

中学化学教学参考丛书

原子结构和元素周期系

钱 止 英

上海教育出版社

中学化学教学参考丛书
原子结构和元素周期系

钱 止 英

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

本书由上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.5 插页 1 字数 118,000

1980年1月第1版 1980年1月第1次印刷

印数 1—75,000本

统一书号: 7150·2180 定价: 0.46元

前 言

原子结构和元素周期系是中学化学的重要基础理论之一。本书是为了给中学化学教师提供有关原子结构教学的参考资料而编写的,内容包括原子的组成、原子的核外电子运动状态、原子的电子层结构以及元素性质的周期性等方面的知识,并简单地介绍早期的旧量子论和原子结构理论的历史发展概况,使读者了解人类对原子内部结构是经历了一个逐渐加深认识的过程。

本书参照全日制十年制学校高中课本化学(第一册)有关内容编写,注意分析原子结构教学中可能遇到的一些疑难点。书中对某些理论知识的扩大和加深,也是为了帮助读者对原子结构理论中一些基本概念和基础知识加深理解和灵活运用。

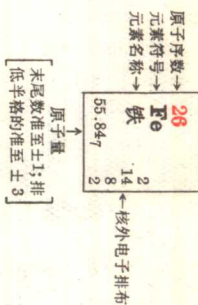
在内容叙述方面,力求深入浅出,阐述详细。

为了适应目前国际上科技和教学领域正在推行的国际单位制的趋势,本书所涉及的物理量基本上采用国际单位制(简称 SI),书末附有国际制基本单位和单位换算表。

限于编者水平,书中定有错误和不妥之处,欢迎读者批评指正。

编 者 1979 年

化学元素周期表



- 注:
1. 原子量取自1975年国际原子量表,以 ^{12}C 为基准。
 2. 元素符号红色指放射性元素。
 3. 有*的为人造元素。
 4. 自99~107号元素的外层电子排布是可能的构型。
 5. 原子量加括号的为半衰期最长的同位素。

周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	电子层
1	1 H 氢 1.0079	2 He 氦 4.00260									3 B 硼 10.81	4 C 碳 12.011	5 N 氮 14.0067	6 O 氧 15.9994	7 F 氟 18.9984032	8 Ne 氖 20.179	K
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.01218	5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.011	7 N 氮 14.0067	8 O 氧 15.9994	9 F 氟 18.9984032	10 Ne 氖 20.179	11 Na 钠 22.98977	12 Mg 镁 24.305	13 Al 铝 26.98154	14 Si 硅 28.0855	15 P 磷 30.97376	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.453	18 Ar 氩 39.948	L
3	11 Na 钠 22.98977	12 Mg 镁 24.305	13 Al 铝 26.98154	14 Si 硅 28.0855	15 P 磷 30.97376	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.453	18 Ar 氩 39.948	19 K 钾 39.0983	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.9559	22 Ti 钛 47.88	23 V 钒 50.9415	24 Cr 铬 51.996	25 Mn 锰 54.9380	26 Fe 铁 55.847	M
4	19 K 钾 39.0983	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.9559	22 Ti 钛 47.88	23 V 钒 50.9415	24 Cr 铬 51.996	25 Mn 锰 54.9380	26 Fe 铁 55.847	27 Co 钴 58.9332	28 Ni 镍 58.70	29 Cu 铜 63.546	30 Zn 锌 65.38	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.59	33 As 砷 74.9216	34 Se 硒 78.96	N
5	37 Rb 铷 85.4678	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.90585	40 Zr 锆 91.224	41 Nb 铌 92.90638	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 (99)	44 Ru 钌 101.07	45 Rh 铑 102.9055	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.868	48 Cd 镉 112.41	49 In 铟 114.82	50 Sn 锡 118.69	51 Sb 锑 121.75	52 Te 碲 127.60	O
6	55 Cs 铯 132.9054	56 Ba 钡 137.33	57-71 La-Lu 镧系元素	72 Hf 铪 178.49	73 Ta 钽 180.9472	74 W 钨 183.84	75 Re 铼 186.207	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.22	78 Pt 铂 195.08	79 Au 金 196.9665	80 Hg 汞 200.59	81 Tl 铊 204.37	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.9804	84 Po 钋 (209)	P
7	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 226.0254	89-103 Ac-Lr 锕系元素	104 * (261)	105 * (262)	106 * (263)	107 * (264)	108 * (265)	109 * (266)	110 * (267)	111 * (268)	112 * (269)	113 * (270)	114 * (271)	115 * (272)	116 * (273)	U

原子序数→
元素符号→
元素名称→

26
Fe
铁
55.847

↑
原子量
↓
核外电子排布

注:

1. 原子量取自1975年国际原子量表,以C¹²=12为基准。
2. 元素符号红色指放射性元素。
3. 有*的为人工合成元素。
4. 自99~107号元素的外层电子排布是可能的构型。
5. 原子量加括号的为丰度最长的同位素。

A—主族
B—副族

封面设计 徐天润

统一书号：7150·2180

定 价：0.46 元

目 录

第一章 原子的组成 核结合能	1
第一节 电子的发现.....	1
第二节 原子核的发现.....	5
第三节 质子和中子.....	16
第四节 元素的放射性.....	19
第五节 同位素.....	25
第六节 原子质量和原子量.....	34
第七节 原子核能及其应用.....	41
思考练习题.....	46
第二章 核外电子的运动规律	49
第一节 原子光谱的规律性.....	49
第二节 玻尔的原子理论.....	53
第三节 电子的运动特性.....	68
第四节 原子中电子的几率分布及其表示法.....	77
第五节 核外电子运动状态的描述.....	84
第六节 波函数和电子云的图解法.....	97
第七节 发展中的几种原子模型.....	101
思考练习题.....	103
第三章 多电子原子的结构和元素周期系	106
第一节 多电子原子的电子能级.....	106
第二节 原子序数对原子轨道能量的影响.....	116
第三节 核外电子排布的基本原则.....	119

第四节 原子的电子层结构和元素周期系·····	125
第五节 元素某些性质的周期性·····	138
思考练习题·····	161
附录·····	164
一、单位制·····	164
二、几种核素的常用数据表·····	166
三、国际原子量表(1975)·····	169
化学元素周期表	

第一章 原子的组成 核结合能

原子究竟能否再分？唯心主义和形而上学认为原子是构成一切物质的不可再分的最小颗粒。1803 年道尔顿(Dalton)提出原子说，当时认为原子不能再分。但是辩证唯物主义认为事物都是一分为二的，物质是无限可分的。伟大导师恩格斯早就指出：“原子决不能被看作简单的东西或已知的最小的实物粒子”（《自然辩证法》人民出版社 1971 年版第 247 页）。接近十九世纪末期，放射性和电子等相继发现，开始揭示了原子并非物质的基本微粒，原子本身具有复杂的结构，也就是说原子中还有亚原子粒子的存在。

第一节 电子的发现

电子是被科学家们发现的第一个亚原子粒子。电子是怎样发现的呢？十九世纪中、后期有很多物理学家研究气体的导电性，在用充有气体的玻璃管做实验时发现了阴极射线，由阴极射线的一系列性质证实了电子的存在。

阴极射线 取长 50 厘米的玻璃管，在管的两端封接两个金属电极。抽出管内的气体，直到管内的气压降低到 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 帕（约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 毫米汞柱）。通以高压电流，发现在对着阴极的玻璃管壁一端（即阳极一端）发出微弱的绿色磷光^①，如图 1 所示。这一现象是 1879 年克鲁克斯(Crookes)

① 发光物质在阴极射线、X 射线或紫外光等的照射下受激发而会发光。照射停止后，只能维持相当短的时间(10^{-8} 秒以下)的发光现象，叫荧光；能维持较长时间(10^{-8} 秒以上)的发光现象，叫磷光。

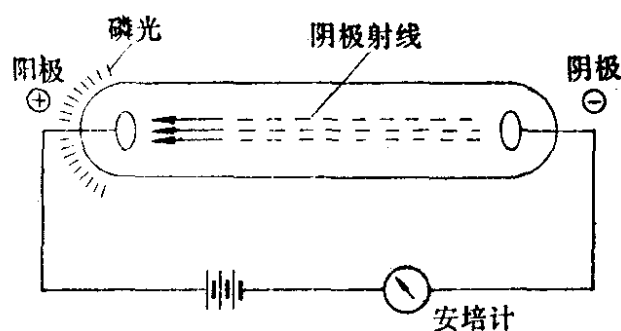


图 1 克鲁克斯管示意图

研究玻璃管内稀薄气体的放电现象时偶然发现的。这种玻璃管叫做克鲁克斯管。

科学家们做了很多实验，来研究这种绿色磷光的来源以及阴极射线的性质。如图 2 所示，在克鲁克斯管内对着阴极的地方放一个五角星形的物体，通电后，在对着阴极的玻璃管壁上出现一个五角星形的阴影。这说明从阴极发出的射线是沿直线前进的，阳极管壁的绿色磷光是这种射线撞击玻璃而产生的。这种由阴极发射出来的射线，叫做阴极射线。

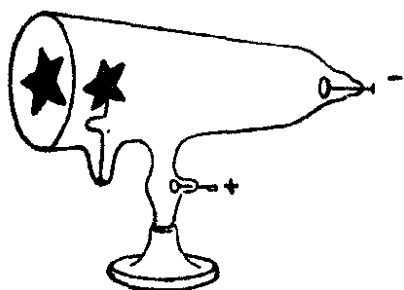


图 2 阴极射线沿直线发射的实验

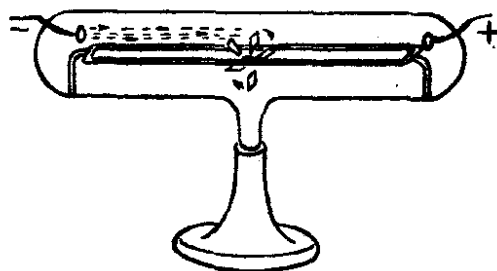


图 3 阴极射线是一股微粒流的实验

如图 3 所示，在管内装一个可以沿水平轴旋转的小叶轮。通电后，就会看到小叶轮在阴极射线的推动下向阳极方向旋转起来。这表明阴极射线由微粒组成，它是一股高速运动的

微粒流,因而能对小叶轮作机械功。

1895年,法国科学家班兰(Perrin)发现了阴极射线的另一性质。他用图4的装置,使阴极射线通过狭缝形成射线束。在管内沿着射线的方向装一块涂有发光物质(如硫化锌、硅化锌等)的荧光屏,使人眼看不见的阴极射线能够在荧光屏上看到。通电后荧光屏上出现一条笔直的光,当班兰把一块磁铁(或外加一个电场)放在如图4所示的位置时,从荧光屏上发现射线束向下偏转;调换磁极的位置时,射线束向上偏转,因此班兰推断,阴极射线是由带负电荷的粒子组成的。

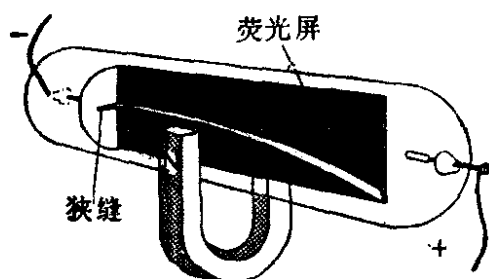


图4 阴极射线粒子带有负电荷的实验

从以上实验知道,阴极射线是一群带有负电荷的电子流,它们以很高的速度从阴极射出。阴极射线管上所加的电压越高,电子的速度越大。电子的速度一般可达 $1/3$ 到 $1/2$ 的光速。

现代电视显象管就是一种阴极射线管。由阴极发射出来的电子被加速到很高的速度而聚焦在荧光屏上时,便发出可见光。在彩色电视中,管子的玻璃内侧涂上几种化学物质,这些物质被电子束撞击时,便发射出特有颜色的光辉。

1897年英国物理学家汤姆逊(Thomson)用图5的实验装置,利用阴极射线在电场和磁场同时作用下发生的偏转程度,测定了阴极射线粒子的荷质比。阴极射线粒子就是很多

年前史东尼 (Stoney) 所称的电子。电子的荷质比就是电子的电荷(e)与它的质量(m)的比值, 用 e/m 来表示。汤姆逊还发现, 无论用哪种金属做阴极, 管内无论充哪种气体, 都能产生阴极射线, 而且放出的阴极射线粒子的荷质比都相同。由此得出结论: 任何元素的原子里都有电子。

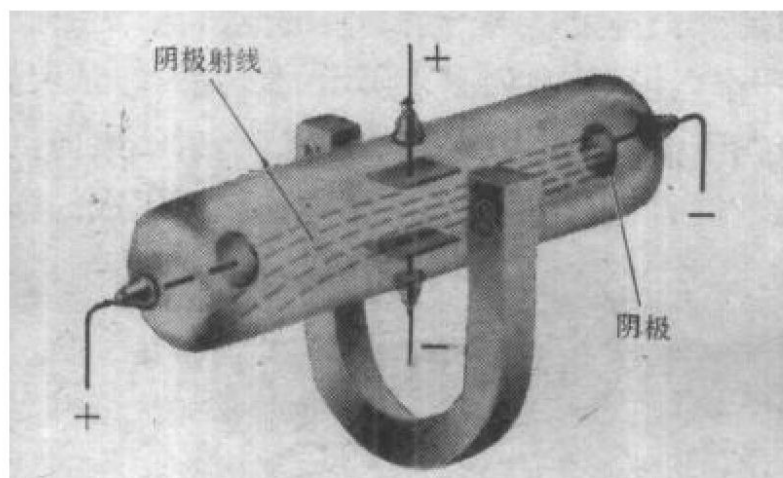


图 5 汤姆逊的荷质比实验装置

此外, 当金属受到适当的光线照射时, 也能放出电子, 这种现象叫做光电效应 (见第二章第三节)。这种效应也证明, 在一切原子中都含有电子。电子这一亚原子粒子的发现, 有力地证明了原子不是构成物质的最小单位。

电子的电荷和质量 汤姆逊测定电子的荷质比以后, 利用很多种测量电子荷质比的方法, 测得的结果都是一致的。目前公认的准确值是

$$e/m = 1.75880 \times 10^{11} \text{库/千克(C/kg)}$$

但这仅仅是电子的电荷与质量的比值, 它仍不能给出电子的电荷或质量。1912 年美国物理学家密立根 (Millikan) 用他的油滴实验成功地测出电子的电荷 e 是 1.60219×10^{-19} 库 (C), 并由此计算电子的质量:

$$m = \frac{e}{e/m} = \frac{1.60219 \times 10^{-19} \text{ 库}}{1.75880 \times 10^{11} \text{ 库/千克}}$$

$$= 9.110 \times 10^{-31} \text{ 千克} = 9.110 \times 10^{-28} \text{ 克}$$

下面我们由计算来求 1 个电子的质量和 1 个氢原子（指普通氢 ${}^1\text{H}$ 的原子，见本章第五节表 1-1）的全部质量的比值。

已知：1 个氢原子的质量 $= 1.67356 \times 10^{-27}$ 千克

1 个电子的质量 $= 9.110 \times 10^{-31}$ 千克

$$\begin{aligned} \text{所以 } \frac{\text{电子质量}}{\text{氢原子质量}} &= \frac{9.110 \times 10^{-31} \text{ 千克}}{1.67356 \times 10^{-27} \text{ 千克}} \\ &\approx \frac{1}{1837} \end{aligned}$$

可见电子的质量极小，约等于最轻的原子——氢原子(${}^1\text{H}$)的质量的 $1/1837$ 。

电子的大小 电子的半径尚未精确测定，经实验估计，知道电子的半径约等于 1 飞米(fm)，即 10^{-15} 米(m)。

现将电子的性质归纳如下：电子是很小、很轻的亚原子粒子，它的近似半径约为 1 飞米，质量为 9.110×10^{-31} 千克，约为氢原子质量的 $1/1837$ 。电子带负电荷 ($-e$)，它所带的电量(e) 等于 1.60219×10^{-19} 库。科学上把 1 个电子所带的电量定为 1 个单位电荷，叫做电子电荷。1 个电子电荷等于 1.60219×10^{-19} 库，这是一个重要的物理常数。电子电荷是电量的最小单位，所有一切带电物体所带的电荷其绝对值都等于电子电荷的整数倍。

第二节 原子核的发现

电子的质量既然那么小，只有一个氢原子全部质量的 $1/1837$ ，显然原子的大部分质量必定为其他亚原子粒子所占

有。再说,已经知道整个原子是电中性的,电子既然带负电荷,可见原子中一定有其他带正电荷的亚原子粒子,并且所带电荷的电量应与电子的电荷量相等。那么原子中带正电荷的部分是什么?正负电荷究竟是怎样分布的呢?电子被发现后,有许多这方面的假设。

1903年,发现电子的汤姆逊首先提出一种原子模型,他假想原子中的正电荷均匀地分布在整个原子的球形体积内,而电子则平均分布在这些正电荷之间,好象葡萄干面包中的葡萄干那样。这种原子模型跟实验事实不符合,很快被否定了。

1911年,英国物理学家卢瑟福(Rutherford)在他的 α 粒子散射实验的基础上提出了他的有核原子模型。

α 粒子散射实验 卢瑟福用 α 粒子冲击原子,再根据 α 粒子的散射情况来研究原子的内部结构。什么是 α 粒子? α 粒子是从放射性元素发射出来的、带2个正电荷的氦离子(He^{2+}),它的速度是 1.6×10^7 米/秒(ms^{-1})(约为光速的十分之一),是一种高能粒子。 α 粒子穿透物质的本领虽然不太强,但它能穿过气层或薄的金属箔。关于 α 粒子的性质,在本章第四节中还要介绍。

在图6所示的装置中,卢瑟福利用装在铅盒内的钋或镭发射的 α 粒子作为“炮弹”来射击各种金属箔。金能锤成很薄的片,所以他先用金箔。高速的 α 粒子流经过铅盒上的小孔,形成细束,穿过金箔,射到荧光屏上,发生闪光。从荧光屏上的闪光,可以看出 α 粒子冲击金箔时的散射情况。

什么叫做粒子的散射现象?一个运动着的粒子,在前进中受到另一粒子的作用,改变原来的运动方向,这一现象叫做粒子的散射。粒子受到散射时,它的出射方向和入射方向之

间的夹角,叫做散射角。

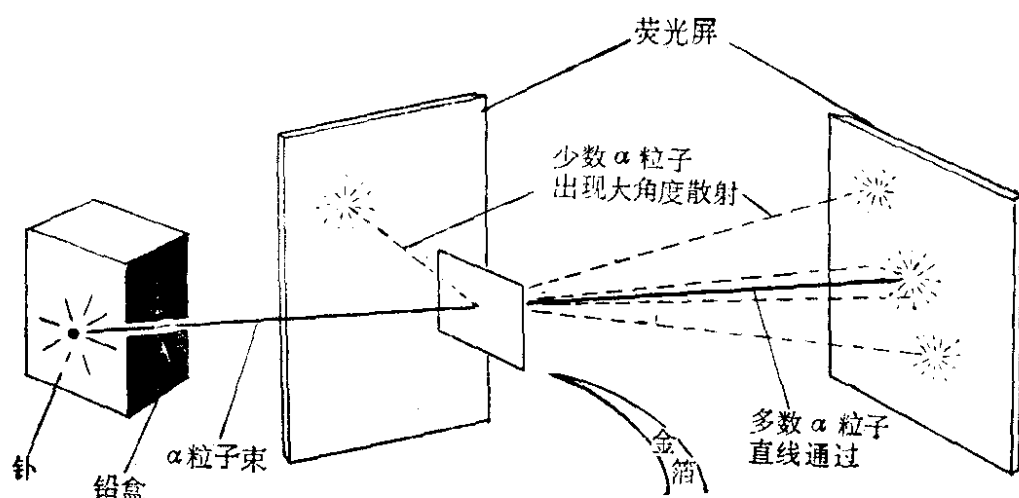


图 6 α 粒子散射实验的装置和 α 粒子的散射情况

实验的结果,发现大多数 α 粒子能直线地通过金箔或稍有偏离,只有一部分以各种角度散射,其中有极少的 α 粒子出现大角度的散射,有的散射角几乎达到 180° ,即被弹了回来。这种大角度的散射是令人惊奇的。用卢瑟福的话来说:“正如你对准薄纸片发出 15 英寸的炮弹而它弹回来打到你一样不可信。”

为什么会发生这种散射现象呢?卢瑟福认为,大多数 α 粒子穿过金箔几乎没有发生偏离现象,表明在原子内部有很大的空间。至于大的散射角显然不是由于原子内的电子引起的,因为电子只有 1 个电荷,而且是与 α 粒子电性相反的负电荷,它们二者不会相互排斥。再说, α 粒子的质量比电子的质量大得多(约为电子质量的 7300 倍),即使 α 粒子从电子旁边穿过或与电子碰撞,也不可能使 α 粒子的运动方向发生显著的改变。那么只能假设,大角度的散射是由于受到原子内质量较大和带正电荷的部分的库仑斥力而引起的。但是,按照汤

姆逊的原子模型,正电荷均匀地分布在整個原子中,那么它与 α 粒子的相互作用就不会很强,不会产生如此大的散射角。因此,必须假设原子内的正电荷全部集中在很小的体积内,这样它才能产生相当强的电场,当 α 粒子靠近它时才能在库仑斥力的作用下使 α 粒子发生强烈的散射,产生很大的散射角。还必须假设原子的大部分质量集中在这个很小的体积内,使这部分(指很小的体积部分)的质量与 α 粒子的质量(约为氢原子质量的4倍)的数量级相同, α 粒子才有可能象碰到重且硬的东西一样被强烈散射,甚至被弹回来(见图7)。卢瑟福把电荷和质量集中的这个很小的部分叫做原子核。

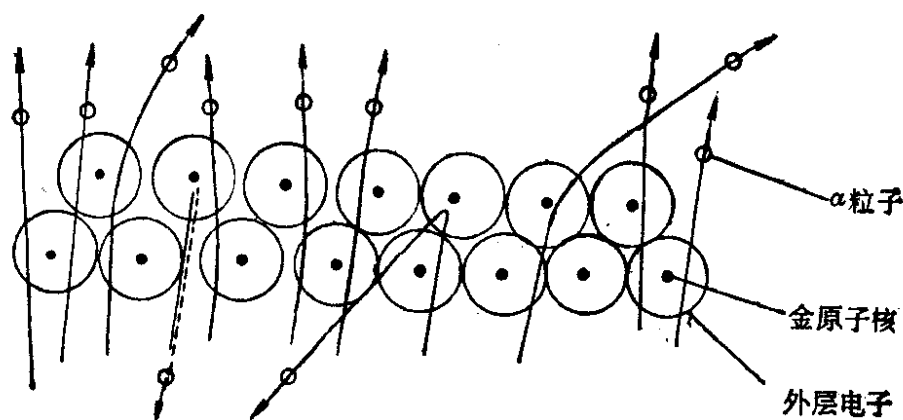


图7 α 粒子穿过金原子内部时的途径

另外,应用威尔逊雾室法研究 α 粒子穿过气层时的运动径迹,也发现大多数 α 粒子不发生散射,只偶然有一个 α 粒子出现很大的散射角。这进一步证实了卢瑟福的假设。

原子核的大小 原子核究竟有多大?卢瑟福把 α 粒子散射实验中被弹回的 α 粒子数和通过金属箔的粒子数相比较,估计出了原子核的直径与整个原子的直径之比。他是这样估计的:在一次实验中,卢瑟福用 α 粒子去冲击厚度为400纳米(nm ,即 10^{-9} 米)的金箔,测得约在10万个 α 粒子中只有1个

发生大于 90° 的大角度散射。400 纳米厚的金箔中排列着约有 1000 层原子，那么可以推知 α 粒子穿过单层原子时，发生散射的粒子数只有原来的千分之一，即 10,000 万个 α 粒子中只有 1 个发生大角度散射。由此卢瑟福得出重元素的原子核的横截面积只有整个原子横截面积的 $1/10,000$ 万，即 1 亿分之一。因此原子核的直径大约只有整个原子直径的 $1/10,000$ ($\sqrt{\frac{1}{100,000,000}} = \frac{1}{10,000}$)，即万分之一。由实验知道，原子的直径约为 10^{-8} 厘米，可见原子核的直径约为 10^{-12} 厘米 ($10^{-8} \times \frac{1}{10,000} = 10^{-12}$)。有些较轻元素的原子核的直径只有 10^{-13} 厘米，即仅为原子直径的十万分之一。如以十万分之一来计算，则原子核的体积便只有整个原子体积的 $\frac{1}{10^{15}}$ ($\frac{1}{100,000^3} = \frac{1}{10^{15}}$)，即千万亿分之一。可见原子核要比整个原子小得多，原子内部是十分空敞的，所以大多数 α 粒子 (α 粒子是氦原子的核) 能够穿过原子的内部，只有极少数偶尔撞上原子核。

原子核的电荷 由 α 粒子散射实验知道原子核带有正电荷。原子核所带的电量 q 是电子电量 e 的整数倍，即

$$q = Ze \quad (1-2)$$

式中 Z 是一个整数，叫做原子核的电荷数，简称核电荷数。不同元素的原子核所带的电量是不同的，即不同元素的核电荷数是不同的。核电荷数是原子核的一个重要特征，可以用它来区别各种化学元素。

我们知道，元素的核电荷数等于它的原子序数。那么元

素的核电荷数与原子序数二者间的关系是怎样确定的呢?

根据卢瑟福的 α 粒子散射实验可以推测原子核所带的电量,结果测得有少数较轻的原子核,它们所带的电量 Ze 中的 Z (即核电荷数)约等于该元素原子量的一半。当时勃洛依克曾提出元素的核电荷数与该元素的原子序数相等的假设。在1913~1914年,英国物理学家摩斯莱(Moseley)研究了大多数元素的X射线光谱,这个假设才得到证实。

下面介绍摩斯莱的X射线光谱实验。

先介绍一下什么叫X射线。1895年德国物理学家伦琴(Röntgen)在用克鲁克斯管研究阴极射线的荧光现象时,发现高速运动的阴极射线冲击到对着阴极的固体时会产生另一种不可见的射线(见图8中的伦琴射线管),这种射线叫做伦琴射线。当时因不明这种射线的来源,所以又称它为X射线。任何固体(尤其是金属铂)受到阴极射线的冲击,都能放出X射线。这些固体在X射线管中位于对着阴极的地方,所以称为对阴极。X射线在磁场和电场中不发生偏转,它不是由带电粒子组成的,而是比紫外光波长更短(X射线的波长为 $5000\sim 40$ 皮米或 10^{-12} 米)的电磁辐射,它和光的本质相同。X射线的能量很大,穿透物质的本领很强,所以在医学上常用X光作透视;它还能使有些物质发生荧光,能使照相底片感光,能使气体电离,能破坏细胞组织等等。

摩斯莱的实验装置如图8所示。由X射线管的阴极发射的高速电子流冲击金属固体制成的对阴极所产生的X射线,经过 S_1 和 S_2 两条狭缝,形成X射线束, A 是亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 晶体,作为衍射光栅^①。X射线经晶体衍射后,它的波长不同的成分就被分开,形成X射线谱(线状光谱)。

X射线线状光谱的产生是由于对阴极物质的原子内层电子的跃迁。在X射线管内,经由阴极发射来的高速电子的碰撞,对阴极物质原子内的 K 、 L 、 M 等电子层会失去电子而留下空位,形成一种激发状态。

① 衍射光栅是利用衍射原理使光发生色散现象的元件。