应原理探讨常见元素及化合物的基本性质，即金属与非金属活泼性、溶解性、离解性、酸碱性、热稳定性、氧化还原性和配位性等。同时，为适应近代科学发展及后续化学课程的某些需要，在学生现有认识水平及学时可能的前提下，适当地介绍一些较深入的基本理论，以开阔学生的眼界，启迪他们的思路。

《实验无机化学》一方面是在《无机化学原理》对理论及元素性质介绍的基础上，完成一些“验证性”的实验；另一方面是通过教师的引导、学生的自学、实验和总结的形式，使学生较系统地学习元素及化合物的知识。因此，实验不单是附属于课堂讲授的验证过程，在一定程度上还是学生自我探索知识的过程。此外，通过部分无机物的提纯、制备及离子的分离鉴定等实验，使学生运用基本原理及实验技能将理论学习与实际应用结合起来。

课外思考与作业是学生的一种自我检查与学习的重要手段。本书根据教学基本要求，收集和编写了大量的思考题，使学生从中复习和巩固所学过的知识。很多习题带有总结性和启发性，有助于引导学生把更多的精力用于钻研课程的内容，“去分析怎样从不知到知，怎样从不完全的不确切的知识到比较完全比较确切的知识。”〔列宁，《唯物主义和经验批判主义》，第92页，人民出版社（1970）〕

在教学的各个环节上，我们力图贯彻唯物辩证法、理论联系实际的原则，使学生运用基本理论、基本知识和基本实验技能去分析和解决问题的能力。

0-3 《无机化学原理》的基本内容和安排

不掌握一定的理论和必要的事实，就不能真正了解化学。掌握理论的最好的方法是经常运用；记住事实的简捷途径是寻求它们的规律和理论根据。为此，《无机化学原理》以元素周期系为线索，将化学反应原理、物质结构基础知识与元素性质尽可能地结合在一起，引导学生运用基本理论和规律去分析和掌握元素及化合物的基本性质。

完整的理论体系有利于训练学生逻辑地思考问题。因此，本书的第一章在复习、巩固和提高学生对原子结构认识的基础上，首先阐明元素周期律的基本内容，包括原子的结

构特征、单质的金属与非金属活泼性、元素的化合价及其成键概况等。第二、三两章讨论化学反应的一般原理,即化学反应中质量关系、能量关系、化学反应速度、程度和方向等。这些都是探讨物质化学性质及其规律所必需遵循的普遍原则。无机物的性质,如热稳定性、溶解性、离解性、酸碱性及氧化还原性等与其结构有哪些联系呢?这就是本书从第三章开始直至第六章所研究的课题。通过常见重要化学物质,如硫化物、酸和碱、含氧酸盐、氧化剂和还原剂、卤素及金属单质等性质的讨论,引导学生运用化学反应原理,并联系元素周期律,从物质的组成结构上理解和掌握元素性质及其变化规律。第七、八两章比较深入地介绍近代化学键理论,并选择较为典型的氢及其二元化合物来阐明近代结构理论的成就;结合配位化合物性质及应用的介绍,讨论过渡元素的基本性质。由于配位化合物和过渡元素所涉及的面较广,与前几章的内容密切相关,因此我们在这一章回顾了课程的基本内容与要求。

为激发学生钻研化学问题的兴趣,本书除列出一些参考资料外,还编入若干阅读材料。

目前,化学正处在一个由定性到定量、由叙述到推理、由宏观到微观的变革阶段。为了定量地研究元素性质及反应规律,本书除了简便地引进基础热力学知识,较广泛地从热力学观点论证无机化学中的基本现象及元素的基本性质外,经过认真选择,基本上统一了教学中各种有关联的数据。当然,为此目的,使用国际单位制(SI)是十分必要的。编者本着求知的愿望,对化学中某些有争议的问题阐述了自己的看法,以期引起感兴趣的读者讨论。

第一章 原子结构与元素周期律

化学变化中，产物与反应物相比较，改变的是分子或晶体的组成和原子的结合方式，原子中的电子运动状态虽然也要发生改变，但在一般的化学（非“核化学”）反应中，原子核并没有发生变化。因此，为了说明和掌握物质的性质和化学反应的规律，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和规律。

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。

本章的主要篇幅是涉及前两方面的问题，为以后各章的讨论奠定基础，第三方面的内容，将留到最后两章中详细介绍。

§ 1-1 原子结构的复杂性——历史的回顾

1-1-1 原子学说

关于自然界的构成，在自然哲学的范畴内有两个问题：(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？

最早尝试回答第一个问题的有我国商末西伯昌（约公元前1140年）提出的“阴阳八卦”说和战国末年《尚书》记载的“五行（金、木、水、火、土）学说”，以及希腊泰勒斯（Thales，公元前624—547）的“万物之源是水”的看法。后来，亚里斯多德（〔希腊〕Aristotle，公元前384—322）认为，万物的组成都源自以热、冷、干、湿按不同比例组合起来的四种“元素”：火、气、水、土，这就是“元素论”的萌芽。尽管古代学说中的“元素”还不是近代科学中的元素，但在当时的历史条件下，它们对宇宙的起源问题作了唯物主义的回答：世界上种类繁多、琳琅满目的物质，都是由为数不多的基本元素（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，“非半不斲则不动，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，希腊哲学家德谟克里特（Democritus，公元前460—370）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），希腊文的意思是“不可分割”。这种“端”或“原子”的观念尽管与后来的原子学说十分相似，但是古代原子学说主要是一种哲学思想，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,由此发现了质量守恒定律、定比定律和倍比定律等(参看阅读材料[1-1]),从而使化学转变为近代的定量的科学。定量定律的发现固然是科学的重大进展,但更重要的是要说明这些定律的内在原因。1803年,一位英国的中学教师道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)以非凡的科学洞察力对这些定律进行解释,创立了现代熟知的“原子学说”。道尔顿主张用原子的化分与化合来说明各种化学现象和各种化学定律间的内在联系,这就抓住了化学的核心和最本质的问题。因此,恩格斯给道尔顿的原子论以高度的评价,说他的发现是“……能给整个科学创造一个中心并给研究工作打下巩固基础的发现。”“化学中的新时代是随着原子论开始的(所以,近代化学之父不是拉瓦锡,而是道尔顿)^⑨,对这样重要的学说,我们应该了解它的基本内容。

(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,这种微粒称为原子。原子在化学变化中保持其本性不变;

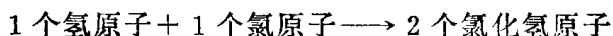
(2) 同一种元素的原子,其性质和质量相同;不同元素的原子,其性质和质量不同。每种元素以其原子的质量为其最基本的特征;

(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。化合物的原子称为复杂原子,复杂原子的质量为所含各元素原子的质量总和。

道尔顿学说的核心是指明原子质量是元素的最本质的特征,他不自觉地运用了量变到质变的规律,提出了重视测定原子量的历史任务,导致元素周期律的发现,开创了化学科学的全面、系统发展的新时期。但是,限于当时科学发展的水平,道尔顿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,也用于化合物,因此使他在解释一些问题时陷入困境。例如,实验发现



按道尔顿的观点就是



这样,一个氯化氢原子怎么能包含半个氢原子和半个氯原子呢?这不是原子可以分割吗?1811年,意大利物理学家阿佛加德罗(A. Avogadro, 1776—1856)提出分子概念加以补充,发展成为“原子-分子论”(参阅[1-2]),才算完满地解答了这类问题。请读者想想看,他是如何解答上述疑难的?

1-1-2 原子的组成

同任何科学理论一样,原子论提出的问题比它所回答的问题要多得多。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

1879年克鲁克斯([英]W. Crookes, 1832—1919)发现,降低气体的压力可以改善气体的导电能力,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一种不可见的射线,他称之为“阴极射线”(电视机里的显象管就是一种特殊的阴极射线管)。该射线在磁场或电场中会发生偏向,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。

^⑨ 恩格斯,《自然辩证法》第96页,第269页,人民出版社(1971)。

1897年,英国物理学家汤姆逊(J. J. Thomson, 1856—1940)利用图 1-1所示装置,测定了电子的电荷与质量比,简称荷质比 (e/m_e)。他发现无论何种气体,也不论何种材料做的阴极,电子的荷质比相同,皆为 1.759×10^{11} 库/千克。这就证明电子存在于所有的物质中,并不因来源不同而不同(参阅[1-3])。1909年,密立根([美]R. A. Millikan, 1868—1953)借“油滴实验”确定了电子的电量为 1.602×10^{-19} 库,从而算出电子的质量 $m_e = 9.110 \times 10^{-31}$ 千克,约为氢原子质量的1/1836。

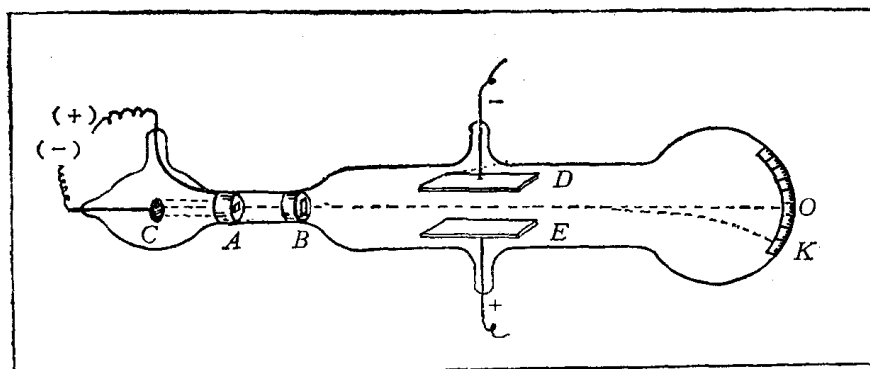


图1-1 汤姆逊实验装置简图

C—阴极(发射电子); A, B—狭缝(将电子束变细)。

D, E没有电时, 电子束射向O; D, E如图所示有电时, 电子束射向K。

[引自杨振宁著,《基本粒子发现简史》,图3,上海科学技术出版社(1979)。]

原子模型

由于整个原子是电中性的,因此,除了带负电的电子外,原子内部必定含有带等量电荷数的正电微粒,人们迫切想知道这两种带异号电荷的微粒在原子中是如何分布的?它们的数量各是多少?

为了回答第一个问题,科学家们建立了不少模型。首先应提及的是汤姆逊的“浸入模型”,他认为原子是由均匀分布着的正电荷球体及沉浸在这个正电荷球体里的电子组成的。图 1-2 是汤姆逊于1903年在耶鲁大学担任西列曼讲座时所画的一张包括A, B, C三个电子的原子结构模型图。

汤姆逊的原子模型还没有来得及细致地加工,就被卢瑟福([英]E. Rutherford, 1871—1937)及其学生的一系列实验结论所推翻。卢瑟福用 α 粒子(He^{2+})轰击一块金箔,并用荧光屏探测 α 粒子方向改变(散射)的程度(见图1-3)。他发现绝大多数的 α 粒子几乎不受任何阻碍(不改变方向)似地穿透金箔,射到荧光屏上,只有极少数的 α 粒子象遇到不可穿透的壁垒一样,发生折射或被反弹回来。通过测定反弹回来的 α 粒子的相对数目和计算,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 $1/10^4$ (约为 10^{-14} 米)的带正电荷的微粒。他把这种微粒称为原子核,并认为电子象行星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”(1911年)。卢瑟福原子模型是人类认识微观世界的一个重要里程碑,至今我们不时利用这种原子模型。

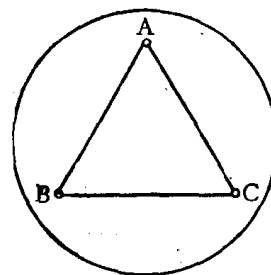


图1-2 汤姆逊的原子模型

(资料来源同图1-1)

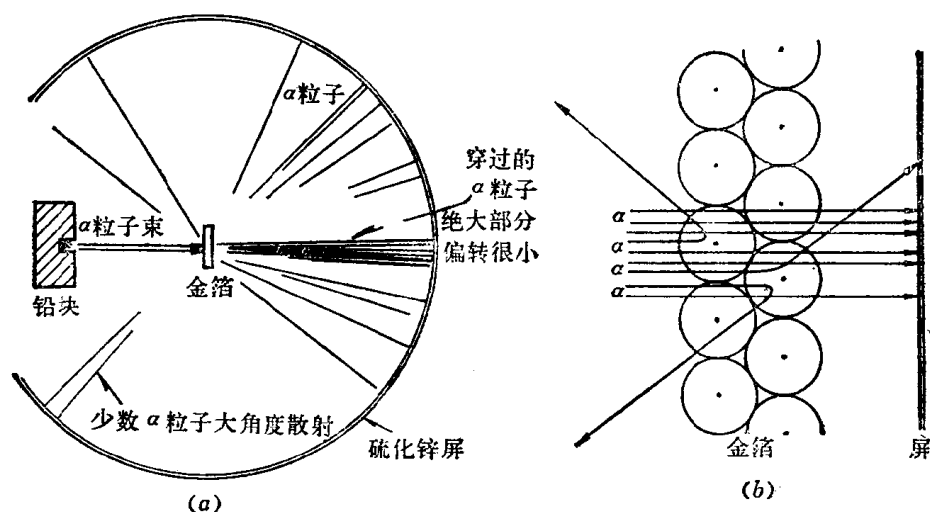


图1-3 卢瑟福的 α 粒子散射实验装置示意图(a)及其原子模型(b)

1913年, 卢瑟福的弟子, 年轻的物理学家摩斯莱 ([英] H. Moseley, 1887—1915) 借 X 射线研究发现, 原子的核电荷数等于该元素在周期表中的原子序数 (Z)。

如果原子核只由一种带正电的微粒——质子组成, 那么质子的总质量应当近似等于原子的质量。但是对于绝大多数的原子来说, 其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电中性的、具有质量的微粒, 称之为中子。后来查德维克 ([英] J. Chadwick, 1891—1974) 在1932年用实验证实了中子的存在, 并且确定中子的质量与质子的质量几乎相等。

小结

至此, 我们对原子的了解达到如表 1-1 所示的程度 (参阅[1-4])。

表1-1 原子的基本组成

	原 子 ($\sim 10^{-10}\text{m}$)		
	原子核 ($\sim 10^{-14}\text{m}$)		电子 ($\sim 10^{-16}\text{m}$)
	质	子	
符 号	p	n	e
质量 $m/10^{-27}\text{kg}$ *	1.67252	1.67482	9.1091×10^{-4}
电量 $Q/10^{-19}\text{C}$	1.60210	0	1.60210
相对于电子的质量	1836	1839	1
相对于电子的电量	+ 1	0	- 1

* 由于图表中只列出数字, 故图表标题应是无量纲的。为此, 斜体符号表示的物理量必须除以其量纲 (正体符号); 摘自[英]J. G. 斯塔克等著, 杨厚昌译, 《化学数据手册》, 2., 石油工业出版社(1980)。

在一般的 (非“核化学”) 反应中, 原子核不发生改变, 因此, 我们将集中研究核外电子的运动状态。在这方面的著名理论有玻尔原子理论及量子力学原子理论。

§ 1-2 玻尔原子理论

卢瑟福的有核原子模型能够解释 α 粒子散射现象, 从而奠定了近代原子结构理论的基础。

础。但是，它却提出了一个按“常识”不可理解的问题：原子中带负电的电子若不运动的话，就会被带正电的原子核吸引过去；倘若电子绕核旋转，按照古典电磁学理论，这样运动着的带电体要辐射能量而能量减少、速度变慢，那么，电子就会依着螺旋线形的途径坠于核上^①。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。年轻的丹麦物理学家玻尔（N. Bohr, 1885—1962）正是这样做的。在继承卢瑟福的有核原子模型的基础上，他吸收了普朗克（〔德〕M. Planck, 1858—1947）的量子论（1900年）和爱因斯坦（〔德〕A. Einstein, 1879—1955）的光子学说（1905年），以惊人的胆识于1913年提出了他的设想，从而建立了玻尔原子理论，成功地回答了这些问题，并解释了氢原子光谱，把原子结构理论推向新的高度。

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一定量子化条件的轨道上旋转。他假定

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

式中，电子的质量 $m = 9.110 \times 10^{-31}$ kg

电子的速度 v_n [m·s⁻¹]

电子绕核运动的圆形轨道半径 r_n [m]

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s

量子化条件 $n = 1, 2, 3 \dots$ （任意非零的正整数）

这就是玻尔吸收普朗克量子论所提出来的玻尔量子化条件。即电子在核外运动时，其动量矩（角动量） $p = mv_n r_n$ 是量子化的。 n 称为量子数^②，它是一系列不连续的自然数。

（2）电子处在上述轨道时，原子不辐射，也不吸收能量。原子有很多这种稳定的状态（定态），其中能量最低的定态称为基态，能量较高的定态称为激发态。

（3）当电子由一种定态（ n_1 ）跃迁至另一种定态（ n_2 ）时，就要吸收或放出能量，其值为此两种定态时能量之差。即

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$$

当电子由能量较低的定态跃迁到能量较高的定态时，即 $E_{n_2} > E_{n_1}$ ，则 $\Delta E > 0$ ，此过程要吸收能量，该过程称为激发；反之，若 $E_{n_2} < E_{n_1}$ ，则 $\Delta E < 0$ ，此过程称为退激——电子由高能态跃迁至低能态，此时要放出能量。

根据光子学说，电子跃迁时能量的改变可以以电磁波的形式表现出来，其频率与能量值之间有如下关系：

$$\begin{aligned} |\Delta E| &= h\nu \\ &= hc/\lambda \end{aligned}$$

式中，电磁波的能量值 $|\Delta E|$ [J]

电磁波的波长 λ [m]，频率 ν [s⁻¹]

① 按古典电磁学理论计算，若开始时电子的轨道半径为 10^{-10} 米，则只要经过 10^{-10} 秒，电子就要落到核上。〔引自蔡建华编，《原子物理与量子力学》，第37页，高等教育出版社（1966年）。〕

② 由于以后又引进其它的量子数 l, m, m_s ，故后来把 n 称为主量子数。

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

根据上述假设, 就可以确定原子中电子的圆形轨道半径 r_n , 电子具有的能量 E_n , 电子在跃迁时能量的改变值 ΔE 及相应的电磁波波长 λ 或频率 ν ;

假定原子核的电量为 $+Ze$, 电子电量为 $-e$, 电子的质量为 m , 电子在半径为 r_n 的圆形轨道上绕核作匀速 v_n 运动, 则

电子受原子核的吸引力数值为 $\left| K \frac{-Ze^2}{r_n^2} \right|$ (式中, 静电常数 $K = 8.987 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$,

匀速圆周运动的电子所需向心力的数值为 $\frac{mv_n^2}{r_n}$

在原子核作用下, 电子具有的位能为 $K \frac{-Ze^2}{r_n}$

电子具有的动能为 $\frac{1}{2}mv_n^2$

我们知道, 维持电子作圆周运动的向心力就是原子核对电子的吸引力, 因此

$$\frac{mv_n^2}{r_n} = \left| K \frac{-Ze^2}{r_n^2} \right|$$

$\therefore$

$$mv_n r_n \cdot v_n = KZe^2$$

将玻尔量子化条件 $mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$ 代入上式, 可得

电子的速度为

$$v_n = \frac{2\pi KZe^2}{nh}$$

则轨道半径为

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m KZe^2} \cdot n^2$$

或

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot a_0$$

式中, a_0 称为玻尔半径, 其值为

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{h^2}{4\pi^2 m K e^2} \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{4 (3.142)^2 (9.110 \times 10^{-31}) (8.987 \times 10^9) (1.602 \times 10^{-16})^2} \\ &= 5.291 \times 10^{-11} [\text{m}] \\ &\approx 52.9 [\text{pm}] \end{aligned}$$

电子具有的能量为其动能与位能之和, 即

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{1}{2}mv_n^2 + K \frac{-Ze^2}{r_n} \\ &= \frac{1}{2}m \left(\frac{2\pi KZe^2}{nh} \right)^2 + \frac{4\pi^2 m KZe^2}{n^2 h^2} (-KZe^2) \\ &= \frac{-Z^2}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} \end{aligned}$$

或

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