

# 物理化学原理

[英] P. W. 阿特金斯 M. J. 克吕斯顿 著

化学工业出版社

# 物理化学原理

〔英〕 P. W. 阿特金斯 M. J. 克吕斯顿 著

庄宏鑫 王和春 译

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书系根据英国皮特曼出版公司出版的P. W. 阿特金斯、M. J. 克吕斯顿合著《物理化学原理》1982年第1版译出。

全书共分十四章。书中主要论述了原子结构、化合物结构、分子结构的测定、气体的性质、固体内部结构、物质的相变、混合物、溶液中的离子、热力学第一定律、化学平衡、热力学第二定律、离子平衡、电化学、化学反应的速度等内容。每章有较多的例题并穿插一些补充资料，章末附有提要、习题和附录等。

本书可供化学、化工类中等专业学校和大专院校有关专业教学参考书或教学用书。

P. W. Atkins M. J. Clugston  
**Principles of Physical Chemistry**  
Pitman Publishing Inc. 1982.

### 物 理 化 学 原 理

庄宏鑫 王和春 译

责任编辑：王士君

封面设计：任 辉

\*

化学工业出版社 出版发行  
(北京和平里七区十六号楼)  
北京市通县马驹桥印刷厂印刷  
新华书店北京发行所经销

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>，印张13<sup>3</sup>/<sub>4</sub>，插页1字数333千字

1990年3月第1版 1990年3月北京第1次印刷

印 数 1-2,340

ISBN 7-5025-0332-3/O·4

定 价 8.00元

## 译 者 的 话

本书译自阿特金斯 (P.W. Atkins) 和克吕斯顿 (M.J. Clugston) 合著的1982年第一版《物理化学原理》。该书内容精练新颖, 论述深入浅出, 语言通俗生动, 插图形象明晰, 避免繁复的数学推导, 简明易懂。编写格调多样——每章开始有简介、引言, 章末有提要、习题、附录等, 正文中有例题及评注, 还插入很多有趣的补充资料。是一本广受读者欢迎、颇为畅销的书, 1982年刚出版, 1983年旋即第二次印刷发行。

本书可作为化学、化工类等高、中等专业学校师生的参考书, 选为中专或大专物理化学教材, 也有其独到之处。

本书由庄宏鑫 (第一章至第八章) 和王和春 (第九章至第十四章) 合译, 并互相校阅。最后, 全书译作由庄宏鑫定稿。限于译者水平, 译文中定有很多不当之处, 亟盼读者指正。

译者

一九八六年十二月

## 序

本书采用易于入门的编写方式，我们认为这比起通常的编写方法来，将会使物理化学易于理解和更为有趣。首先，从20世纪后期的新观点着笔，我们深信其中的基本要点是完全确定无疑的（虽然还有许多方面要进一步探讨）。其次，尽管数学对本课程极为重要，我们仍然认为数学的论证应随着物理概念的深入理解而逐步展开。我们试图先对原子和分子的特性作透彻的了解，然后才应用少量数学运算——这里需要的不多，并且没有什么困难——进而转向以实验方法来观察的内容。最后，全书建立在一个完整的观念上。我们紧握中心概念，只涉及少数的基本概念，而一旦掌握了这些概念，许多化学现象便可由探索其结果而得到简明的解释。在认识到物理化学只不过论述少量的但可充分引伸的概念之后，便会觉得这门课是很好学的。

写书要按一定的顺序，而用书则不一定要如此。尽管我们的想法是以合理的章次来编排，但不同的作者可以有不同的看法。有很充分的实际理由可以说明教材的编排顺序何以各不相同——因为教学的实质是带有个性化的。因此，虽然我们认为本书所采取的编排顺序是切合实际的（其理由下面将予以说明），我们还是尽力做到让读者能方便地以任意顺序来使用。故将各章编写成简短的、基本上独立的章次。在每一章中先作简单介绍，然后再阐明概念。使本书的深广度与教学要求相适应，并减少物理化学与其它部分的教学大纲相互重叠的问题。

我们从大多数学生已具有的关于原子存在的知识开始，观察各种原子的性质以至它们的周期性，然后再了解原子怎样连接在一起而形成化合物。分子结构测定一章大部分超出教学大纲，不过我们认为这可以增广对现代实验室如何鉴定分子以及测定其大小的一些常识。接下来讨论粒子的聚集状态，先讲气体，后讲固体。第三部分研究物质状态间的转变，先讲纯物质后讲混合物。离子在水中的溶液是一类特殊的混合物，我们稍用一些时间来研究它们显著的电导特性。然后开始另一论述：化学能的研究。这样，便从简单的物理变化转到物质的真正化学变化。随着热力学第一定律的引出，我们开始探讨怎样利用数据表于生态学和工业上所遇到的反应的能源问题，以得出有用的结论（对这两个领域的应用和说明将贯穿于全书之中）。能量的另一个重要作用是决定化学平衡的位置，编排了数章来论述这个极其重要的原理。首先，我们引入由实验得出并表征平衡位置的平衡常数这个概念。阐明平衡常数的性质，理解如何简易地应用平衡常数对反应作出定性的判断。然后进一步定量地论述当反应达到平衡时存在的各种物质的实际数量。

第十一章论述熵的概念，可作为选修的内容（有些人认为这一章大部分超出教学大纲），但（按我们的观点）这一章对于理解化学原理是很重要的。熵是描述一切化学变化的基础，其含义是不难领会的。平衡常数作为一个有实用意义的概念，一旦确立起来，就可方便地将它广泛应用于各种体系，特别是从电池组和燃料电池中挑出那些可导致产生化学电能的过程。平衡的位置与化学反应发生的速度无关——我们尽力避免速度与平衡这两个概念的混淆——故此反应速度作为一个课题在最后一章专门讨论。我们就是以这样的方式来编写本书，

从几乎是纯物理的课题（原子结构）开始，到几乎是生态学课题（变化的方向和发生变化的速度）结束。

我们尽力压缩本书的篇幅，但仍包含了联合王国等规定的大纲基本要求，以及作为普通基础课内容而提出的各种建议。正如正文本身一样，我们还从各方面广泛地选取适用于高等院校学生的练习题。每章后面都写出提要，以期读者记住这些概念和原理而掌握内容梗概，从而对常遇到的大多数问题能够作出解答。由于我们认识到科学是人类实践的结果，而且读者又常常对概念的由来和创立人的品性均感兴趣，故在书中以“补充”栏目插入一些有关的历史和传记式的资料。

我们力求提供一本现代的物理化学教本，使它不仅是有趣的而且便于使用，并以透彻和容易理解的方式授予大量的物理化学知识。若无许多经验丰富的教师周详指点，我们是难以做到的。其中要特别提出的是博罗（T.P.Borrows）博士、金（J.N.King）博士、马斯登（F.J.Marsden）博士、梅森（C.L.Mason）博士、马努斯（P.Mc Manus）先生、罗宾斯（D.M.Robins）先生、罗博特姆（N.Rowbotham）先生以及斯派塞（J.Spice）博士，他们详细地审阅了原稿，修改了其中较为紊乱的部分，提出了不少建议，并鼓励我们进行某些有独到见解的、必要的创新。同样，我们也感谢弗雷泽（M.J.Frazer）教授所做的含蓄而实际的帮助，感谢克吕斯顿（Corinne Clugston）审阅了全稿，克里斯普（Caron Crisp）替我们打印。最后对保证本书出版与发行的出版社全体，表示深切的感谢。

P.W.A. M.J.C.

奥克斯福德（Oxford）和汤布里奇（Tonbridge），1981

# 目 录

## 译者的话

## 序

<b>第一章 原子结构</b> .....	1
引言.....	1
第一节 原子.....	2
盖革-马尔斯登实验 原子序和原子量 质量和相对质量.....	2
第二节 周期表.....	5
原子中的电子 氢原子的结构 多电子原子的结构.....	6
第三节 原子光谱.....	12
第四节 核化学.....	15
放射性： $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -射线 放射性的半衰期.....	15
提要.....	19
习题.....	20
<b>第二章 化合物结构</b> .....	22
引言.....	22
第一节 化学键形成的一般特性.....	24
离子键的性质 共价键的性质 多原子分子的结构 多重键 芳烃的稳定 性.....	24
第二节 关于键的其它性质.....	34
配价键 极性键和电负性 偶极矩 金属键.....	34
提要.....	37
习题.....	38
<b>第三章 分子的实验研究——结构的测定</b> .....	40
引言.....	40
第一节 质谱测定法.....	40
第二节 分子光谱学.....	42
微波光谱 红外光谱 紫外和可见光谱.....	43
第三节 $x$ -线衍射.....	46
提要.....	47
习题.....	48
<b>第四章 自由状态的粒子——气体的性质</b> .....	49
引言.....	49
第一节 气体的研究——气体定律.....	50
压力的关系 温度的关系 气体的数量关系 理想气体方程式 气体混合	

物	50
第二节 气体定律的阐释	55
运动理论 马克斯威尔-波尔兹曼分布 扩散和隙透	55
第三节 真实气体	59
附录: 压力的计算	60
提要	61
习题	61
<b>第五章 固体内部结构</b>	<b>64</b>
引言	64
第一节 聚合作用力	64
共价结构 金属 离子结构 范德华力 氢键	64
第二节 晶体的研究	68
x-射线结晶学 金属晶体的性质 离子晶体的性质	69
提要	74
习题	75
<b>第六章 物质的转变——相变</b>	<b>77</b>
引言	77
第一节 液体的结构	77
固体的熔化 液体蒸发	77
第二节 绘制变化图——相图	79
水的相图 二氧化碳的相图 硫的相图	79
第三节 其它的相	81
提要	82
习题	82
<b>第七章 混合物</b>	<b>84</b>
引言	84
第一节 相图	84
液-固相图 液-液相图 液-气相图 蒸馏 对理想溶液性质的偏离 不混溶液体	85
第二节 依数性	91
沸点上升 冰点降低 渗透作用	92
提要	96
习题	97
<b>第八章 溶液中的离子</b>	<b>99</b>
引言	99
第一节 电解质溶液	99
溶解	100
第二节 离子溶液的性质	101
电解 依数性	101



第三节 离子的电导性	103
电导的测量 摩尔电导 离子独立作用 离子淌度 电导测定的应用	103
附录: 离解度	107
提要	108
习题	109
<b>第九章 能量的转变——热化学</b>	<b>110</b>
引言	110
第一节 热力学第一定律	111
功和热 内能和焓	111
第二节 焓变	112
第三节 焓效应	114
量热法 燃烧焓 生成焓 反应焓 反应的分类 原子化焓 晶格焓和玻恩-哈伯循环 键焓 离域焓	114
提要	123
习题	124
<b>第十章 化学平衡</b>	<b>127</b>
引言	127
第一节 平衡	127
平衡常数 平衡常数的应用 多相平衡	127
第二节 影响平衡的条件	132
吕·查德里原理 浓度变化对平衡的影响 压力对平衡的影响 温度对平衡的影响	133
第三节 分配平衡	134
液体中的气体 分配平衡和色层法	134
提要	138
习题	139
<b>第十一章 变化的自发方向——热力学第二定律</b>	<b>142</b>
引言	142
第一节 事物变化的原因	142
能量的分散 化学反应过程是能量的分散过程	142
第二节 熵和第二定律	144
热力学第二定律 物质的熵 熵的变化 环境的熵变 总熵变	144
第三节 吉布斯函数	148
吉布斯函数的应用 功与吉布斯函数	148
附录: 熵的基础知识	151
提要	151
习题	152
<b>第十二章 离子平衡</b>	<b>154</b>
引言	154

第一节 溶解	154
溶度积 盐效应	154
第二节 酸和碱	157
布伦斯泰兹-劳里酸和碱 离解常数 酸和pH 碱和pH	157
第三节 pH的应用	162
水解 滴定 缓冲剂 指示剂	162
第四节 路易斯酸和碱	166
提要	166
习题	167
<b>第十三章 化学能与电能——电化学</b>	<b>170</b>
引言	170
第一节 电化学电池	170
氧化还原反应 电极电位	171
第二节 电动势与平衡	174
标准电极电位	176
第三节 电极电位的应用	177
平衡常数的计算 置换、还原和腐蚀 pH值的测量	177
第四节 电动势的热力学	179
$\Delta G^\circ$ 的测量 功, 电池和燃料电池	179
提要	181
习题	181
<b>第十四章 化学反应的速度</b>	<b>184</b>
引言	184
第一节 反应速度	184
速度的测量	184
第二节 速度方程式	185
一级反应 二级反应 反应的级数	185
第三节 速度与条件	190
浓度的关系 温度的影响	190
第四节 催化作用	193
催化剂的作用 催化剂的分类 均相催化剂怎样作用 多相催化剂怎样作用	193
附录: 速度方程及其解	197
提要	197
习题	198
<b>基础知识——量与式</b>	<b>201</b>
1. 符号	201
2. 单位	201
3. 物质的量	201

4. 浓度、体积摩尔浓度和质量摩尔浓度.....	202
5. 摩尔量.....	202
6. 化学方程式.....	202
7. 表和图.....	202
<b>参考读物</b> .....	203
<b>习题 (计算题) 答案</b> .....	205
<b>基本物理常数</b> .....	207
<b>常用数据</b> .....	207
<b>人名对照表 (按字母先后顺序排列)</b> .....	208
<b>周期表</b> .....	211

# 第一章 原子结构

本章论述原子是以一个质量密集的核为中心，核外绕着电子云而构成的这种现代观点。我们将了解电子在原子中是怎样排布的，以及用轨道来描述原子结构的现代理论。元素周期性分类的基础可由这些理论得到解释。我们还要学习怎样应用原子光谱来识别原子和探索原子的结构，以及怎样使用质谱仪来确定原子的质量。最后我们将对原子核进行更深入的研究，并了解三种不同的射线是怎样从核中放射出来的。

## 引言

在图 1-1 的照片中，线上的亮点为原子的迹象。物质是由这些基本颗粒所形成的观念，现在已几乎属于我们的第二天性了，但象这样直接地证实原子的存在，却只是新近才实现的。在 18 世纪末到 19 世纪初，道尔顿 (Dalton) 收集了有利于间接证明原子存在的一些资料 (补充 1-1)。到了 20 世纪后期的今天我们已能实实在在地看见原子。

道尔顿认为原子不可再分 (这是希腊时代原子的涵义)。但当人们发现电子之后，这种观点就不再成立了，因为既然电子可以从原子分离出去，那么原子就应有其自身的内部结构。现代化学就是从认识了原子如何构成这一点开始的，因为认识原子正是了解化学的关键。

### 补充 1-1 原子假说的起源

“原子”这一概念起源于希腊，尤其是在德谟克里托斯 (Democritus) 柳西巴斯 (Leucippus) 和拉克里蒂斯 (Lucretius) 等于公元前 56 年所写的“世界的实质”一诗中想象的原子，与现代的观点极为相似。然而，只有当希腊学者提出物质是由原子所构成的观念时，它才有实际的意义，不过那时也只是一般臆想而已。科学与哲学不同，科学上论证原子的存在是从大约 200 年以来所积累的资料得出的。有三种主要的依据。质量守恒定律 [由拉瓦锡 (Lavoisier) 在 1794 年上断头台死亡前不久的 1789 年发表] 说明在化学反应中物质既不创生也不消失。定组成定律 [普露斯特 (Proust) 发表于 1799 年，他是药剂师的儿子，故从小就受到化学方面的熏陶] 表述同种化合物各个样品中含有相同的元素，并且其组成的质量比相同。倍比定律 (道尔顿 1803 年) 表示当元素 A 和 B 能化合成一种以上的化合物时，与一定质量的 B 相化合的 A 的各个质量比为简单的整数。(道尔顿在曼彻斯特工作过，他把对气象学的兴趣转到化学方面来。他是一位待人诚恳、不善社交而勤奋博学的人——他广泛阅读别人的著作孜孜不倦。)

这三个定律的第一个提出化学反应中物质重新组合，但物质永不消灭也不创生。第二个定律表明质量是化合物的一种属性，物质的改组仍应具有原来的质量。第三个表示物质微粒的不可分性，因此一种化合物是由 1、2、3... 个而不能有中间的非整数个微粒所组成。道尔顿提出原子是元素不可再分的基本微粒的观点，解释了所有观察到的这些现象。

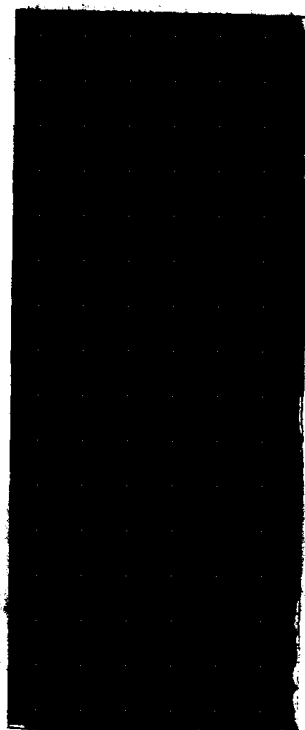


图 1-1 在电子显微镜中原子的迹象

## 第一节 原 子

电子是最早发现的比原子小的粒子，见补充 1-2。电子带有负电荷，其电荷和质量可由观察电子在电场和磁场中的偏移度而测得。

当氢原子失去它唯一的电子后便只留下一个质子。质子是化学中极重要的另一个比原子小的基本粒子。质子带有正电荷（恰好与电子的负电荷相等，故原子本身是电中性的），质子的电荷和质量的测量方法与电子相同。质子的质量约为电子的1840倍，故质子占有原子质量的绝大部分（质子将在后面与中子一起论述）。

### 补充1-2 电子的发现

电子的发现与能制备高真空技术的进展有关。在19世纪中期掌握了真空技术之后不久，便通过在低压气体中放电而发现了阴极射线。到1895年已知阴极射线带负电荷，但对阴极射线的本性还不清楚。当时德国学者认为阴极射线是某种波动；法国和英国的学者则认为是粒子流。1897年J.J.汤姆逊(J.J.Thomson)的实验表明：阴极射线在电场和磁场中发生偏移，并由此得出电荷/质量的比值，这使粒子流的观点得到强有力的支持。由于所有的物质都能吸收阴极射线[由兰纳(Lenard)发现]，J.J.汤姆逊便提出这样的观点，带负电荷的这些粒子，也就是现已为人们所熟悉的电子[电子这一名称是斯通尼(Stoney)在1891年命名的]，是普遍存在于物质之中的，后来[利用密立根(Milliken)的实验和光电效应]测知了电子所带的电荷，从而电子的质量也得到确定。于是英国和法国学者的粒子观点一直保持优势。直至1927年，当实验表明电子也能发生衍射现象时，电子具有波动性才得到了承认。电子衍射的关键实验是由达威逊(Davisson)

和格莫(Germer)以及G.P.汤姆逊、(G.P.Thomson) (他是J.J.汤姆逊的儿子)完成的。确实很有意思，J.J.汤姆逊因证实了电子的粒子性而获得诺贝尔奖金；他的儿子G.P.汤姆逊则由于证实了电子具有波动性也得到诺贝尔奖。粒子性和波动性相互对立的难题，已由量子力学圆满解决。量子力学表明怎样去认识实物(包括电子在内)既有粒子性又有波动性——这就是物质的波、粒二重性。



图 1-2 盖革-马尔斯登实验

### 盖革-马尔斯登 (Geiger-Marsden) 实验

在本世纪初期关于原子中质子和电子的排布有很多说法。原先引人注意的是类似“果子点心”的结构模型，在这种结构模型中电子描绘成正电荷的糊状体里的一些小块块。这种假设由于盖革-马尔斯登1909年在卢瑟福(Rutherford)的指导下进行的实验结果而被否定了。

上述实验包括对原子进行射击和测量射击物的偏转度。盖革和马尔斯登以由氦辐射蜕变产生的 $\alpha$ -粒子( $\alpha$ -粒子相当于氦原子核)作为射击物。他们用约为1000个原子厚度的金箔作为靶子。粒子撞击到金箔中的原子后发生的偏转度，可从观察这些粒子撞击萤光屏时出现的闪光点检测出来。

他们发现大多数的 $\alpha$ -粒子偏转的角度在 $1^\circ$ 以内。但有些(大约20000个中可有一个)则偏转了 $90^\circ$ 或更大的角度(图1-2)。这些大的偏转现象科学地否定了果子点心的原子结构模型。卢瑟福对这个结果惊叹地表示说：“好比你射出一个

0.381(m15in)的炮弹, 击到一张薄纸上, 这个炮弹却返回来射击了你, 这简直不可思议!”。

1911年卢瑟福继续论证他的观点: (a) 在原子中绝大部分是空洞洞的空间 (这就是绝大多数粒子能不偏移地通过金箔的原因); 但是 (b) 原子的绝大部分质量和所有的正电荷, 集中在中心微小的原子核里 (这是当 $\alpha$ -粒子偶然直接命中原子核时, 观察到发生大的偏转现象的原因)。原子以一个带正电荷的核为中心外面围绕着电子, 原子核基本代表原子的质量, 而围绕在原子核周围的电子表示了原子的大小, 这样的原子结构已形成了科学上的概念。

### 原子序和原子量

原先原子序( $Z$ )是表示元素在周期表中位置的一种记号。现在原子序定义为元素的一个原子的核中所含的质子数 (故有时称原子序为质子数)。由于摩斯来 (Moseley) X-射线的实验才使原子序 $Z$ 的测定成为可能 (实验是在他于加利玻利战斗中死亡之前不久的1913年进行的)。众所周知, 当用快速电子轰击元素时就放射出X-射线, 它有K和L两条很强的射线。摩斯来测量了这两条射线的频率, 发现以频率的平方根对原子序作图得到一根直线, 见图1-3。这说明原子序 $Z$ 的求法很简单: 只要测出一种元素特有的X-射线频率, 便可由该图中读出相应的 $Z$ 值来。

氢的原子序 $Z=1$ , 故氢原子有一个质子 (并且有一个电子围绕着它转)。碳的原子序 $Z=6$ , 故它的原子核中含有6个质子 (有六个电子绕着它)。到1940年为止, 已知原子序最大的元素是 $Z=92$ 的铀, 此后由于核爆炸的结果和粒子加速器的应用造出了一些新元素, 现在知道的元素总数已达 $Z=107$ 。通常一种元素的一个原子可写为 $Z$ E。这样氢原子写作 ${}_1\text{H}$ 而碳原子写为 ${}_6\text{C}$ 。

利用电磁场偏转法的技术来测量离子化原子 (失去一个或多个电子的原子) 的质量, 可确证质子并不是原子核的唯一组成。汤姆逊在1912年发现氦( $Z=10$ )是质量不同的氦原子的混合物。同种元素中质量不同的各种原子称为同位素 (从希腊文“同位置”得来, 因为在周期表中这些原子都排列于同一个位置上)。

当发现中子 (1932年为恰维克(Chadwick)所发现) 后, 关于同位素存在的认识就很清楚了。中子很象质子, 具有几乎同样的质量, 不过它不显电性。质子和中子统称为核子。

汤姆逊所观察到的现象可由氦的样品中含有两种不同质量的原子来解释。它们都具有 $Z=10$  (因此都有10个质子) 并表示为 ${}_{10}\text{Ne}$ 。一种氦原子核中含有10个中子, 而另一种则含有12个中子。因为在每种原子中有10个质子, 也就有10个电子, 故这两种原子的化学性质相同。在这两种同位素中核子的总数分别为20和22。这两

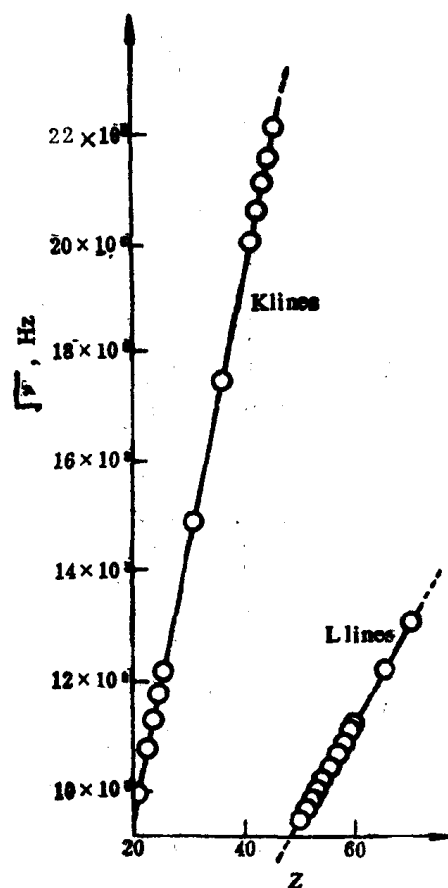


图 1-3 摩斯来的一些x-射线测定结果

个数就是这两种原子的质量数（或核子数）。一种元素的质量数用A表示，标明质量数的一种元素的原子称为核素并以 ${}^A_Z E$ 表示。因此氖的同位素有二种核素 ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ 和 ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ 。

由于一种元素的同位素有不同中子数，故它们有不同的质量。核素 ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ 的质量约为 ${}^1_1\text{H}$ 的二十倍，而 ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ 的质量大约为22倍。这是因为中子与质子的质量几乎相同，所以核素的质量与其质量数（即质子和中子的总数）成正比。

### 质量和相对质量

现代测定原子量的方法是采用质谱仪。图1-4说明质谱仪的原理。通入的样品为低压下的蒸汽（如果样品为液体或固体，应配有蒸发样品的装置）。在电离室中样品与电子束相遇、由于受到电子束的冲击，原子便发生电离，失去一个或更多的电子。因而形成带正电的离子，然后通过一个大的电势差进行加速。这些正离子所得到的速度与离子的质量有关。接着，快速运动的离子束进入磁场作用区，在这里使离子束发生偏转，质量小的那些离子偏转度最大。当改变磁场强度时，不同质量的离子束被聚集起来，并依次进入离子检测器。最后从检测器输出的便是质谱，即对应于样品中各种不同质量的一系列高峰，峰的高度表示它们相对的丰度。

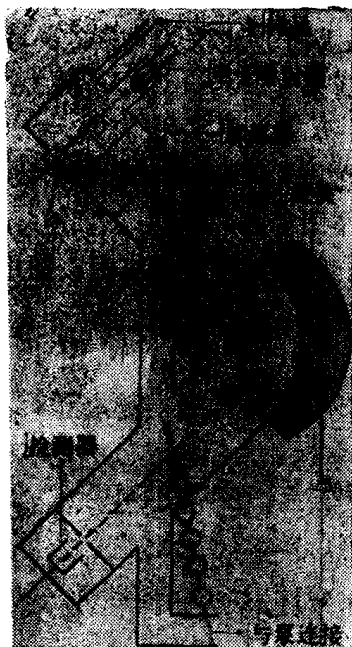


图 1-4 质谱仪的示意图

质谱仪实际上只给出离子化物的质量/电荷比 ( $m/e$ )，故质量为  $m$  和带一个电荷的离子与那些质量为  $2m$  而带两个电荷的离子的峰相同。不过，在低能量的起离子化作用的电子束中，只能产生单电荷的离子，故此这个问题并不复杂。

氖的一个典型样品的质谱表示在图1-5中。对应于同位素  ${}^{20}\text{Ne}$  和  ${}^{22}\text{Ne}$  的两个峰很明显，从峰高可得出其丰度分别为91%和9%（现代的质谱仪还显示一个  ${}^{21}\text{Ne}$  的弱峰；实际上  ${}^{20}\text{Ne}$ 、 ${}^{21}\text{Ne}$  和  ${}^{22}\text{Ne}$  的丰度分别为90.92%、0.257%和8.82%）。精确测量峰的位置得出两种核素的质量分别为  $3.32 \times 10^{-26}\text{kg}$  和  $3.65 \times 10^{-26}\text{kg}$ 。这种方法同样可应用于其它元素，而且所有核素的质量也都可测量出来。

不用原子的真实质量而以某一基准来计算，例如以单个  ${}^{12}\text{C}$  原子的质量  $1.99 \times 10^{-26}\text{kg}$  作为计算的基准，建立和使用一种相对标准，这要方便得多。相对原子量， $A_r$  就是某一指定的核素与一个质量规定为12.0000的  ${}^{12}\text{C}$  原子相比较而得的质量。故此，核素  ${}^{20}\text{Ne}$  的相对原子量可按下式求得：

$$\frac{A_r({}^{20}\text{Ne})}{A_r({}^{12}\text{C})} = \frac{3.32 \times 10^{-26}}{1.99 \times 10^{-26}} = 1.67$$

因为  $A_r({}^{12}\text{C}) = 12.00$ ，从而  $A_r({}^{20}\text{Ne}) = 20.0$ 。一种元素的样品可能是同位素的混合物，故此这种元素的相对原子量是所有核素的质量平均值。元素的样品质量平均值即相对原子量，在本书所印的周期表中列出（相对分子量，或相对

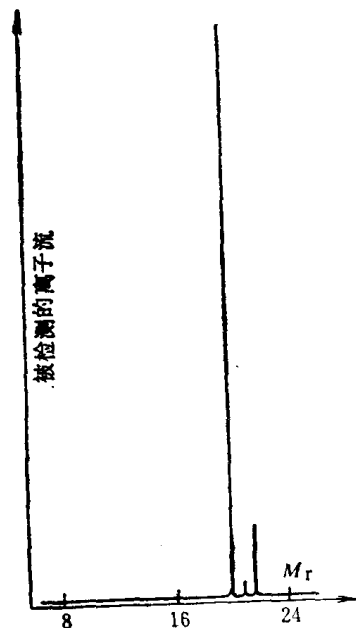


图 1-5 氖的质谱

摩尔质量  $M_r$  就是组成分子的所有原子的相对原子量之和)。

例: 推测  $B_2$  的质谱图象

方法: 假设只有单电荷离子。于是从  $B_2$  分子产生出  $Br_2^+$  离子和由  $B_2$  的原子化作用产生出 Br 原子, 再离子化得到  $Br^+$  离子。自然界存在的溴的同位素有  $^{79}Br$  和  $^{81}Br$ , 两者几乎以相等的丰度存在。由此可以设想出每种同位素的谱线来。

解答: 可能存在的各种同位素及其质量数为

$^{79}Br^+$	$^{81}Br^+$	$(^{79}Br^{79}Br)^+$	$(^{79}Br^{81}Br)^+$	$(^{81}Br^{79}Br)^+$	$(^{81}Br^{81}Br)^+$
质量数: 79	81	158	160	160	162

因质量数为 79 和 81 的两种同位素的丰度相等, 故其离子的谱线高度之比为 1:1。其它的四种离子的谱线强度之比也将是 1:1:1:1, 但从质量数皆为 160 的  $(^{79}Br^{81}Br)^+$  和  $(^{81}Br^{79}Br)^+$  所产生的谱线重叠, 只得到一条两倍强度的谱线。因此, 这个双原子离子在质量数为 158, 160 和 162 处产生强度比为 1:2:1 的三条谱线。

评注: 谱线的位置可用来测定溴的核素的质量。但推测不同类型的离子的相对强度没有简易的方法。故此, 我们不能推算出  $Br^+$  峰与  $B_2^+$  峰的相关强度。

## 第二节 周期表

19 世纪时的化学家没有质谱仪, 他们却由测量在一起的元素的质量而得出相当精确的平均相对原子量 (后来称为“原子量”), 见补充 1-1。很多学者 (其中有多伯伦纳 (Döbereiner), 纽兰德 (Newlands) 和梅尔 (Mayer) 在依次列出元素的相对原子量时, 都觉察到元素性质递变的规律性。不过第一个现代周期表的创立应归功于门捷列夫 (Mendeleev), 他将元素排列成表并留有空格, 深信尚有未发现的元素 (见表 1-1) 需要填入, 见补充 1-3。现代周期表的格式见本书周期表。

表 1-1 门捷列夫对准硅 (锗) 的推测

性质	准 硅(E)	锗(Ge)
Ar	72	72.6
密度	$5.5g \cdot cm^{-3}$	$5.35g \cdot cm^{-3}$
熔点	高	$937^\circ C$
外观	灰褐色金属	灰白色金属
氧化物	$EO_2$ ; 白色固体, 两性的, 密度 $4.7g \cdot cm^{-3}$	$GeO_2$ ; 白色固体, 两性的, 密度 $4.70g \cdot cm^{-3}$
氯化物	$ECl_4$ , $100^\circ C$ 以下沸腾, 密度 $1.9g \cdot cm^{-3}$	$GeCl_4$ , $83^\circ C$ 沸腾, 密度 $1.89g \cdot cm^{-3}$

### 补充 1-3 原子结构理论的发展

无数学者已觉察到元素性质递变的趋向和规律性, 然而将元素排列成一种能够有效地推测元素性质的格式还得归功于门捷列夫。1834 年门捷列夫出生于西伯利亚。在 1869 年便排列出他的周期表。〔按照苏联的传统法规他是一个犯有重婚罪的人, 因为他抛弃了他的妻子而和一个学艺术的学生结婚。特沙·亚历山大



第二(Tsar Alexander II)拒绝了人们对她的批评而强调说：“不错，门捷列夫有两个妻子，但我只有一个门捷列夫。”]自从发现原子含有电子之后，化学的周期性被认为是电子排布所引起的结果。这方面卢瑟福作出了最重要的贡献。[他是J.I.汤姆逊的学生，曾得到一笔从新西兰（他于1871年在新西兰出生）到剑桥大学学习的奖学金。只是因为争夺配偶获胜为了结婚而退学。]正当人们对放射性产生高度兴趣时，卢瑟福来到了剑桥。放射性射线的研究引导他去探索原子的结构（这种技术直接流传为现代粒子加速器，以高速粒子来探测基本粒子的结构——粒子的速度越快，越能深入探测物质的结构）。卢瑟福还用 $\alpha$ -粒子进行轰击使氮转变为氧，完成了元素的第一次人工嬗变。他死于1937年，埋葬在威斯敏特教堂（英国著名人物国葬的地方——译者注）牛顿坟墓的旁边。卢瑟福以核为中心的原子结构引导了N.波尔(Niels Bohr)提出氢原子的模型。波尔是丹麦学者曾与卢瑟福同时在曼彻斯特工作过。注意波尔与卢瑟福的观点的连续性（以及在巧合的地点和适当的时间有其重要性）。

现代周期表不是以元素的相对原子量排列而是以元素的原子序为依据构成的。相对原子量一般（但不是一定）随原子序的增加而增大，这正是门捷列夫成功的原因所在，但是周期性应按原子序来解释，因为原子序数决定一个原子拥有的电子数。现在我们便来阐述关于这方面的问题。

### 原子中的电子

元素的化学周期性和所有的化学性质主要决定于绕核电子的排布。自从卢瑟福确认了有核原子之后，人们便自然地设想象行星绕着太阳转一样，电子围绕着原子核运转。然而，这种设想未被采纳，因为电子带有电荷。当带电荷的物体作加速度运动时就要产生电磁辐射（在轨道上的电子与作圆运动的物体一样始终在作加速度运动）。因此行星式的电子就要因辐射而失去它的能量，盘旋降落到中心的核上去。没有一个电子能在轨道上保持几分之一秒。所以，原子不能是一个行星式的原子。

1913年波尔首先试图描绘一种现代的原子结构模型。实际上，他对这个问题的处理只不过是提出电子不会落到原子核中而消失罢了。他断言电子可以存在于若干个定态（或轨道）中的一个，它是一个能量最低的轨道。在这个轨道中的电子不会损失能量，因此也就防止了它沿螺旋轨道而掉落到原子核上。波尔应用这种新出现的量子理论找到各个轨道的能量的定量表达式，由此求得的这些能量与研究原子光谱所得出的数值几乎完全一致（见下面）。然而波尔的理论并不能真正解释原子的结构，它只不过是在历史上起一定的作用而已。

原子结构的现代理论是以量子力学，特别是以解薛定谔(Schrödinger)方程为基础的（见补充1-4）。薛定谔方程对于量子力学犹如牛顿运动公式对于经典力学一样重要。就我们所要讨论的来说，两者的主要不同之处在于牛顿公式可以解出预期的粒子准确的路程，而薛定谔方程的解只能得到在各个区域发现粒子的几率。因此不能推测在哪一时刻粒子在什么地方，而只能表示出在哪些地方有粒子出现的机会。

### 补充1-4 薛定谔方程

在1926年薛定谔提出他的波动方程，这个方程是在德布罗依(de Broglie)（他曾提出粒子性与波动性的相关论）给他看了一篇博士论文后才发表的，当时薛定谔对这篇论文的第一次评论是“一派胡言”。后来劝他再仔细看看，终于认为这篇论文很有意义，于是才开始探索到他的波动方程。薛定谔方程是这样一种形式的微分方程：

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{d^2\psi}{dx^2} \right) + V\psi = E\psi$$