

# 化学原理

# Chemical Principles

(8)

# 原子结构

# 第八章 原子结构

- 在微观世界中，人的意识是否能影响客观事实？
- 在量子力学的概念里，组成世界万物的最小单元的物理规则极其古怪和无法理解。

比如：

- ✓ 物质的行为和轨迹存在与否是概率问题
- ✓ 时间的概念：过去、现在、未来同时存在的一种混沌状态

微观与宏观：原子结构

# 第八章 原子结构

**宏观现象的微观本质：微观决定了宏观物质的性质，宏观物质的性质归咎于微观。**

**化学的特点：**既研究物质宏观上的性质及其变化，也研究物质微观上的组成和结构，**宏观与微观的联系**是化学学科最特征的思维方式。

**化学反应中，原子核不变，起变化的只是核外电子。要了解物质的性质及其变化规律，有必要先了解原子结构，特别是核外电子的运动状态。**

# 本章主要内容:

- **微观粒子的运动特性及其规律:** 核型原子模型、氢原子光谱和 Bohr 理论、波粒二象性、测不准原理。
- **量子力学对氢原子的处理:** 波函数与原子轨道、几率密度和电子云、四个量子数、波函数的图形表示等。
- **核外电子的排布:** 多电子原子的能级、电子排布规律。
- **元素性质的周期性:** 掌握周期表中元素的分区, 结构特征, 熟悉原子半径、电离能、电子亲合能、电负性等的变化规律。

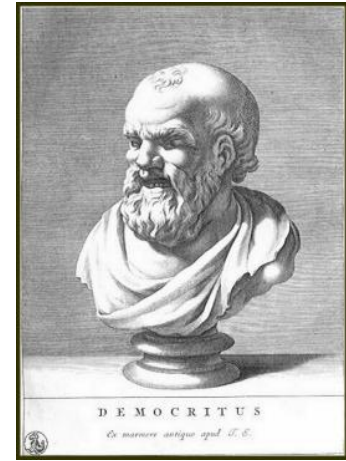
# 3.1 经典核原子模型的建立

- 公元前400年，希腊哲学家**德谟克利特**提出，世界由不可再分的原子组成。

**atom:** 希腊寓意：不可再分

万物的本原是**原子**和**虚空**。

原子是不可再分的物质微粒，虚空是原子运动的场所。



思考题：‘一尺之棰，日取其半，万世不竭。’  
(一万年以后，得到的是多少数量级的材料?)  
战国时期的惠施



惠施

(公元前390年～约前317年)

## 3.1 经典核原子模型的建立

1805年，Dalton提出了化学原子论。道尔顿原子论认为，物质世界的最小单位是原子，原子是单一的，独立的，不可被分割的，**在化学变化**



**中保持着稳定的状态**，同类原子的属性也是一致的。道尔顿原子理论，是人类第一次依据科学实验的证据，系统的阐述了微观物质世界，是人类对认识物质世界的一次深刻的，具有飞跃性的成就。

## 3.1 经典核原子模型的建立

•19世纪末到20世纪初，相继发现电子、质子、原子放射性，原子可以再分。

三个重大科学实验发现：

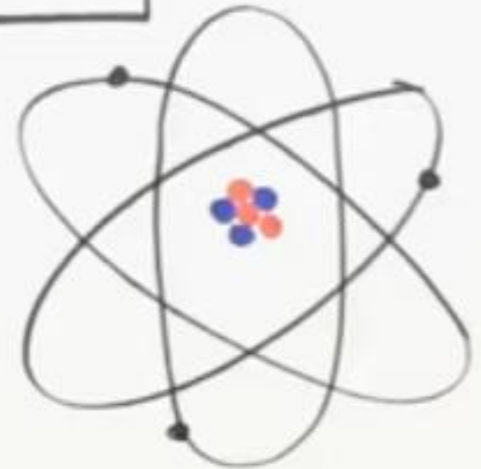
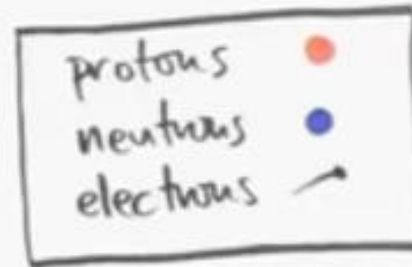
1. 1895年伦琴发现X射线
2. 1896年贝克勒尔发现天然放射性
3. 1897年汤姆逊发现电子。



## Dalton's Atomic Model

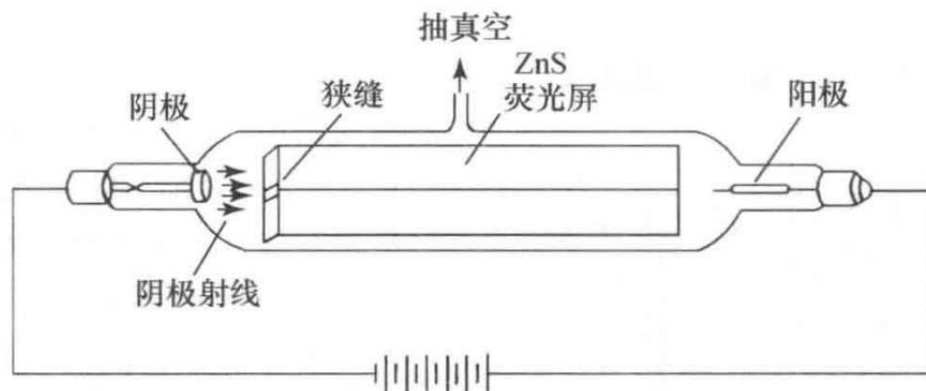


"All matter consists of  
tiny, indivisible  
particles"



# 汤姆逊的原子模型

- 1879年，英国物理学家Crooks发现了阴极射线管（克鲁克斯管），是日光灯管的前身。



当装有2个电极的玻璃管(cathode ray tube)里的空气被抽到相当稀薄的时候，在2个电极间加上几千伏的电压，这时在阴极对面的玻璃壁上闪烁着绿色的辉光，可是并没有看到从阴极上有什么东西发射出来。当在阴极和对面玻璃壁之间放置障碍物时，玻璃壁上就会出现障碍物的阴影；若在它们之间放一个可以转动的小叶轮，阴影也会转动起来。在人们还没有弄清楚这种射线的庐山真面目之前，只好将它称为“阴极射线”。

# 汤姆逊的原子模型

- 1897年，Thomson通过实验确定了电子的荷质比  
1906年诺贝尔奖

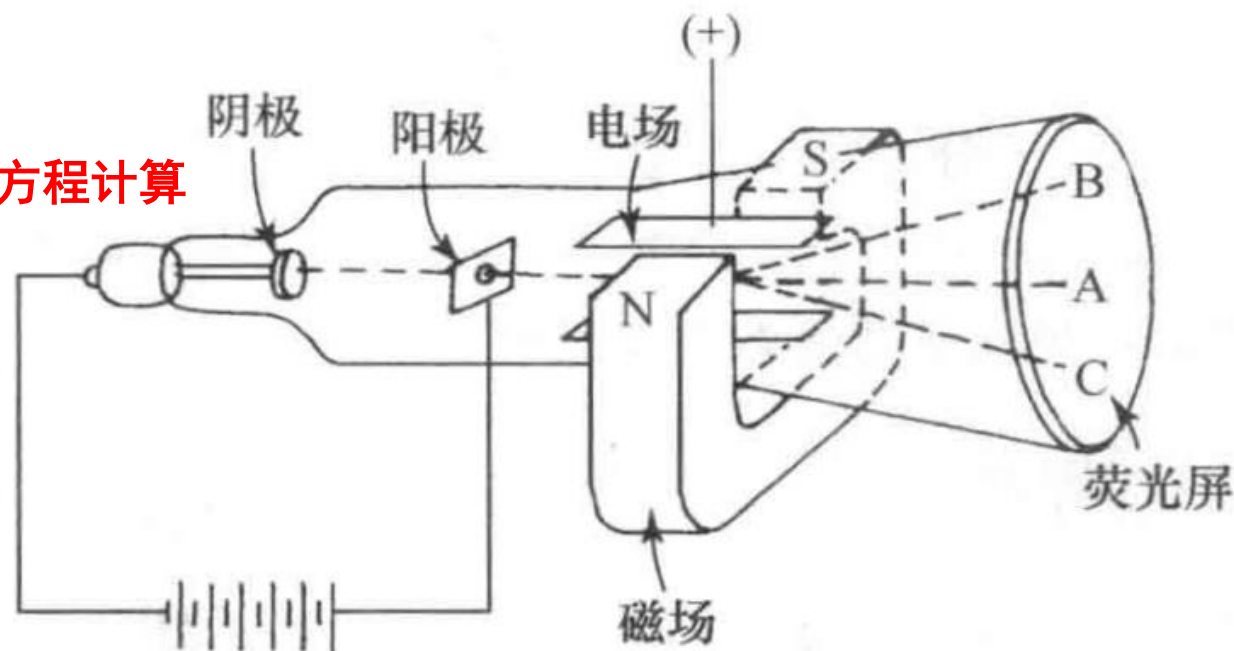
利用洛伦兹力、库伦力方程计算

有三个未知量：

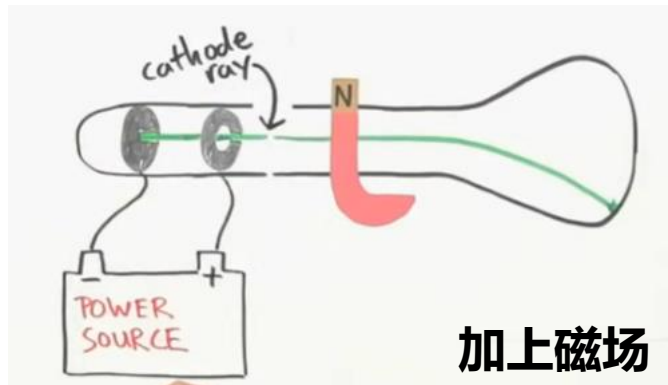
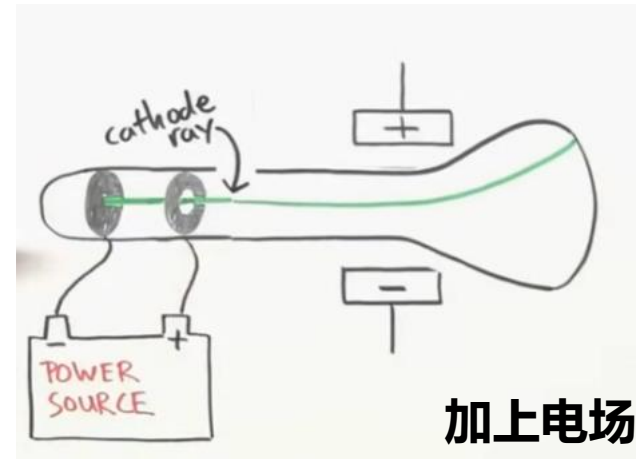
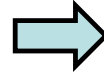
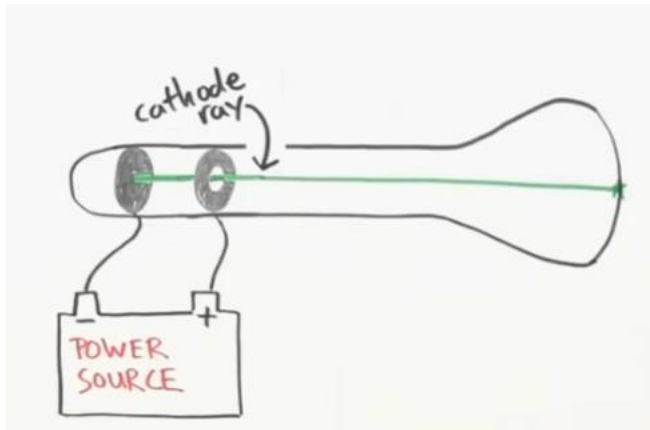
- 电子的电荷
- 质量
- 初速度

荷质比：

$$e/m = \frac{E}{H^2 r}$$

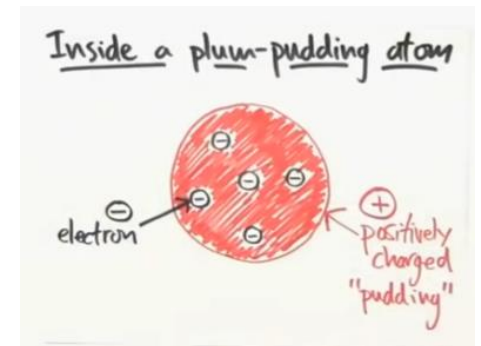
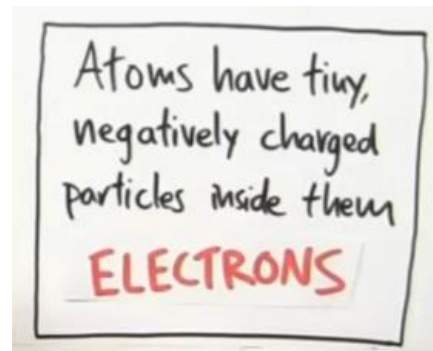


E、H是电场和磁场强度，r是曲率半径。  
e/m 等于：  $1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$



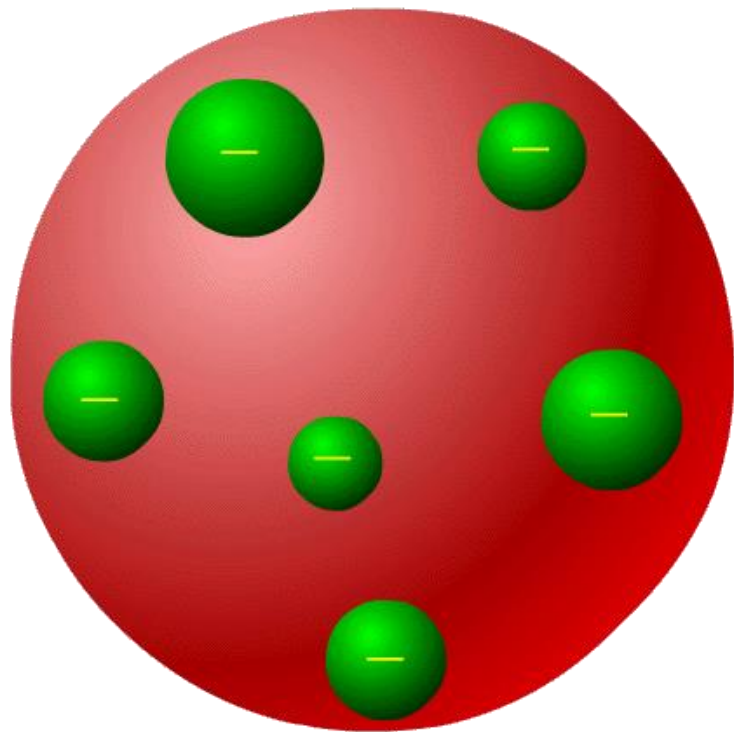
结论:

1. 阴极射线 带负电
2. 阴极射线的颗粒直径小于氢原子 (1000倍)
3. 不同的金属作为阴极, 都有同种阴极射线



# 汤姆逊的原子模型

汤姆孙模型：原子是具有均匀分布的正电荷的球体，在正电荷的海洋中，沉浸着一定数目的电子。(plum pudding模型)



葡萄干面包原子模型

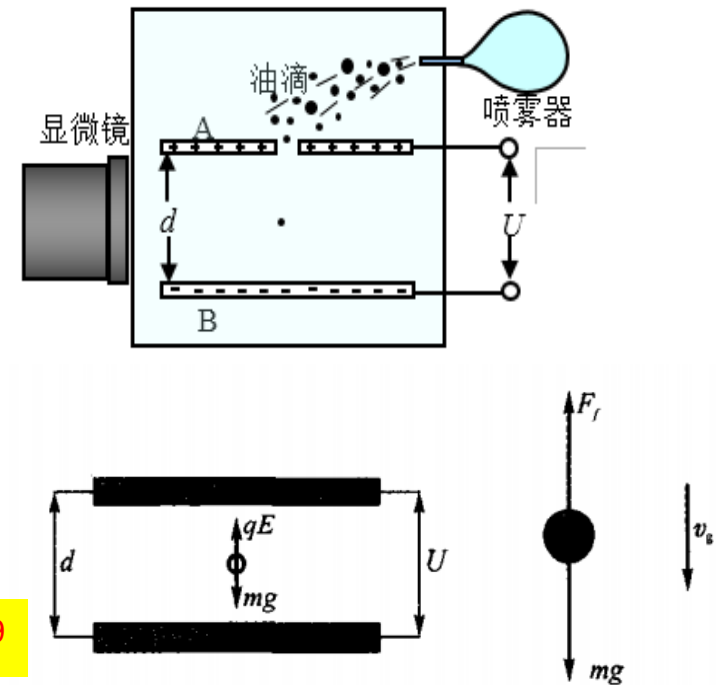
# Millikan's Oil Drop Experiment

- 1909年，密立根(Millikan) 通过油滴实验测出了电子的电量和质量。

1923年的诺贝尔物理学奖

带电油滴在电场中所受电场力  
与重力平衡求出油滴所带电荷

*Science*, 1910, 32, 349.  $e = 1.602 \times 10^{-19}$



该实验利用经典牛顿力学运动方程，得到了量子化结果，将微观量转化成宏观量来测量，设计巧妙，且原理清晰、设备简单、结果精确，堪称物理实验的经典

# Millikan's Oil Drop Experiment

The Oil Drop Experiment: Discovery of the charge on an electron  
Robert Millikan and Harvey Fletcher (1913)

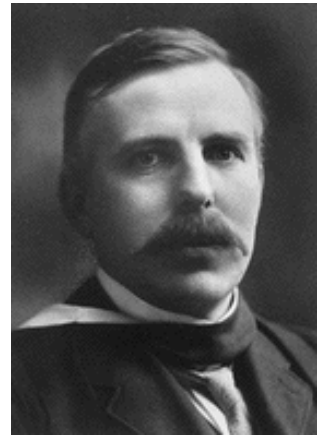


For more videos,  
check out:

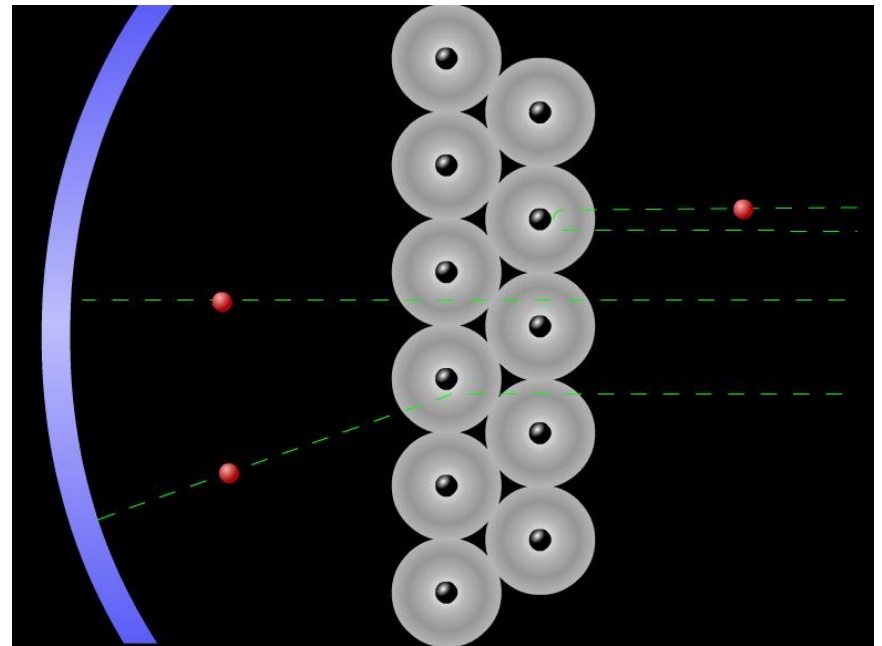
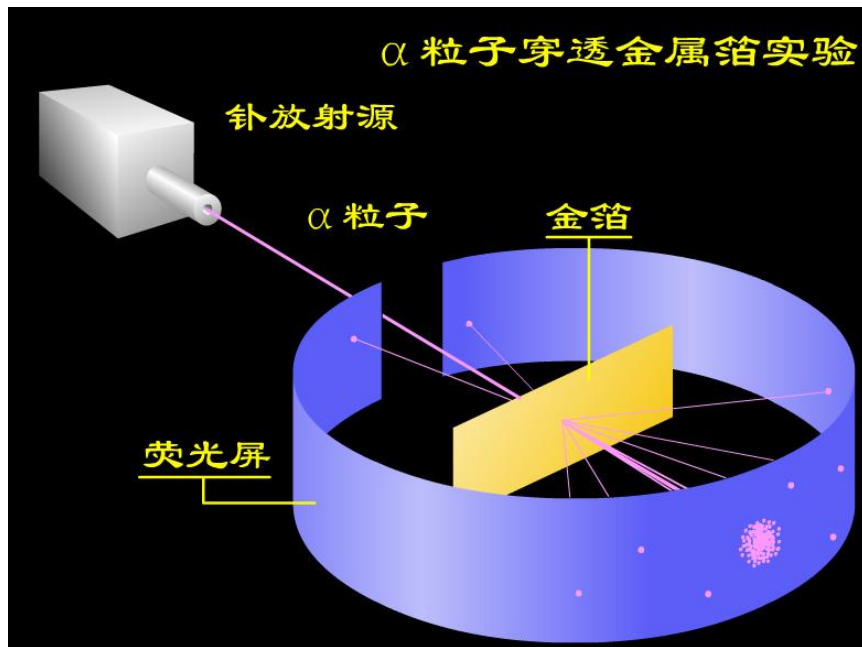
[www.videochemistrytextbook.com](http://www.videochemistrytextbook.com)

# 卢瑟福的核型原子模型

Rutherford 根据  $\alpha$  粒子散射实验，创立了关于原子结构的“核型原子模型”。



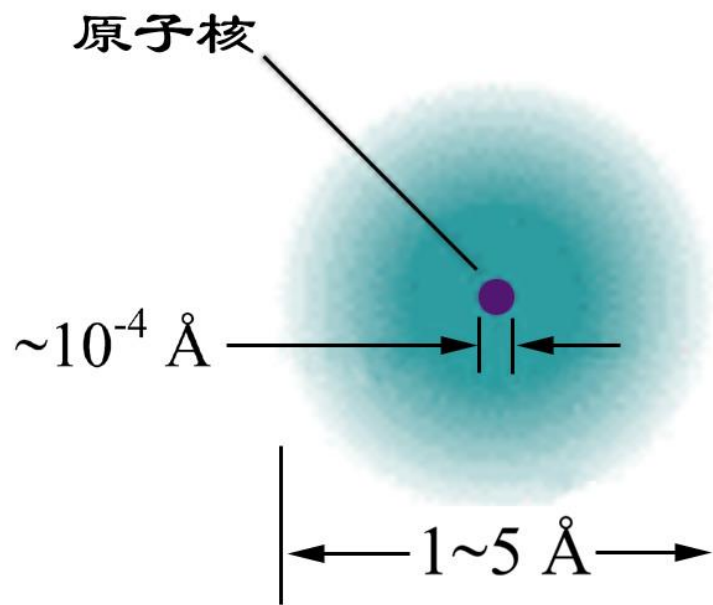
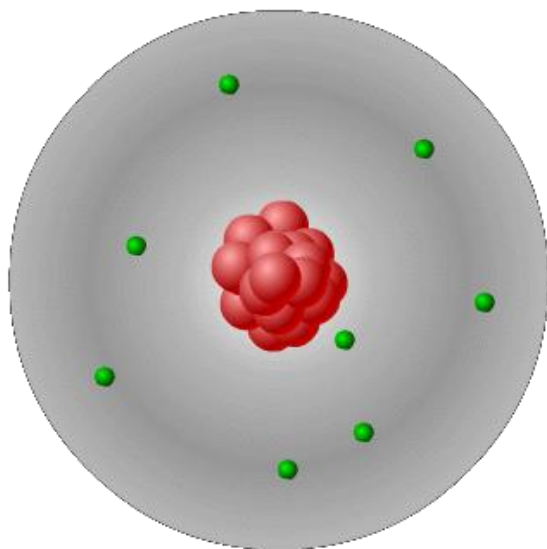
Ernest Rutherford  
1871-1937, 英国





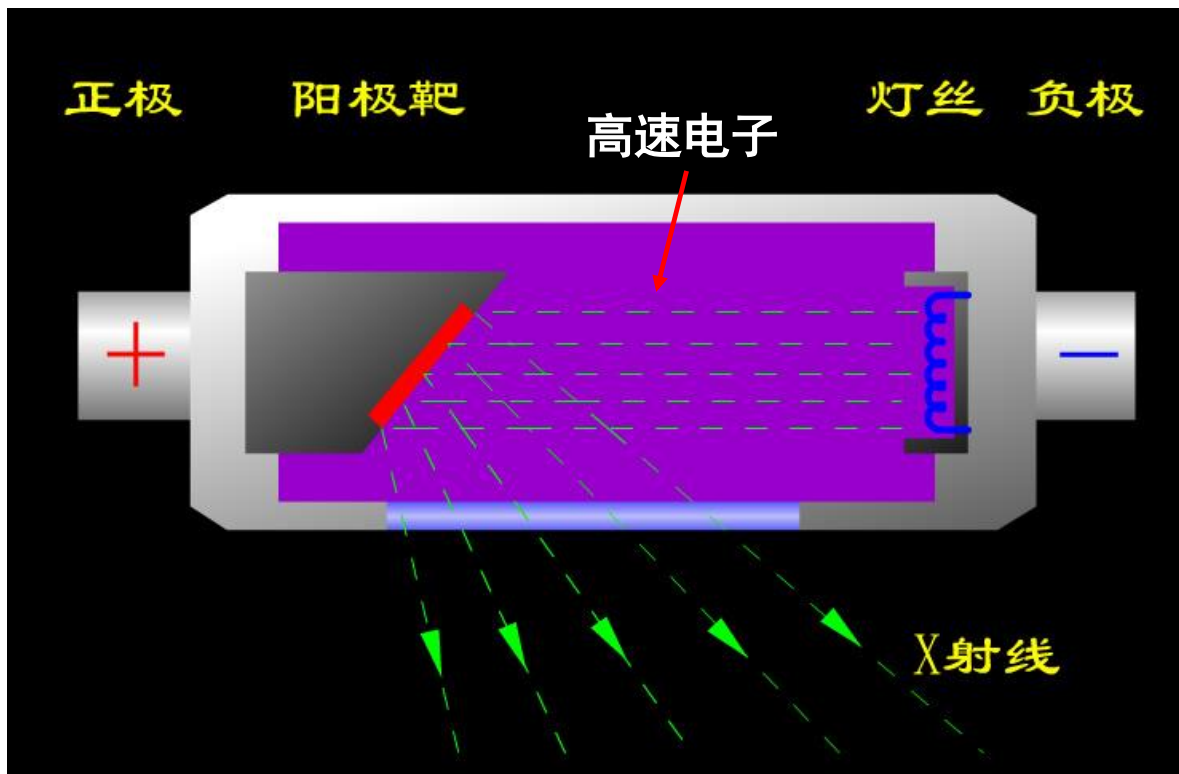
# 核型原子模型 (太阳-行星模型)

1. 原子中心有一个原子核，它集中了原子全部的正电荷和几乎全部的质量。
2. 带负电的电子于核外空间绕核高速运动。
3. 原子核体积很小，原子核外空间较大。



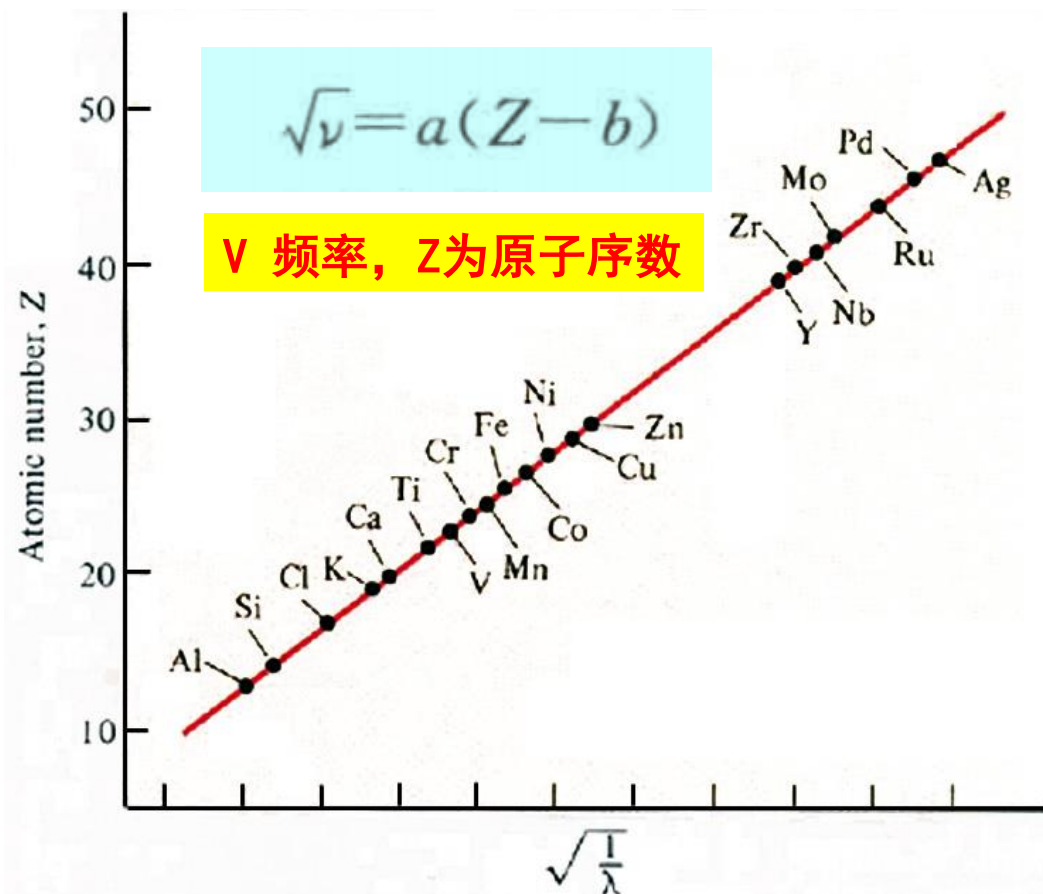
# 原子核正电荷数的测定

莫塞莱（Moseley）用高速电子轰击放电管中的不同金属材料靶材，对产生的  $K_{\alpha}$  的 X 射线波长进行分析。



# 莫塞莱定律 (Moseley)

元素周期表中，从一个元素到下一个元素，原子中有一个**基本数量**在规则的增加，这个数量只能是原子核内的正电荷数，也就是周期表中的原子序数。



1920年，确立了质子的概念；1932年，Chadwick 发现了中子；最终形成经典的原子模型。

# 经典原子模型的困境

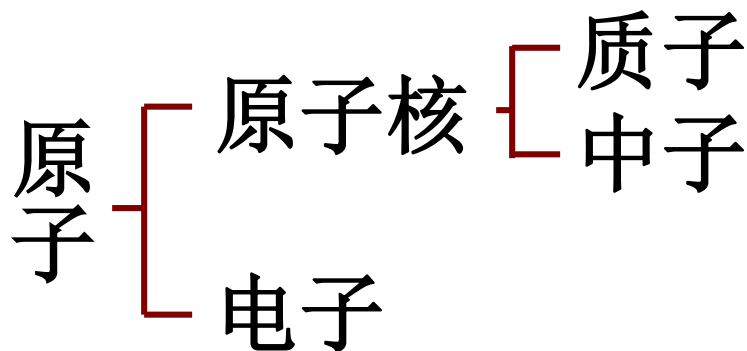
尽管**卢瑟夫**正确地认识到核外电子必须处于运动状态，但将电子与核的关系比作行星与太阳的关系，却是一幅令人生疑的图像。

根据当时的物理学概念，带电微粒在力场中运动时总要产生电磁辐射并逐渐失去能量，运动着的电子轨道会越来越小，最终将与原子核相撞并导致原子毁灭。



## 3.2 核外电子的运动状态

经典原子模型解决了原子的组成问题：

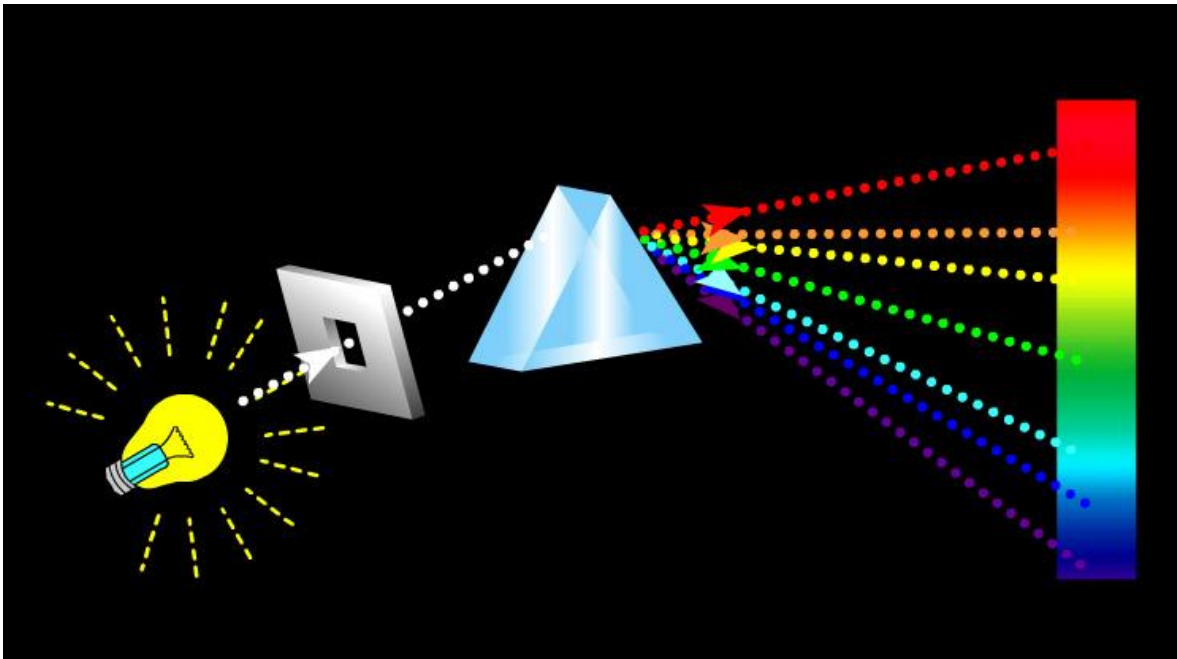


究竟原子中核外电子的如何分布？  
以及运动状态如何？

## 3.2.1 氢原子光谱

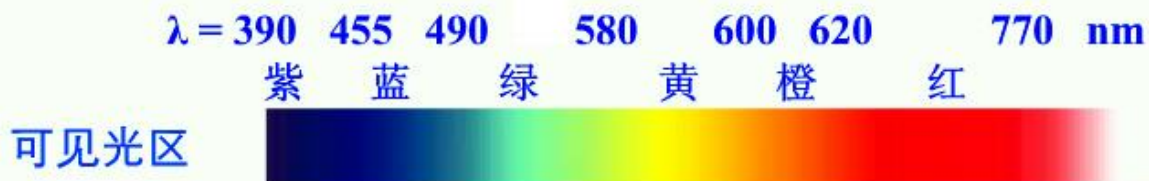
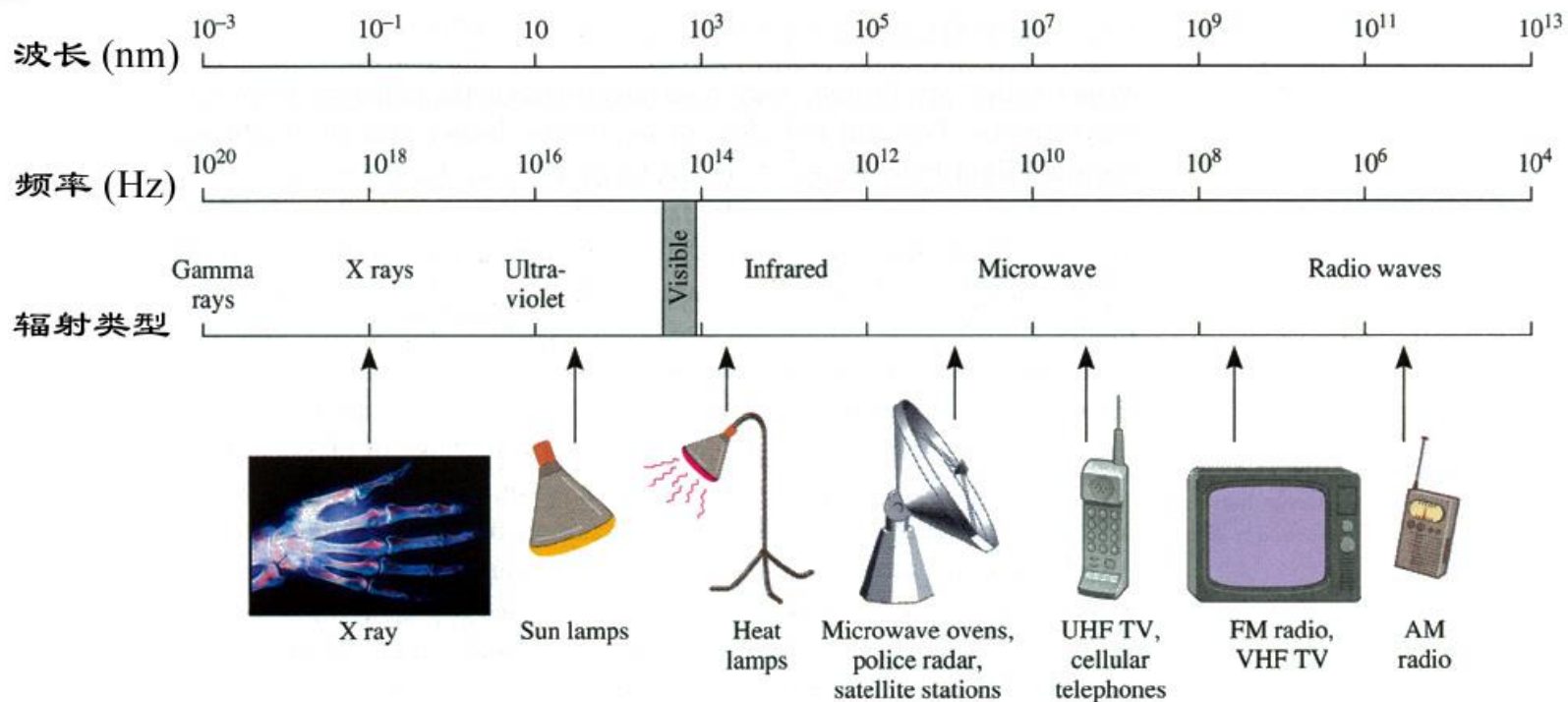
光是电磁波  $\nu\lambda = c$

$\nu$ : 频率;  $\lambda$ : 波长,  $c$ : 光速

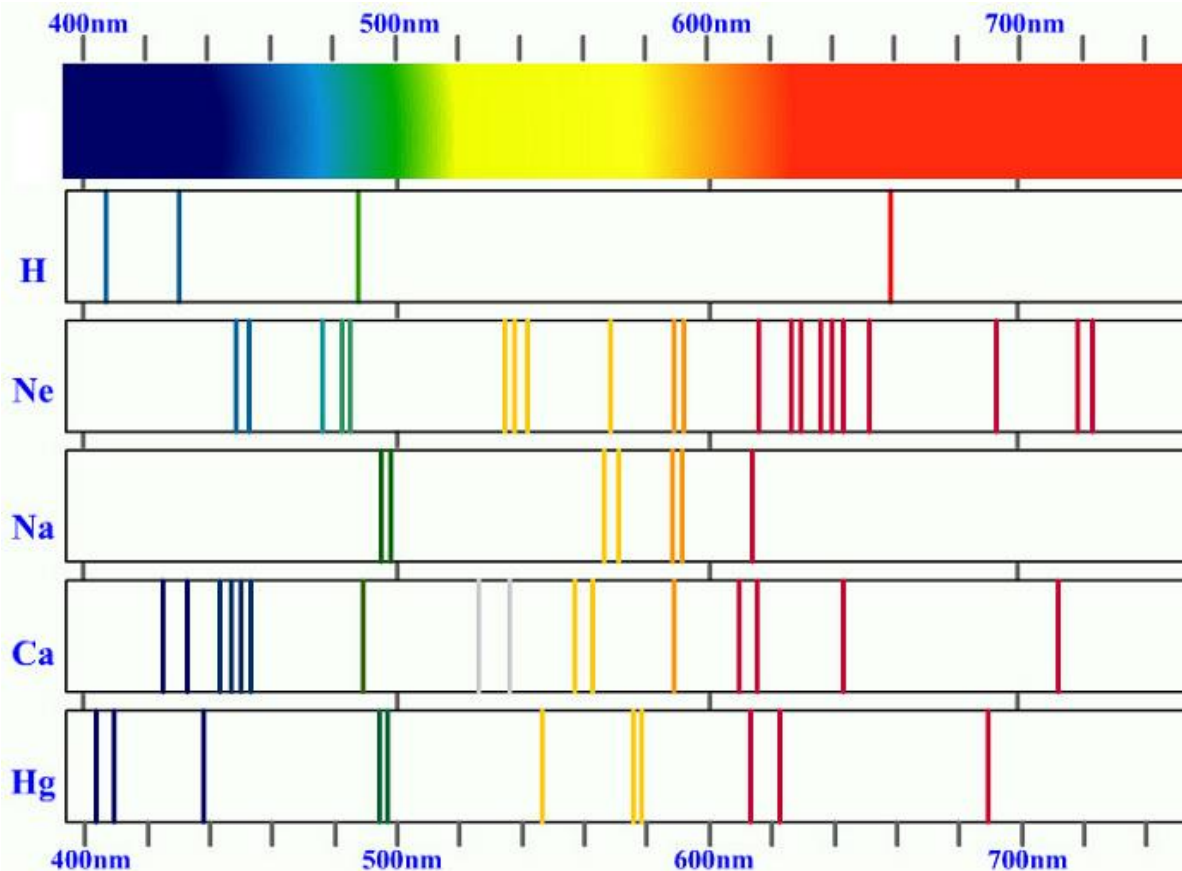


# 电磁辐射光谱

## 连续光谱



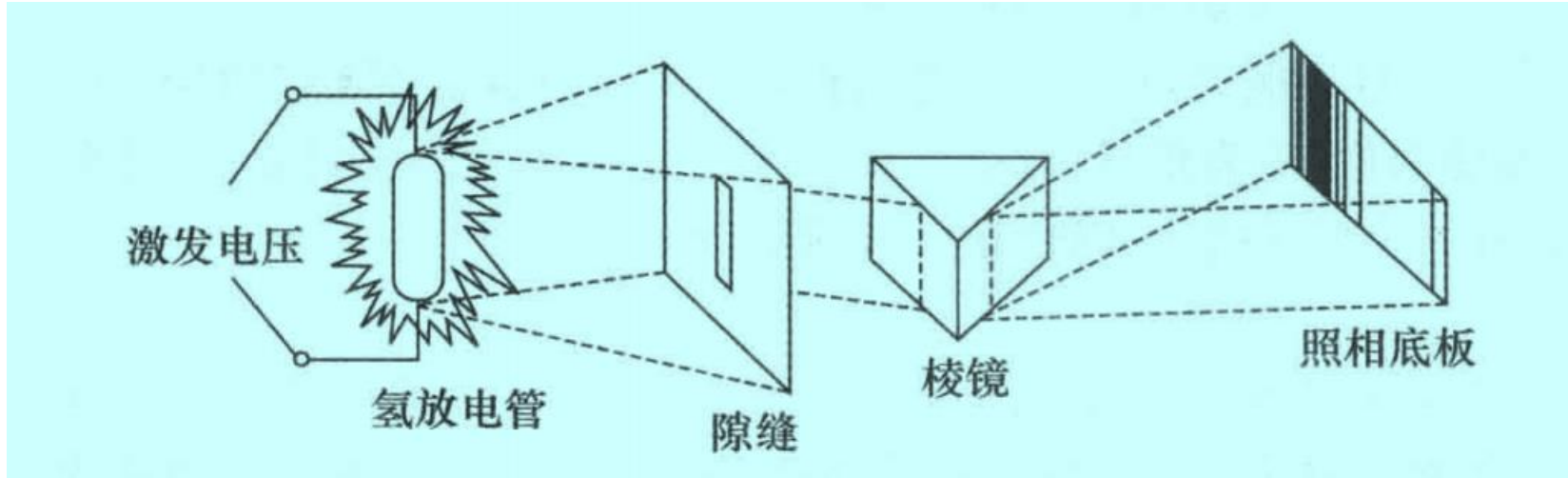
# 不连续光谱



气体原子被激发而产生的光，分光后产生的是分立的、有明显分界的不连续光谱(或线状光谱)。



# 氢原子光谱

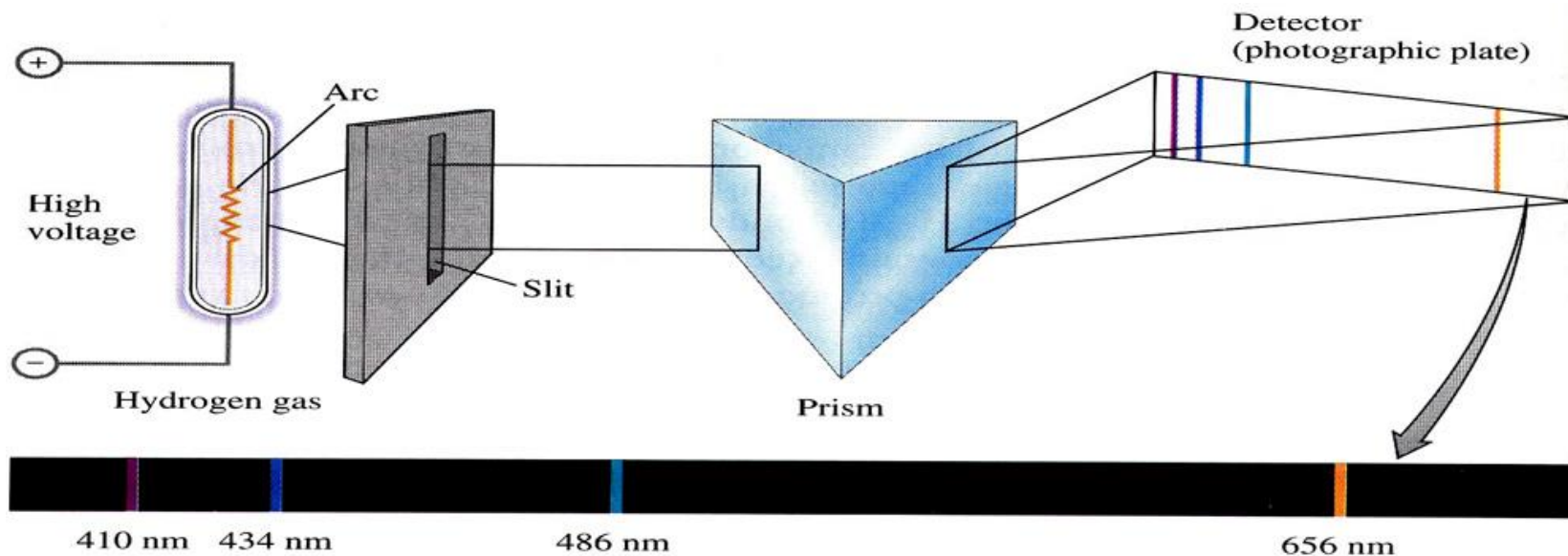


- ✓ 高压放电提供能量
- ✓ 真空放电管中少量氢气中的氢原子吸收能量
- ✓ 产生氢原子发射光谱
- ✓ 棱角分光，底板观察

# 氢原子光谱

氢原子可见光谱有四条颜色不同的谱线  
 $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$  频率  $\nu$  分别为:

$$4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.91 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 7.31 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$



氢原子光谱仪示意图和氢原子可见光谱

## Balmer经验公式:

$$4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 6.91 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, 7.31 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = 3646.00 \times \left( \frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$$

$n = 3, 4, 5, 6$ 时可以算出  $\nu$  分别等于实验中得到的氢的4条谱线的频率。

除了可见光的**Balmer**线系，后来又发现了氢原子紫外光谱**Lyman**线系，红外光谱的**Paschen**线系，**Bracket**线系，**Pfund**线系。

1913年，瑞典物理学家 Rydberg 找到了各谱线间实验规律性的关系：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

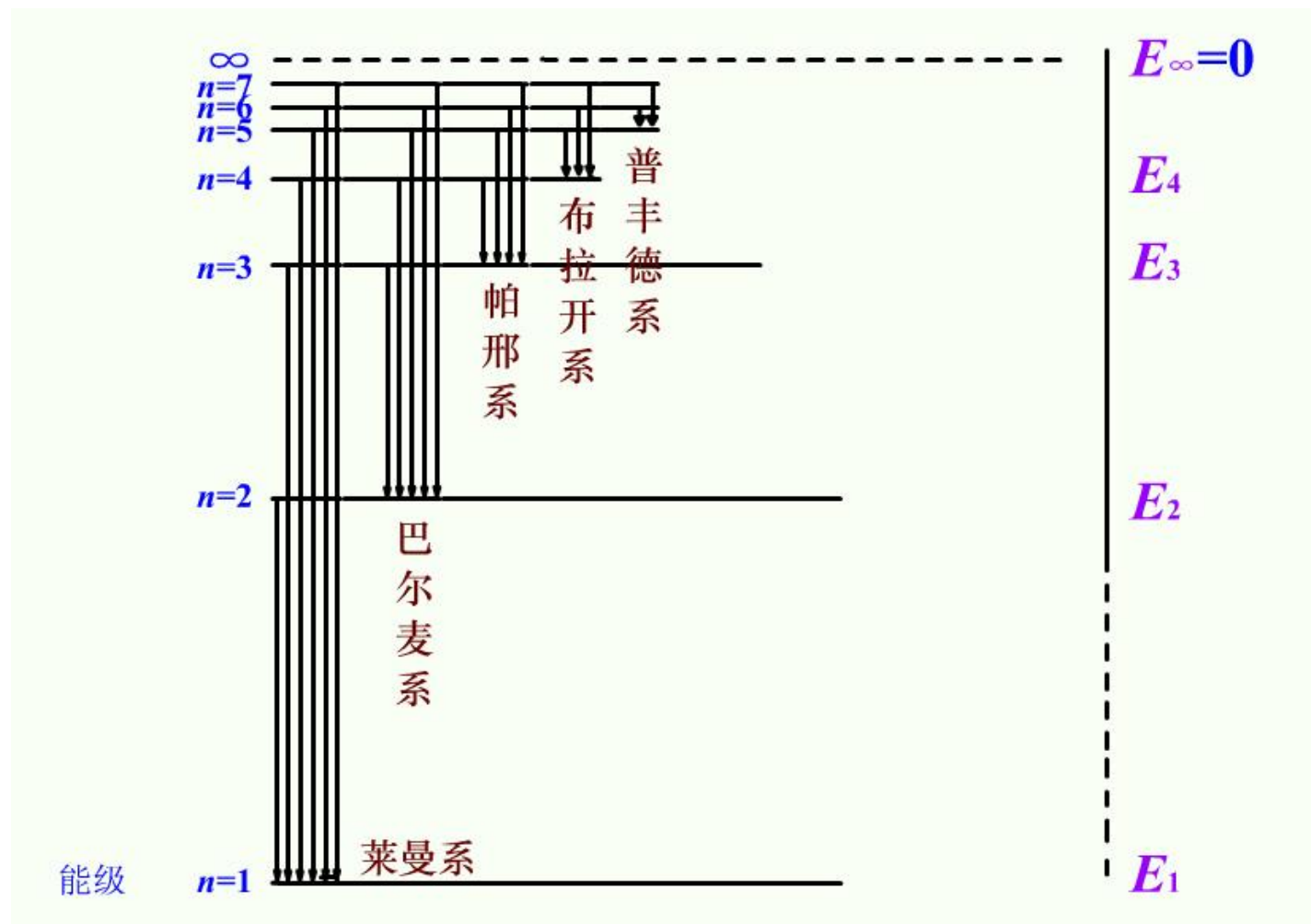
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$R_{\text{H}}$ 为氢原子Rydberg 常数，数值为  $1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

$n_1$ 、 $n_2$ 为正整数， $n_2 > n_1$ ， $n_2 = 2, 3, 4, \dots$

## 氢原子光谱中的线系

氢光谱线系	出现的光区	里德堡方程式	$n$ 值
莱曼系	紫外	$\bar{\nu} = R \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right)$	$n=2,3,4\cdots$
巴尔麦系	可见—近紫外	$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n=3,4,5\cdots$
帕邢系	红外	$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n=4,5,6\cdots$
布拉开系	红外	$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n=5,6,7\cdots$
普丰德系	远红外	$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n=6,7,8\cdots$



氢原子各谱线与轨道能级的对应关系

按经典核型原子模型，氢原子光谱的实验事实与经典电磁理论不符。

### 经典电磁理论：

- 绕核高速旋转的电子将不断从原子发射连续的电磁波，原子光谱应是连续的；
- 而且由此电子的能量逐渐降低，最后坠入原子核，使原子不复存在。

## 3.2.2 原子结构的Bohr理论

### 普朗克的量子论



微观世界中，能量不能连续变化，只能以某一最小单位的整数倍变化，此最小单位为“量子”

**Max Planck**

**1858-1947，德国**

以光的形式传播时，称为光量子

$$\blacktriangleright E = h\nu \quad \blacktriangleright h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$



# Bohr的原子结构理论

Bohr  
根据

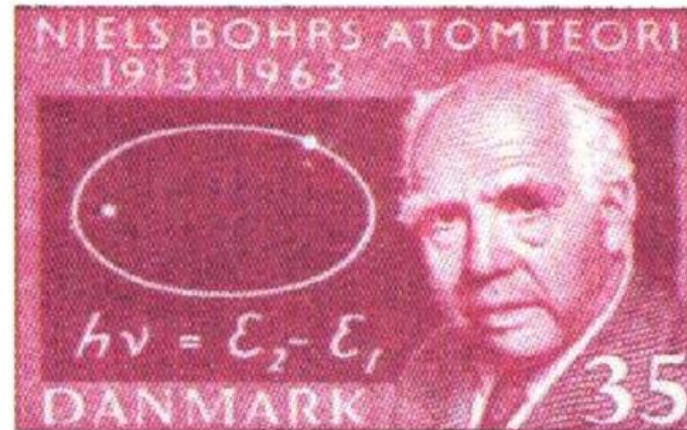
Rutherford 核原子模型  
M. Planck 量子论  
A. Einstein 光子学说  
氢原子的光谱实验

建立了  
Bohr 理论



Niels Bohr  
1885-1962, 丹麦

Nobel Prize in physics in  
1922.



# Bohr 理论的三点假设:

## 1. 定态假设

关于固定轨道的概念:

核外电子只能在有确定半径和能量的轨道上绕核运动。

## 2. 角动量假设

轨道的角动量要满足一定的量子化条件:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad n \text{量子数}$$

角动量等于 $h/2\pi$ 的整数倍

### 3. 光子的吸收与辐射假设

- 电子在不同的轨道上运动有不同的能量。正常情况下，电子尽可能处在离核最近的轨道上 ( $n=1$ )，即原子处于**基态**。当原子获得能量，电子可以跃迁到离核较远的高能轨道上去，原子处于**激发态**。
- 处于激发态的电子不稳定，可以跃迁到离核较近的轨道上，同时释放出光能。光的频率决定于两个轨道的能量差。

光的频率  $h\nu = E_2 - E_1$

$E_2$ : 离核较远的轨道的能量

$E_1$ : 离核较近轨道的能量

$\nu$  为光的频率， $h$  为 Planck 常量