第三节

玻尔的原子模型

为了解决核式结构模型所遇到的困难，丹麦物理学家玻尔（图13 – 10）根据量子概念对经典理论进行了修正。



图 13 – 10 玻尔

在玻尔将量子学说引入原子结构的过程中，瑞士的中学数学教师巴尔末于 1885 年所给出的关于氢原子光谱中可见光波段波长的经验公式（巴尔末公式）起到了很重要的作用。

## 光谱

棱镜可以将复色光分解为一系列单色光，并且按波长的变化次序排列成一条光带，称为光谱。物体自身发光所形成的光谱称为发射光谱。

炽热的固体、液体以及高压气体的光谱包含一切波长的白光，这种光谱叫做连续光谱[ 图 13 – 12（a）]。稀薄气体或金属蒸气的光谱是由一系列不连续的亮线组成的，这种光谱叫做明线光谱，光谱中的亮线称为谱线。明线光谱是游离态的原子发射的。高温物体发出的白光，通过温度较低的物质蒸汽时，某些波长的光被该物质吸收后形成的光谱叫做吸收光谱。图 13 – 12（b）、（c）所示分别是钠原子的明线光谱和吸收光谱。



图 13 – 12 钠原子的明线光谱和吸收光谱

(a)

(b)

图 13 – 11 连续光谱



大家谈

分析图 13 – 12（b）、（c）中明线和暗线的关系，这种关系意味着什么？

人们通过大量的实验观察发现，原子的明线光谱和吸收光谱只取决于原子的内部结构，与温度、压强等外界条件无关。

**STSE**

原子的光谱可以被当作原子的“指纹”，因此可以用光谱分析的方法来鉴别物质的化学组成中是否含有某种原子。光谱分析不仅可以判定物质中原子的构成，还可以测定物质中各元素的含量。光谱分析极为灵敏，它的精确程度远高于化学分析的方法。随着光谱研究的发展，光谱分析已成为一个重要的科学研究手段。天文学家利用光谱分析知道了遥远天体的元素组成，发现天体光谱线的红移（即光谱线向长波端移动），根据光谱红移的大小可以推知天体的速度，这为宇宙大爆炸理论提供了重要而直接的证据。光谱分析的方法还广泛应用于医药、环境监测和食品安全监测等领域，作为现代科学应用中最为广泛技术之一的遥感技术也是基于光谱分析的原理。

## 氢原子光谱

在真空管中充入稀薄的氢气，将真空管两极接到 2 ~ 3 kV 的直流高压电源上，在电场的激发下，氢原子会发光。氢原子明线光谱的可见光波段内有四条谱线，它们的波长分别是 0.656 3 μm、0.486 1 μm、0.434 0 μm 和 0.410 1 μm。

巴尔末坚信这些谱线波长的数值理应服从某种规律，而且努力地探究这种规律。1885 年，他提出了这些谱线波长满足一个简单的经验公式

*λ* = *B* （*n* = 3，4，5，…）

式中，*λ* 为谱线波长，*B* = 364.56 nm 是由实验测得的常量。

用上式算出的四条谱线与实验中测得的四条谱线波长符合得相当好。人们将上式称为巴尔末公式，将氢原子光谱的这一系列谱线叫做巴尔末系。

巴尔末公式尽管简洁，但只是一个经验公式。为什么会有这样的规律？物理学家对此感到困惑。

后来，人们又陆续在紫外区和红外区发现了氢原子的其他谱线系，并且这些谱线的波长也都满足与巴尔末公式类似的关系。若用波长倒数来表示的话，氢原子的光谱可以用广义巴尔末公式统一表示，即

= *R* （*m* = 1，2，3，…；*n* = *m* + 1，*m* + 2，*m* + 3，…）

式中的 *R* 叫做里德伯常量，其实验测量值为 1.096 776×107 m−1。

1913 年 2 月，玻尔正沉浸在关于核式结构模型与经典理论之间矛盾的思考之中，他偶然从朋友处了解到已经问世近 30 年的巴尔末公式，这一际遇顿时使一个有准备的大脑觉悟到蕴藏在那简单数学形式之中的原子结构的“密码”。于是，新的原子结构模型假设诞生了！

**STSE**

利用广义巴尔末公式，氢原子各系列谱线波长经验公式分别是：

紫外区的赖曼系（*m* = 1），= *R* （*n* = 2，3，4，…）

可见光区的巴尔末系（*m* = 2），= *R* （*n* = 3，4，5，…）

近红外区的帕邢系（*m* = 3），= *R* （*n* = 4，5，6，…）

红外区的布喇开系（*m* = 4），= *R* （*n* = 5，6，7，…）

## 玻尔的原子模型

玻尔在卢瑟福原子核式结构模型的基础上引入了量子化概念，提出了自己的原子结构模型假设，为解释氢原子光谱提供了理论基础。这个理论就叫做**玻尔理论**。

玻尔理论的主要内容有以下三个方面：

（1）原子只能处在一系列不连续的能量状态中，在这些状态中原子是稳定的，电子绕原子核旋转，但并不向外辐射电磁波，这些状态叫做定态。

（2）原子的能量状态与电子绕核运动的轨道对应。由于原子的能量状态是不连续的，电子不能在任意轨道上绕核运动。电子的动量 *mv* 与轨道半径 *r* 满足 *mvr* = *n* ，*n* 称为量子数，*h* 为普朗克常量，*h* = 6.626×10−34 J·s。

（3）原子处在定态时的能量用 *En* 表示。当原子中的电子从量子数为 *n* 的轨道跃迁到量子数为 *m* 的轨道时（*m*、*n* 均为正整数），才发射或吸收一定频率的电磁波，电磁波的能量为

*hν* = | *En* − *Em* |

式中，*ν* 为电磁波的频率。若 *n* > *m*，原子发射电磁波，反之，原子吸收电磁波。这一关系称为频率条件。

玻尔运用经典理论结合上述量子化假设，给出了氢原子核外电子所有可能的轨道半径以及电子在各条轨道上运动时氢原子的能量（电子绕核运动的动能以及电子与氢原子核间静电相互作用的电势能的代数和）。玻尔的计算结果是

（*n* = 1，2，3，…）

式中，*r*1 为核外电子第 1 条（离原子核最近的一条）可能的轨道半径，*E*1 为电子在半径为 *r*1 的轨道上运动时氢原子的能量；*rn、En* 分别表示第 *n* 条可能的轨道半径和电子在半径为

*rn* 的轨道上运动时氢原子的能量。

根据玻尔的计算，*r*1 = 5.3×10−11 m，*E*1 = −13.6 eV。

氢原子各个定态的能量，叫做氢原子的**能级（energy level）**，以上关于 *En* 的表达式就称为氢原子的能级公式。

图 13 – 13 斜面和阶梯

(a)

(b)

氢原子各能级的能量是不连续的，这称为能量的“量子化”。请根据图 13 – 13（a）、（b）中木箱重力势能取值的特点对能量的“连续性”和“量子化”进行比较（以地面为重力势能零势能面）。

自

主

活

动

在正常状态下，原子处于最低能级，这时电子在离原子核最近的轨道上运动。我们将最低能级（量子数 *n* = 1）对应的定态称为基态。当原子从外界吸收的电磁波能量符合玻尔理论中的频率条件时，原子从基态跃迁到能量较高的状态（*n* > 1），核外电子便相应地在离核更远的轨道上运动。能量高于基态能级的定态叫做激发态。原子从高能级激发态向低能级激发态或基态的跃迁过程是向外辐射电磁波的过程，这就形成了原子发光的现象。原子向外辐射的电磁波能量也一定满足频率条件，从而形成不连续的明线光谱。

图 13 – 14 原子能级的“阶梯”

5

4

3

2

1

台阶间隔随

高度减小

原子能级

激发态

基态

*n*=1

*n*=2

*n*=3

*n*=4

*n*=5

能

量

增

加

大家谈

如果将图 13 – 14 中的台阶编号比作量子数 *n*，那么图中台阶的间隔可以比作什么？台阶间隔变化的含义是什么？

用一系列水平线表示原子的能级，按能级高低自下而上排列，使相邻水平线之间的距离与相应的能级差成正比。这样的一系列水平线便构成原子的能级图。图 13 – 15 为氢原子的能级图。水平线左端为相应能级对应的量子数 *n*，右端为原子处于该能级时的能量值（以 eV 为单位）。能级图中的水平线呈现“上密下疏”的分布特点。当量子数很大时，相应能级的水平线将很密集地“挤”在一起，这时原子一般已接近电离状态，而量子化能量也逐渐趋于连续。

图 13 – 15 氢原子的能级图

1

−13.6

−1.51

−0.85

−0.54

0

−3.40

2

3

4

5

*n*

*E* /eV

∞

## 玻尔理论对氢原子光谱的解释

玻尔解释了巴尔末系各条谱线的波长分布，获得了很大的成功。从玻尔理论的角度而言，巴尔末系中的谱线是氢原子由 *n* > 2 的能量较高能级向 *n* = 2 的能量较低能级跃迁时向外辐射的电磁波所形成的。

根据玻尔理论的频率条件，巴尔末系的谱线频率 *ν* 满足

*hν* = *E*n − *E*2 = −*E*1 （*n* = 3，4，5，…）

利用真空中电磁波波长、频率与波速的关系 *v* = ，上式可改写成

= −

此式与广义巴尔末公式的形式相同，且里德伯常量 *R* = − 。将有关数据代入可得，*R* = 1.097 373×107 m−1，与 *R* 的实验测量值符合得很好。不仅如此，玻尔还成功地预言了氢原子光谱在紫外区和红外区会有新的谱线。

玻尔理论发表的第二年，即 1914 年，德国物理学家弗兰克（J. Frank，1882—1964）和 G. 赫兹（G. Hertz，1887—1975）用电子轰击汞原子，成功地证明了原子内部的能量确实是“量子化”的。由于弗兰克和 G. 赫兹的研究方法与光谱的研究方法互相独立，因此弗兰克 — 赫兹实验的结果是玻尔理论极其重要的佐证。

## 玻尔理论的意义和局限

除了氢原子光谱以外，玻尔理论也能解释类氢离子（电离后，原子核外只剩一个电子的离子，如 He+、Li2+）的光谱，并且得到了多渠道的实验验证。

玻尔综合了前人的工作和量子学说，冲破了经典理论的束缚，建立了与原子结构有关的实验现象基本吻合的原子模型。从玻尔理论进行推演，电子电荷量、电子质量、普朗克

常量和里德伯常量等物理学的基本常数之间取得了定量的协调。玻尔理论还成功地解释了元素周期律。

尽管玻尔的原子模型取得了巨大的成功，但玻尔理论在解释简单程度仅次于氢原子的氦原子光谱时却无能为力。此外，玻尔原子模型也无法回答原子是否能从高能级向任意低能级跃迁等问题。

玻尔和其他物理学家在进一步研究之后发现，玻尔原子模型的缺陷在于依然将电子看成经典力学意义上的粒子，并且保留了过多的经典概念。

**问题 思考**

**与**

1. 简述玻尔理论。
2. 简述玻尔理论是如何解决原子的核式结构模型与经典理论之间矛盾的。
3. 氢原子的核外电子从一个轨道跃迁到另一轨道时向外辐射电磁波，电子绕核运动的动能以及电子与氢原子核间的电势能如何变化？
4. 氢原子处于基态时的能量为 *E*1 = − 13.6 eV。若用可见光照射基态氢原子，它能否从基态跃迁到 *n* = 2 的激发态？

### 本节编写思路

本节介绍玻尔理论及其对氢原子光谱和原子稳定性的解释，通过玻尔理论的意义和局限性，为原子结构的量子力学模型埋下“伏笔”。

1．通过原子核式结构模型所面临的困难以及巴尔末公式的作用，揭示玻尔修正原子核式结构模型的背景和动因。

2．通过对原子光谱特征的详细介绍，说明原子光谱可作为原子“指纹”的原因及其实际应用。

3．通过对玻尔理论的内容及其对氢原子光谱的解释、玻尔理论的意义和局限的简要介绍，帮助学生理解玻尔理论并展现玻尔理论的革命性，并为原子结构的量子力学模型埋下“伏笔”。

对玻尔理论建立过程的学习，有助于学生科学思维能力的提升和科学探究方法的培养。

### 正文解读

玻尔的工作还受到以下重要事件的影响和启发：1900 年，普朗克为了解释黑体辐射实验提出“能量子”假说；1905年，爱因斯坦为了解释光电效应现象提出光子假说。

“大家谈”帮助学生找到同一种原子吸收光谱和发射光谱谱线之间的对应关系。在学完玻尔理论以后，还可以进一步讨论这一对应关系的成因。

有些光谱仪可以按波长展开后的光谱摄成相片，即摄谱仪，光谱相片上的谱线位置由波长决定，可以把一个已知波长的光谱和待浏的光谱并排地摄在相片上，测出两光谱谱线的位置，进行比较，从而测定各谱线的波长，从相片上也可以看出光谱各成分的强度。研究光谱所用的光源，有自然光、火焰、高温炉、电弧、火花放电、气体放电、化学发光、荧光等各种类型。

“STSE”帮助学生了解原子光谱的实际应用——光谱分析，并以此感悟科学、技术和社会之间的关系。

1889 年，瑞典物理学家里德伯（J．Rydberg，1854—1919）将巴尔末公式改写成广义巴尔末公式（也称为里德伯公式），式中的里德伯常量 *R* = 。

玻尔在做博士论文研究的过程中接触到量子论。1912 年，他在曼彻斯特大学的卢瑟福实验室工作，当时正值卢瑟福发表有核原子理论并组织大家对这一理论进行检验。玻尔参加了 α 射线散射的实验工作。他很钦佩卢瑟福的工作，坚信原子核式结构模型符合客观事实。玻尔也很了解卢瑟福的理论所面临的困难，认为要解决原子的稳定性问题，唯有靠量子假说。玻尔受到巴尔末公式、能量量子化和光子假说的启发，运用量子物理的观念对原子核式结构模型进行了一番彻底的改造。玻尔的有关思考详见本节的“资料链接”。

“拓展视野”供学生选读，以便了解广义巴尔末公式对氢原子光谱的普适性，并更好地理解波尔理论中的“频率条件”。

玻尔理论中（1）（3）分别称为定态条件假设和频率条件假设。玻尔在以上两个假定的基础上，利用对应原理假定导出（2）。对应原理假定的具体内容是：“当微观范围内的规律延伸到宏观范围时，它所得到的数值结果与经典规律所得到的一致。”

玻尔的工作在很大程度上得益于氢原子光谱的一些经验性结论，玻尔理论第一次将光谱的事实纳入一个理论体系之中。玻尔理论刻画了一个动态的原子结构轮廓，提出了微观体系特有的量子规律。

运用玻尔理论，计算氢原子的第一玻尔半径 *r*1 和基态能量 *E*1。

“自主活动”帮助学生直观地理解“连续性”和“量子化”的区别。

关于明线光谱成因的分析，可以再度回溯教材第 70 页的“大家谈”。可视具体情况，请学生分析原子吸收光谱特征的成因。

“大家谈”用形象化的方法表现氢原子能级的特点，即随着量子数增大，相邻能级差减小。

图 13 – 15 中量子数很大是的情况就是对应原理的一种具体表现。

根据玻尔理论，里德伯常量可由物理学基本常数表示，即

*R* =

式中，*m* 为电子的质量。玻尔理论获得的里德伯常量大小与实验测量值高度符合，但两者的差值超过万分之五，而当时光谱学的实验精度已达万分之一，对此玻尔作出了解释。简言之，更严格的形式应该用电子与氢原子核的约化质量代替式中的 *m*，因此里德伯常量会随原子核的质量变化。这一点曾被用来证实氢的同位素——氘的存在。

弗兰克-赫兹实验作为独立于原子光谱的证据，具有极其重要的意义（见章末复习与巩固第 7 题）。物理学理论当然要经得起实验的检验，而且必须是多渠道的实验检验。

玻尔理论建立以后，氢原子光谱得到了令人满意的解释，里德伯常量由经验常数“升格”为基本常数。除了氢原子光谱以外，类氢离子光谱——毕克林系的解释、斯塔克效应的发现和 X 射线标识谱的研究均是对玻尔理论有力的实验证明。

玻尔最早从量子理论的角度解释了元素周期表。他把元素的原子序数与原子的核电荷数联系起来，元素的性质取决于中性原子基态的核外电子排布，即取决于中性原子基态的电子组态。玻尔并没有一个明确的原则来确定电子的排布，而是凭经验和直觉排出了一张基本类似现代版本的元素周期表，并据此预言了 72 号元素的存在及其性质。玻尔指出它不是稀土元素，而应该是类似于锆的金属。1923 年，玻尔研究所果然在锆矿中找到了 72 号元素，为了纪念玻尔的家乡哥本哈根，将其命名为铪（Hafnium）。

玻尔理论作了一些经典理论中所没有的假定，例如：原子处在定态时不发生辐射；原子的能量不能连续变化。但这些观点又是建立在经典理论基础上的，引进的量子化条件也没有理论根据。因此，玻尔理论是经典理论和量子条件相互“纠缠”的体系，缺乏逻辑的统一性。玻尔理论将原子结构按电子的轨道运动描述，从其适用范围内同实验的一致性来看，确实是对客观情况真实、简单的描述。

原子的实际情况不像玻尔理论描述的那样简单，但是玻尔理论提供了简单的原子结构图像，即使不能用来作准确的计算，也可作定性的估计。有时对于原子的复杂问题，可用玻尔理论的概念作初步的分析。用玻尔理论的术语讨论新的科学问题也是常见的。玻尔理论在原子物理中曾发挥承前启后的作用，它是原子物理发展的一个重要标志，学习这个理论是为了按照人类认识微观世界的历史过程，由浅入深地逐步了解微观体系的情况和规律。

### 问题与思考解读

1．参考解答：玻尔理论主要包含三个方面内容。

（1）原子只能处于一系列不连续的能量状态中，称为定态。

（2）定态与电子绕核运动的轨道对应，轨道参数满足方程 *mvr* = *n* ，其中 *n* 为量子数。

（3）当原子中的电子从量子数为 *n* 的轨道跃迁到量子数为 *m* 的轨道时，发射或吸收一定频率的电磁波，其能量为 *hν* = | *E*n – *Em* |。

命题意图：记忆玻尔理论。

主要素养与水平：交流（Ⅰ）。

2．参考解答：根据经典理论，原子核式结构模型认为电子绕核运动将不断辐射电磁波，原子应当是不稳定的，同时电子轨道可连续取值、能量状态也相应可连续取值，原子光谱应是连续的。这两点矛盾在玻尔理论中通过定态的假定（原子处在定态时不发生辐射和原子的能量不能连续变化）得到了解决。

命题意图：理解玻尔理论。

主要素养与水平：模型建构（Ⅰ）；解释（Ⅰ）。

3．参考解答：电子在氢原子核的库仑引力作用下绕核做匀速圆周运动，由库仑定律和匀速圆周运动规律可知

= *m*

故电子动能 *E*k = *mv*2 = ，半径越大，电子动能越小。

根据玻尔理论，电子绕核运动轨道的半径 *rn* = *n*2*r*1，氢原子的能量（电子动能与电子和氢原子核间电势能的代数和）*En* = ，式中 *n* 称为量子数，*E*1 为电子在离原子核最近的一条可能的轨道上运动时氢原子的能量，氢原子 *E*1 = − 13.6 eV。量子数 *n* 越大，轨道的半径越大，氢原子的能量也越大。已知电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时向外辐射电磁波，故电子轨道半径变小，氢原子的能量也变小。由此可知电子动能变大，而电子和氢原子核间的电势能变小。

命题意图：应用经典理论定量分析玻尔理论，深化理解。

主要素养与水平：模型建构（Ⅱ）；科学推理（Ⅱ）。

4．参考解答：根据玻尔理论，氢原子的能量（电子动能与电子和氢原子核间电势能的代数和）*En* = ，式中 *n* 称为量子数。由此知 *n* = 2 的激发态能量 *E*2 = − 3.4 eV。从基态跃迁到 *n* = 2 的激发态对应吸收能量 *E* = *E*2 − *E*1 = − 3.4 eV −（− 13.6）eV = 10.2 eV 的光子。

可见光频率范围为 3.8×1014 ~ 7.5×1014 Hz，光子能量 *E* = *hν* 范围为 1.6 ~ 3.1 eV，无法满足要求。

命题意图：应用玻尔理论进行简单的定性判断。

主要素养与水平：模型建构（Ⅰ）；科学推理（Ⅱ）。

### 资料链接

**玻尔理论**

1913 年，玻尔划时代的论文《原子构造和分子构造》 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ 陆续发表于英国《哲学杂志》第 7、9、11 期上，人称玻尔“三部曲”。玻尔在《原子构造和分子构造》 Ⅰ 的开篇中写道：“近几年来对这类问题的研究途径发生了根本的变化，由于能量辐射理论的发展和这个理论中的新假设从实验取得了一些直接证据，这些实验来自各不相同的现象，诸如比热、光电效应和伦琴射线等。这些问题的讨论结果看来一致，经典电动力学并不适于描述原子规模的系统的行为。不管电子运动定律作何变动，看来有必要引进一个大大异于经典电动力学概念的量到这些定律中来。这个量就叫普朗克常量，或者是经常所称的基本作用量子。引进这个量之后，原子中电子的稳定组态这个问题就发生了根本的变化……”