

# 第一篇 物质的结构与性质



# 第一章 原子结构

## 1 原子结构的复习

《简明化学》(一)对原子结构知识已作了概述,现再把要点复习一下。

英国物理学家卢瑟福(E. Rutherford 1871~1937),根据 $\alpha$ 线散射实验,证明了原子是由原子核与核外电子构成的。

原子核

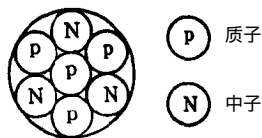
(1) 由质子和中子构成。

(2) 带正电荷。

(3) 核中质子数叫做原子序数。

(4) 原子的质量大部分集中于原子核。

(5) 原子核直径约为原子直径的  $1/10,000 \sim 1/100,000$ 。



$\text{P}$  的数 = 原子序数

$\text{P} + \text{N}$  的数 = 质量数

图 1-1 原子核

### $\alpha$ 线的散射实验

1909年英国物理学家卢瑟福,曾研究镭放射出的 $\alpha$ 粒子在照射金属箔时的穿透率。按照他所进行的实验证明,有99%的 $\alpha$ 粒子穿过了金属箔,其余1%的 $\alpha$ 粒子从金属箔返回来。根据这个事实,他提出了“原子质量的大部分集中于带正电荷、直径大约为 $10^{-13}\text{cm}$ 的范围

内，电子围绕它运动”的模型（1911年）。

因为这个模型与太阳系中，太阳和行星之间的关系相似，所以叫做太阳系模型。 $\alpha$ 粒子为质量数等于4带+2电荷的粒子，也就是氦的原子核。 $\alpha$ 粒子流叫做 $\alpha$ 线。

## 核外电子

（1）中性原子核外的电子数，等于原子序数（原子核中的质子数）。

（2）带负电荷。

（3）电子分布在轨道上。

（4）轨道的能量采取不连续的值。

（5）各轨道上所能容纳的电子数有一定限制。

（6）在一般条件下，电子从能量较低的轨道开始，按顺序充填。

（注意）轨道

电子的轨道以一定形状伸展于空间，好象云雾一样，叫做电子云。把这种电子出现机会较多的空间叫做轨道。

本章将进一步详细研究上述内容。

## 2 原子核

### 【1】基本粒子

在近代自然科学里发现的最基本微粒是质子、中子和电子。把这些粒子叫做基本粒子。现将基本粒子的性质概括如表1—1。

对表1—1，首先要注意质子或中子的质量，约为电子质量的1840倍。这意味着原子的质量大部分集中于原子核。

表 1—1 基本粒子的性质

粒子	质量 (克)	原子量单位	电荷符号	电荷大小 (库仑)
质子	$1.67 \times 10^{-24}$	1.007274	+	$1.6021 \times 10^{-19}$
中子		1.008662	无	0
电子	$9.11 \times 10^{-28}$	0.0005486	-	$1.6021 \times 10^{-19}$

注：表中原子量单位，是用  $^{12}\text{C} = 12.000$  为基准来表示这些基本粒子的质量。

在基本粒子中，以中子的质量为最大。原子核中的中子放出电子时（这叫做  $\beta$  蜕变），中子则变为质子。而且由此可知，中子是质子和电子的复合粒子，不应考虑是单纯的粒子。其实对基本粒子的结构，至今还不甚了解。

其次要注意，质子和电子的质量虽相差悬殊，而两者的电荷大小的绝对值却完全相等。因此，在核外持有与质子数相同的电子的原子，是完全电中性的。核外电子数与质子数不同时，原子则成为阳离子或阴离子。

### 【2】原子序数

把原子核中的质子数，称为该原子的原子序数。因为质子和电子的电荷大小的绝对值相同，而符号相反，所以，中性原子的原子序数与核外电子数相等。

核外电子数决定原子的化学性质，这是我们学习过的基本规则，由核外电子数与原子序数间的关系可以知道原子的化学性质取决于原子序数。

### 重 点

核中质子数 = 原子序数 = 中性原子的

核外电子数  $\rightarrow$  原子的化学性质

### 【3】同位素与原子核的种类

原子序数相同的原子，与其说不限定它所具有的中子数，莫如说通常都含有不同数目的中子。例如，原子序数为1的氢原子，共有3种原子核，它们分别有0个、1个及2个中子。也就是说，氢原子的质量数有1、2和3不同值。

象这样的原子，质量数虽有差异，而在周期表中却占据相同的位置，将这些原子互称为同位素 (isotope)。isotope 来源于希腊语，意思是“占相同的 (iso)位置 (topos)”。

原子核的种类，取决于原子序数和质量数，将它们标在元素符号上来表示同位素。同位素的问题也就是原子核种类的问题。

表 1—2 氢的同位素

同位素符号	质子数	中子数	名称
${}^1_1\text{H}$	1	0	氕
${}^2_1\text{H}$	1	1	氘
${}^3_1\text{H}$	1	2	氚

注：氚为在原子核反应中人工制造的放射性同位素。

〈练习 1〉 下列的叙述如有错误试加以改正。

(a) 原子之中心有带正电的原子核，带负电的电子围绕其周围，紧贴着原子核旋转。

(b) 原子核由带正电荷的质子与不带电荷的中子构成。两者靠核外电子的旋转运动而结合起来。

(c) 原子核内质子和中子的数目相等，其质量也基本相等。

(d) 把原子内的质子、中子、电子数之和叫做质量数。

(e) 质量数12的碳和质量数13的碳，互为同位素，它们的质量、物理性质和化学性质都不一样。

(f) 原子放出  $m$  个电子，则成为  $+m$  价的离子，取得  $n$  个电子则成为  $-n$  价的离子。

〈练习2〉 回答下列原子或离子，1个当中所含( ) 内的粒子的数目。

(a) 原子序数为10的原子(质子)。

(b) 原子序数为16的原子(电子)。

(c) 原子序数为8，质量数为17的原子(中子)。

(d)  ${}_{16}^{34}\text{S}^{2-}$  离子(电子)。

练习解答

1. (a) 电子不紧贴原子核。(b) 质子和中子的结合力，称为核力与核外电子无关。(c) 核内的质子和中子数是否相等不受限制。

(d) 质量数为质子数与中子数之和。(e) 同位素的化学性质几乎相同。(f) O。

2. (a)10 (b)16 (c) $17 - 8 = 9$  (d) $16 + 2 = 18$

#### 【4】同位素与原子量

质子和中子的质量用原子量单位表示时，都接近于1。因此，观察一下同位素的原子量，可以看出它们都接近于整数(表1—3)。

表 1—3 同位素的原子量和存在比  
(以  ${}^{12}\text{C} = 12.0000$  为基准)

原子序数	同位素符号	存在比(%)	同位素原子量
1	${}^1\text{H}$	99.985	1.0078252
	${}^2\text{H}$	0.015	2.0141022

续表

原子序数	同位素符号	存在比(%)	同位素原子量
2	$^3\text{He}$	$1.3 \times 10^{-4}$	3.0160296
	$^4\text{He}$	100	4.0026032
3	$^6\text{Li}$	7.42	6.015124
	$^7\text{Li}$	92.58	7.016004
5	$^{10}\text{B}$	19.6~19.8	10.012939
	$^{11}\text{B}$	80.2~80.4	11.0093053
6	$^{12}\text{C}$	98.892	12.0000000
	$^{13}\text{C}$	1.108	13.003355
7	$^{14}\text{N}$	99.635	14.0030744
	$^{15}\text{N}$	0.365	15.000107
8	$^{16}\text{O}$	99.759	15.9949150
	$^{17}\text{O}$	0.037	16.999133
	$^{18}\text{O}$	0.204	17.9991601
10	$^{20}\text{Ne}$	90.92	19.992440
	$^{21}\text{Ne}$	0.257	20.993849
	$^{22}\text{Ne}$	8.82	21.9913847
16	$^{32}\text{S}$	95.0	31.972073
	$^{33}\text{S}$	0.76	32.971462
	$^{34}\text{S}$	4.22	33.967864
	$^{36}\text{S}$	0.014	35.96708
17	$^{35}\text{Cl}$	75.53	34.968851
	$^{37}\text{Cl}$	24.47	36.965898

表 1—3 里，存在比，表示自然界存在的元素中的同位素的比率（原子数的百分率）。例如，自然界的氢中有 99.985% 为氕，其余 0.015% 为氘。各同位素的原子量，分别是 1.0078252 和 2.0141022 与 1 和 2 非常接近。天然氢的原子量，相当于这些同位素混合物的原子量。因而，根据同位素的原子量与存在比，可按下式求出氢的原子量。

$$\begin{aligned} \text{氢的原子量} &= 1.0078252 \times \frac{99.985}{100} + 2.0141022 \\ &\quad \times \frac{0.015}{100} = 1.00798 \end{aligned}$$

氢的原子量所以接近于 1，是由于质量数为 1 的氕存在比，所以接近于 1。

注意分析一下表 1—3 便可看出，氢存在比特别偏重于同位素的某一种，其元素的原子量，则接近于整数值。例如，碳的原子量大致是 12，氮的原子量接近 14，氧的原子量差不多是 16，硫的原子量接近 32。多数元素平均有 3 种以上稳定同位素存在，而铍、氟、磷等仅存在 1 种，它们的原子量更接近整数值。

另外，氯的原子量为 35.5，既不靠近 35，也不靠近 36，这就给求解化学计算习题带来了麻烦。由表 1—3 可知，氯的原子量远离整数的原因，是质量数 35 的同位素和质量数 37 的同位素，约以 3:1 的比例相混合的缘故。

### 【5】同位素性质的差别

由于同位素原子的核外电子数相等，所以化学性质根本没有区别。但因原子核里的中子数不同，原子的质量有差别，从而也可以观察到同位素物理性质的微小差异。

同位素性质的差别，是由原子的质量不同造成的。一般

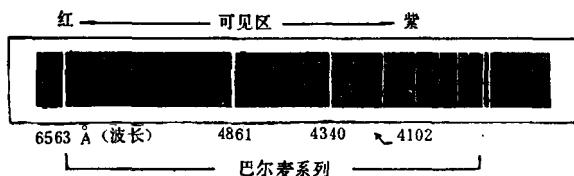
情况下，质量大的同位素构成的分子或离子，运动比较迟缓，因此扩散速度、气体从微孔逸出速度和电解速度等都稍有不同，一般含较重同位素的分子，运动比较缓慢。例如，电解的速度，重水 $D_2O$ （ $D$ 代表 ${}^2_1H$ ）比 $H_2O$ 稍小。这是由于电极附近的分子移动速度， $D_2O$ 比 $H_2O$ 小的缘故。因此连续进行水的电解时，可将 $D_2O$ 浓缩。重水就是用这种方法制造的。

### 3 电子的能级

#### 【1】原子光谱

牛顿使用棱镜将太阳光分成所谓“虹”的七种颜色，把它叫做光谱，18世纪和19世纪，人们对各种光的光谱进行了研究。其中包括在氢气中放电时，氢所产生的光谱。在氢气中放电，氢分子则解离成原子（ $H_2 \rightarrow 2H$ ）。由于氢原子中核外电子的能量变化而产生光。即处于高能级状态的电子，转移到低能级状态时，则发光。

氢的光谱如图 1—2 所示，由许多条明亮的线（称为辉线）组成。象这样由多数辉线的群所构成的光谱，叫做辉线光谱。辉线由可见区向紫外区过渡，线与线间的距离逐渐缩



氢放电管发出光的光谱，由许多辉线构成，辉线间的空隙为氢原子不能发光的频率范围。

图 1—2 可见区氢原子光谱

小，最终收敛在一起。而这一群线中，波长愈短者强度愈小。

瑞士物理学家巴尔麦 ( J.J.Balmer 1828~1898 ) 发现这些谱线的波长  $\lambda$  ，有如下简单关系：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

其中， $n$  为 3、4、5……等正整数。 $n=3$  时，为波长最长的线； $n=4$  时，波长次之。 $R$  为常数，叫做里德伯常数。这一联光谱，叫做巴尔麦系列。

后来赖曼 ( T.Lyman 1874~1954 ) ，又在紫外区找到一组光谱线，为赖曼系列，帕邢 ( L.Paschen 1865~1947 ) 在红外区发现了帕邢系列。这些组氢的辉线光谱之波长，都可以用与 ( 1 ) 式相类似的式子表示。

氢发生的光谱线，可整理成表 1—4 中的数学式，为什

表 1—4 氢原子的光谱系列

系 列	波 长 公 式	光谱区域
赖 曼 系 列	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots\dots$	紫外区
巴 尔 麦 系 列	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots\dots$	可见区
帕 邢 系 列	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots\dots$	红外区
布 喇 开 系 列	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots\dots$	红外区
奋 特 系 列	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{25} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7, 8, \dots\dots$	红外区
一 般 式	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1) \quad n_1, n_2$ 为 正 整 数	

么光谱能用这样的式子统一表示，这个“谜”。是在1900年发现了“量子”，并将其概念应用于原子的核外电子，才得以解开。电子光谱的问题，由1914年创立的波尔理论，得到初步解决。后来，于1924~1925年薛定谔(E. Schrödinger 1887~1961)和海森堡(W. K. Heisenberg 1901~1976)建立了量子力学，基本上弄清了上述问题。现在对原子、分子等微观世界的认识，常以量子力学为基础进行解释。因为量子力学，不论在概念上或数学方法上，都超过了高中生的水平，所以在这里不纳入正式学习内容，但是，需要用量子力学对原子或分子世界处理的结果，来说明一些问题。

## 【2】能级

现在我们知道，原子内的电子（核外电子），仅能采取某些特定的不连续的能量值。这里所谓电子的能量，是指电子的动能和势能（位能）。

### 重 点

$$\text{电子的能量} = \text{动能} + \text{势能}$$

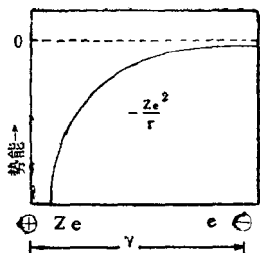
<提示>

$$\text{动能} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \text{电子的质量} \\ \quad (9.11 \times 10^{-28} \text{克}) \end{array} \right.$$

$v$  = 电子的运动速度

$$\text{势能} = -\frac{Ze^2}{r}$$



势能的基准，规定两个带电粒子的距离为无限远时，其值为零，则  $+Ze$  正电荷（原子核）与  $-e$  负电荷（电子）间的势能为  $-Ze^2/r_0$ 。

图 1—3 两个带电粒子间的势能

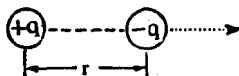
- $Z$  = 原子核中的质子数  
( = 原子序数 )
- $e$  = 电子或质子的电荷  
(  $1.6021 \times 10^{-19}$  库仑 )
- $r$  = 原子核与电子间的距离

〈参考〉库仑与电荷的势能

+ 和 + 的电荷，或 - 和 - 的电荷间有斥力作用，+ 与 - 的电荷间有引力作用。库仑根据实验确定，这种力与距离的 2 次方成反比。设距离为  $r$ ，电荷为  $q$  和  $q'$ ，则力  $f$  为：

$$f = \frac{qq'}{r^2}$$

今有距离为  $r$  的两点，带 +  $q$  和 -  $q$  的电荷。将此电荷移至无限远处所需要的能量（功），相当于距离  $r$  的 +  $q$  和



-  $q$  的电荷势能的绝对值。此时需要的能量为  $-\frac{qq'}{r}$ 。当  $r = \infty$  时，势能为 0。因而在原子核周围，随电子离核越远，势能越低。即：

$$\text{势能} = -\frac{qq'}{r}$$

这与地球和其他物体间的引力作用所形成的势能相似。但因二者的基准不同，故物体离地球越近，势能（位能）越小。

1914年，丹麦物理学家波尔（N.Bohr 1885~1962），根据量子化的概念，提出原子内电子的能量，不可能自由采取任意值，而仅能采取某些特定的不连续值。并假定具有该能量状态的电子，围绕原子核在一定轨道上，不断地作稳定运动，而不放出能量。这种状态叫做稳定状态（简称定态）。此稳定状态的能量，称为电子的能级。这样的假定，在当时来说是非常大胆的。原因是按那时的经验，被加速运动的电子，将自动减速，失去动能而放出电磁波。

根据上述原子内的电子有所谓“稳定状态”的想法，波尔成功地解释了赖曼系列、巴尔麦系列等氢原子光谱的波长关系，还说明了氢原子的大小。下一节将就这些内容，做更详细地讨论。

### 【3】能级和氢原子的光谱

根据波尔的计算，氢原子电子能级的能量，可用下式表示，

$$E_n = -R/n^2 \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式中，R为里德伯常数。

此式表明，电子的能量只能采取以 n 值所指定的特定的能量值。n 叫做量子数。

由(2)式可知，量子数 n 的值越大，定态的能量越大（负值绝对值变小）这些能级的能量用相当于各个能级的不同高度的水平线表示，如图 1—5。这样的图，叫做能级图。常用它表示量子化能量状态。由量子数 n 决定的各能级，按下列顺序用符号表示

$$K(n=1), \quad L(n=2), \quad M(n=3),$$

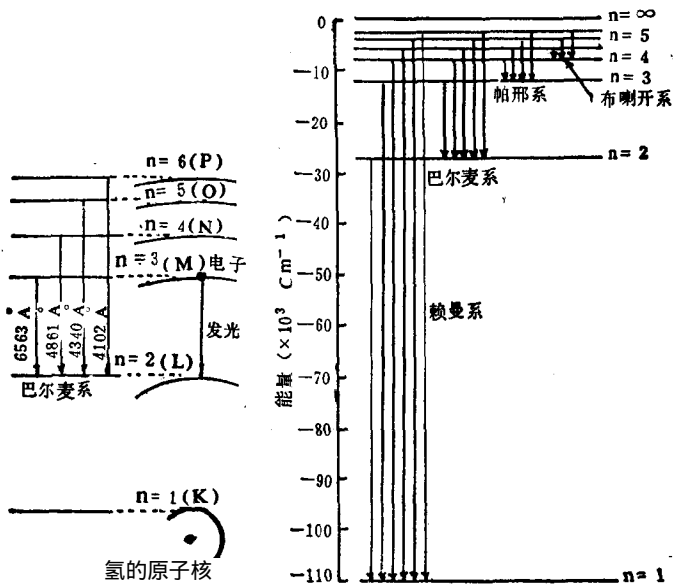
$N(n=4)$ ,  $O(n=5)$ ,  $P(n=6)$ ……

重 点

原子内的电子

处于持有特定的不连续能量值的稳定状态。

把稳定状态的能量，叫做电子的能级。



与图 1—2 氢原子光谱 (巴尔麦系) 的波长比较。

图 1—4 波尔模型和巴尔麦系列

$n = \infty$  的状态能量为 0

图 1—5 氢原子的能级和光谱的关系

〈参考〉能量的量子化

量子力学，最初是在 1900 年提出“量子”的概念。德国物理学

家普朗克 (M. Planck), 为了从理论上解释物体 (固体) 受热时发出光的波长分布 (光谱), 认为光能所采取的数值, 不允许是任意的。设光的波长为  $\lambda$ , 则光能必为下式所示的不连续值:

$$E_n = nhc/\lambda = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

式中之  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $\nu = c/\lambda$  为光的频率 (1 秒钟内光波的振动次数)。此式表明光能以  $h\nu$  为最小单位, 只可采取它的若干倍, 不连续地改变数值, 这就叫做能量的量子化。

量子的概念, 是由德国物理学家爱因斯坦 (A. Einstein 1879~1955) 提出并加以发展, 产生了光子说。普朗克认为, 光是电磁波, 即一种波动, 而且根据爱因斯坦的光量子说, 他还认为光是波动的同时, 也是以  $\epsilon = h\nu$  为单位的能量的“痼疾”。后来产生的波尔理论, 是将普朗克的量子概念, 运用于原子内的电子运动。

现今的量子力学, 起源于薛定谔的波动方程式, 应用它把电子考虑成波动, 会自然带来能量的量子化结论, 而不必要在处理问题的开始做这样的假定。

### ► 波尔的频率公式

波尔将 (2) 式提供的原子内电子的能级和氢原子的光谱联系起来, 引入下面的假定。

电子的运动, 从一种稳定状态, 变成另一种稳定状态时, 其能量差, 以光的形式放出或吸收。当电子从能量高的状态落到能量低的状态时发光, 从能量低的状态跃迁到能量高的状态时吸收光。

今设电子从量子数  $m$  (能量为  $E_m$ ) 的状态转移到量子数  $n$  (能量为  $E_n$ ) 的状态时, 放出或吸收光的波长  $\lambda$  和频率  $\nu$  可用下式表示,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_m - E_n}{ch} \dots\dots\dots (3)$$

$$\begin{cases} E_m > E_n \text{ 时: 发光} \\ E_m < E_n \text{ 时: 吸光} \end{cases}$$

$h$ 称为普朗克常数。此(3)式叫做波尔频率公式。

〈参考〉 $R$ 和 $h$

至此已出现两个常数 $R$ 和 $h$ 。

其数值为

$$R = 109737.31 \text{ cm}^{-1}$$

( $\text{cm}^{-1}$ 单位叫 Kay · ser [开扎]，  
表示1cm中波的数目)

$$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} \quad (\text{尔格} \cdot \text{秒})$$

这是两个有关原子光谱的最基本的常数。

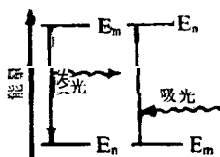
波尔根据(3)式所示频率公式，成功地解释了氢原子的光谱。由图1—5可以看出， $n=1$ 的能级其能量最低。象这样原子内的电子，处于被允许的低能级时，叫做该原子处于基态。电子从较高的能级落到基态的能级时则发光。氢原子的一个电子，由高能级落到 $n=1$ 的基态能级时所发出的一联光谱，就是赖曼线系。基态能级与其他能级的差值越大，所出现之谱线的波长越短。电子从较高的能级落到 $n=2$ 的能级时，所出现的一联光谱，为巴尔麦线系。巴尔麦线系比赖曼线系的波长较长，呈现在可见区。

将上述内容归纳如下。

### 重 点

原子内电子运动的特征

1. 电子只能占据特定的不连续能量状态。〈量子化〉
2. 处于特定能量状态的电子是稳定的。〈稳定状态〉
3. 电子在各能级之间跃迁时，吸收或放出光。〈波尔的频率公式〉
4. 通常，电子处于能量最低的状态。〈基态〉



电子在两个能量状态间跃迁时，  
则发光或吸光

图1—6 电子的跃迁