

无机及分析化学

序

本教材系根据卫生部的指示将我教研组1959—60年第一学期所用的“无机及分析化学讲义”修改供作医学院校使用。我们在很短时间内加以整理定稿。全书内容基本上与卫生部在1956年所颁布的教学大纲相符合。

本教材根据医学院所需要的化学基础进行编写。在编写过程中注意到与中学的衔接及联系医学实际。鉴于医学院教学计划所定化学时数有限，我们将原子、分子的基本理论列为附录，让同学自己参考学习。

溶液中的依数性原属物理化学范围，但我们认为放在溶液章中讨论比较合适。讲授与否，教师可自行斟酌。

有关无机化学中的各论部分，只简单叙述元素及其重要化合物的性质和与分析化学以及医药卫生有关的材料，教师可重点讲解或让学生自学。

考虑到定性分析化学中的系统分析在医学院学习的实际意义不大，因此没有编入，建议各校根据具体情况，印发补充讲义，讲授一些分部分析或点滴分析。

定量分析部分仅介绍容量分析和比色分析。容量分析亦只介绍中和法与氧化还原法。沉淀法在医学上很少应用，因而略去。

本教材没有包括实验内容，因为我们认为把这些内容编在实验指导书中更为适宜。

本教材中的小字排版系深入一些的材料和可讲可不讲的内容，教师可根据情况选择讲授。

本教材脱稿仓卒，兼之水平有限，错误难免，希望读者予以批评指正，并将宝贵意见寄上海第一医学院化学教研组，以便供作再版时采纳。

上海第一医学院化学教研组

1961年5月

目 录

第一章 緒論	1
一、化学的研究对象	1
二、化学的研究方法	1
三、化学在社会主义建設中所起的作用	2
四、化学和医学的关系	2
五、化学发展簡史	3
第二章 • 原子結構	6
一、原子結構的复杂性	6
二、帶核原子模型	7
三、原子的核电荷与核結構	7
四、波尔学說的概念	9
五、原子的电子层結構	11
六、电子云的初步概念	15
第三章 • 分子結構	17
一、化合价和化学鍵	17
二、离子鍵和离子化合物	17
三、共价鍵和共价	21
四、共价鍵的方向性和鍵的杂化	24
五、极性的与非极性的共价鍵	25
六、极性分子和非极性分子	27
七、分子緋合与氫鍵	29
八、物質的聚集态	30
九、晶态物質和无定形物質	30
十、晶体的内部結構	31
第四章 化学反应速度和化学平衡	34
一、化学反应速度	34
二、濃度对反应速度的影响	35
三、温度对反应速度的影响	38
四、催化剂对反应速度的影响	39
五、可逆反应和化学平衡	40
六、平衡的移动	42
第五章 • 溶液	45
一、溶液的組成	45
二、溶解的过程——門捷列夫水化学說	45
三、物質的溶解度	46
四、气体在液体中的溶解度	47
五、分配定律	49

六、溶液的濃度	49
七、有关濃度的計算	53
八、稀溶液的性質	55
九、溶液的蒸气压、拉烏尔定律	55
十、溶液的沸点	56
十一、溶液的冰点	57
十二、滲透現象及滲透压	58
十三、溶液的滲透压与濃度、溫度的关系	59
十四、滲透压在生物学及医学上的意义	60
十五、稀溶液定律	60
第六章 电离理論	62
一、电解質的稀溶液	62
二、阿累尼烏斯电离學說	63
三、离子的水化	63
四、弱电解質溶液	66
五、强电解質溶液	70
六、离子反应	74
七、同离子效应和鹽效应	75
八、溶度积原理	77
第七章 水的电离及水解	80
一、水的电离	80
二、溶液的酸碱性	81
三、氫离子濃度和 pH 值	81
四、酸碱指示剂	82
五、鹽类的水解	84
第八章 氧化与还原	89
一、氧化还原概念的发展	89
二、氧化剂和还原剂	90
三、氧化还原方程式的配平	92
四、氧化还原反应中氧化剂和还原剂的当量	95
第九章 絡合物	98
一、絡合物和絡离子	98
二、絡合物的構造和絡离子的形成	98
三、絡离子的內部結構	99
四、絡离子的稳定性	99
五、內絡合物的概念	100
六、絡合物在医藥上的应用	101
第十章 周期律的发展	104
一、門捷列夫的周期律和周期系	104
二、周期律的发展	105

三、周期表的現代形式	105
四、原子結構和周期系	108
五、元素的性質和原子結構的關係	112
六、同位素	115
第十一章 周期系第七族主族和第六族主族元素	117
第七族主族元素	
一、第七族主族元素的通性	117
二、鹵素的性質和用途	117
三、鹵化氫和鹵化物	119
四、鹵素的含氧化合物	120
第六族主族元素	
一、第六族主族元素的通性	122
二、氧和氧化物	123
三、硫和硫化物	124
四、硫的重要氧化物和含氧酸	125
第十二章 周期系第五族和第四族主族元素	128
第五族主族元素	
一、第五族主族元素的通性	128
二、氮及其化合物	128
三、磷及其化合物	131
四、砷及其化合物	132
五、銻、鉍及其化合物	133
第四族主族元素	
一、第四族主族元素的通性	134
二、碳及其化合物	134
三、硅及其化合物	137
四、錫、鉛及其化合物	137
第十三章 周期系第三族主族和第二、一族主族元素	139
第三族主族元素	
一、第三族主族元素的通性	139
二、硼及其化合物	139
三、鋁及其化合物	140
第二族主族元素	
一、第二族主族元素的通性	141
二、鈹及其化合物	142
三、鎂、鈣、鎶的重要化合物	142
第一族主族元素	
一、第一族主族元素的通性	144
二、鈉、鉀的重要化合物	145
第十四章 副族元素	146

一、副族元素的性質	146
二、銅、銀及其重要化合物	146
三、鋅、汞及其重要化合物	148
四、鉻及其重要化合物	150
五、錳及其重要化合物	151
六、鐵及其重要化合物	152
第十五章 定性分析的基本概念	154
一、分析化學的任務及其分類	154
二、定性分析的方法	154
三、反應進行的方式	156
四、反應進行的條件	157
五、反應的靈敏度	157
六、定性分析反應的特效性	158
七、分別分析和系統分析	159
八、點滴分析的概念	160
第十六章 定量分析	161
定量分析的基本概念	
一、定量分析的方法和分類	161
二、容量分析概述	162
三、容量分析方法	162
四、容量分析的操作程序	163
五、容量分析的一般計算方法	164
六、定量分析的準確度和精密度	166
中和法	
一、中和法概述	168
二、中和法的實驗過程	168
三、滴定曲線和指示劑的選擇	168
四、中和法的計算示例	174
五、中和法應用實例	175
氧化還原法——高錳酸鉀法	
一、高錳酸鉀法的概述	178
二、高錳酸鉀法的實驗過程	173
三、高錳酸鉀法的計算示例	179
四、高錳酸鉀法應用實例	180
氧化還原法——碘定量法	
一、碘定量法的概述	182
二、碘定量法的實驗過程	183
三、碘定量法的計算示例	184
四、碘定量法應用實例	185
比色法	

一、比色法的意义	187
二、比色法的理論基础	187
三、比色测定的方法	188
四、比色分析中的誤差	192
五、比色法应用实例	193
附 录	194
一、物質質量不灭定律	194
二、定比定律	194
三、倍比定律	194
四、气体反应中的体积关系	194
五、原子与分子——阿佛加德罗定律	195
六、原子量和分子量	195
七、克分子和克原子——阿佛加德罗常数	195
八、气体克分子体积	196
九、气态物質分子量的测定——气体状态方程式	196
十、扩散及扩散定律	197
十一、气体分子运动学說	197
十二、气体分压定律	198
十三、化学式	198
十四、化合价	198
十五、化学方程式的应用及有关計算	199
十六、化学反应中能的轉变——热化学方程式	200
附 表	202
一、当量	202
二、試剂	203
三、溶度表	205
四、对数表	208
五、門捷列夫元素周期系(玻尔式)	214
六、国际原子量表	215

第一章 緒 論

一、化學的研究對象

世界的學問只有兩種，即社會科學和自然科學。社會科學是階級鬥爭的學問，自然科學是生產鬥爭的學問。人類生活在自然界中，以自然科學為研究武器，來研究自然界中物質的性質、變化以及變化時所發生的現象，從而揭露物質變化和各種現象所產生的原因、規律和相互間的聯繫，最後運用這些規律來認識自然，改造自然，以達到人們所需要的目的。

整個自然界完全是由不斷運動著的物質所組成，所以說世界是物質的。物質的存在是不依人們意識為轉移而卻為意識所反映的客觀實在。物質的概念是一個最廣泛的哲學概念，它包括一切不以意識為轉移的現存物，包括一切已知的物質表現形式，也包括目前人們還未知的，但在將來認識世界的過程中可能發現的那些物質形式。

作為客觀實在的物質是通過各種本質上不同的形式而存在的，我們周圍的整個無機界和有機界，從星球到原子、電子，從單細胞生物到複雜的有機體，以及光波、電磁場、力場等都是物質存在的各種形式。物質的一種基本存在形式是實物。實物的特性是占有空間和具有質量，例如水、鐵、硫等。物質的另一種基本存在形式叫做場，例如光、引力場、原子核內力場等。實物和場之間可以互相轉化。

科學的研究對象是物質及其運動。物質的運動形式是多種多樣的，例如機械的運動形式、物理的運動形式（熱運動、電磁運動、原子內部的運動等等）、化學的運動形式（化學變化）、生物的運動形式（生命現象）以及社會的運動形式（人類的社會生活）等。物質運動的各種形式是由不同的科學來分工研究的。

化學作為自然科學中的一門學問，是研究物質的化學運動形式的科學。它所研究的物質是實物，研究的對象是：1. 實物的組成、結構、性質和變化；2. 實物進行變化的條件和方法；3. 隨著物質變化所引起的各種現象；4. 各種實物間的規律性聯繫。

二、化學的研究方法

化學是人們在生產活動中發展起來的。生產活動是最基本的實踐活動，只有在生產活動中，人們才能認識事物，獲得知識。人們在實踐過程中，開始只是把看到的自然界現象和事實記錄下來。由於當時生產規模狹小，限制了人們的眼界；看到的事物只是表面的、片面的，還不可能造成深刻的概念，作出合乎邏輯的結論。這個階段屬於認識事物的感性階段，亦即低級階段。人們希望進一步認識事物的本質，把收集到的自然現象和事實加以整理、比較、分析、綜合，或通過實驗詳細觀察現象，洞悉現象發生的條件，找出各種現象間的規律性聯繫，用簡明的詞句把找到的規律表達出來，表達這些規律的簡明詞句就是定律。例如羅蒙諾索夫（М. В. Ломоносов）研究各種反應以後，提出物質質量不滅定律，門捷列夫（Д. И. Менделеев）研究元素性質和原子量的關係後，提出元素周期律等等。定律必須嚴格符合自然界的客觀規律，不隨人們的意志而轉移。

人們不以找出自然界的客觀規律為滿足，還要找出自然現象所以能符合這些規律的理由。最初是根據研究者的體會，提出一種“假說”來解釋現象。如果提出的“假說”不但可以解釋某一現象，並且從它推出的結論能很好地符合客觀事實或實驗結果，則這個“假說”就發展成為理論（學說）。如果“假說”與客觀事實或實驗結果不符，則必須修正，甚至拋棄，重新考慮新的“假說”。例如燃燒為最常見的現象，為解釋燃燒現象，史達爾(Stahl)曾提出一種“假說”，稱為燃素說。燃素說認為燃燒是物質分解為飛散的燃素和殘余的渣滓的過程。但是在燃素說盛行的一百年中，發現了愈來愈多的事實和燃素說不符，最後不得不拋棄。代之而起的是羅蒙諾索夫的“假說”，他認為燃燒乃是物質和空氣中的氧互相化合的作用。這個“假說”被拉瓦西(Lavoisier)用嚴格的實驗方法証實完全符合客觀事實，因此發展成為理論。通過不斷研究，由“假說”發展成為理論，抓住了事物的本質，事物的全體，這就是認識事物的理性階段，亦即高級階段。

有了理論，人們不但可以更深刻地了解現象，並且可以根據一定的觀點指導科學研究的方向和方法。從科學研究中，又可發現新的事實和現象，找出聯繫這些事實和現象的規律，以導出新的理論。通過實踐發展理論，再用理論指導實踐。這樣，由實踐到理論，由理論到實踐，循環往復，以至無窮，而每一循環內容都進入了高一級的程度。這就是研究科學的正確方法。

三、化學在社會主義建設中所起的作用

人類的日常生活，處處都與化學有關，特別是在人們的生產活動中，化學起了非常重要的作用，幾乎沒有一個生產部門能脫離化學。因為大自然只能供給我們原料，要把這些原料變為成品，就必須用化學方法加以處理。在發展國民經濟方面，化學也占着非常重要的地位。例如重工業中的肥料工業、酸、鹼、染料等工業都是直接與國民經濟有關的化學工業。其他如鋼鐵工業、有色金屬工業、石油工業、建築材料工業等也都是以化學為基礎的工業。至於輕工業中的造紙工業、制藥工業、肥皂工業、以及油漆工業等也都屬於化學領域內的工業。這些工業的發展將直接促進國民經濟計劃的迅速實現。我國正在動員一切力量為社會主義建設而努力，為了迅速建設美好的社會主義社會並進入共產主義社會，使我國人民的經濟生活和文化生活過得更富裕，發展化學教育、化學研究工作和化學工業就具有極其重要的意義。解放十一年來，我國的化學工業已經有了巨大的增長，特別自1958年至1960年的三年大躍進中，在黨中央和人民政府的正確領導下，以及在總路線、大躍進、人民公社三面紅旗所取得偉大勝利的形勢鼓舞下，我國的社會主義經濟建設又猛進了一大步，工農業生產已經提前三年完成了第二個五年計劃的主要指標，鋼產量已經由1957年的535萬噸猛增到1960年的1,846萬噸，躍居世界第六位。在無機化學工業方面，幾種主要產品如硫酸、硝酸、燒鹼、純鹼以及合成氨等產量都有高速度的增長。有機合成工業如尼龙、抗菌素、活性染料等也都已大量製造。這些成就已對社會主義建設和國民經濟起着積極的作用。我國科學家、化學家正满怀信心地在黨的領導下創造發明，為把我國建設成為一個偉大的社會主義國家而奮鬥。

四、化學和醫學的關係

人體中各種組織，如骨骼、牙齒、肌肉、神經、血液、以及各種分泌物都是由各種化學元素如碳、氫、氧、氮、硫、磷、鐵、氯、碘、鈣、鎂、鈉、鉀等所組成的。在人體內不斷進行的生理作用，如消化、排泄、呼吸、代謝等都包含着極其複雜的化學變化。因此，化學和

医学发生着不可分割的联系。例如在生物化学中，常常利用化学的原理和方法来研究生物体内进行的各种化学反应。当人体发生病变时，医生必须进行各种临床检验（如血液、大小便、胃液等检验）以决定治疗方法和步骤。对于处方中常用的药物，如中药、磺胺类药物、抗菌素以及各种维生素等均须研究它们的组成成分、化学结构及与药理的关系。在进行卫生监督工作时，需要采用以化学为基础的卫生分析，例如饮水分析、食品检查等。为了防止职业病，常需作厂房附近的气体分析，并检验空气中是否含有有毒物质，如铅、汞、苯、硫化氢、二氧化硫等，以及这些物质在空气中的浓度是否已经达到足以危害工人健康的程度。在营养卫生方面，对各种食物所含的营养物质如蛋白质、脂肪、维生素等的含量都需要加以了解。中医中药的学习与研究是我们当前的任务。为了更好地应用中药，必须对中药进行分析与提炼，以明确它的成分与效能，在这一工作中化学也起着一定的作用。最近抗菌素与放射性同位素等在医学上已广泛地应用。凡此种种，都可以看出化学与医学之间的密切关系。

化学既与医学有密切关系，医学院就必须设置化学课程。当然，医学院的化学课程应不同于综合性大学的化学课程。因为医学院教学计划中所规定的化学时数有限，所以只能对化学中的基本原理及与医学有关的内容详加讨论，其他材料则作简单的叙述。至于有关近代化学的进展与尖端科学部分，亦应在适当的地方予以充分的注意。

为了维护人民身体的健康，预防并消灭疾病，医务工作者面临着艰巨的任务。因此，要学好医学，医务工作者必须掌握化学的基本原理，并精通医学知识，只有这样才能更好地为社会主义建设事业服务。

五、化学发展简史

人类在谋取生活资料时，逐渐认识了各种现象的发生原因，并发现了利用某些物质变化的可能性。早在几千年以前，人们已经懂得制造多种有用的东西，如从矿石熔炼成各种金属、制造合金，煅烧玻璃，并用玻璃制成各种用品等等。

我们的祖国是古代技术最先进的国家之一。在化学工艺方面，造纸、磁器、火药是久已传颂中外的。早在三千年前的殷商时代，我国人民已经会制造成分不同的青铜合金，并以不同成分的合金用于不同的场合。我国是发现金属取代作用并用镍最早的国家。唐朝的炼丹者从煅烧硝石初步认识到空气的复杂性。除此以外，其他如油漆、染色、酿造、制革、制糖、金属冶炼、医疗药物等方面的有关化学知识，我国都有相当的贡献和成就。

古代科学的先进国家，除我国外，尚有印度、埃及和希腊。公元前5世纪，希腊出现了古代最出色的唯物论者德谟克利特（Democritus）。他提出了古代原子论来说明关于物质是不是能够无限分割下去的这一问题的。他的论点是唯物的。虽然德谟克利特的论点远远超过了与他同时代的其他哲学家的观点，但因缺乏实验根据，在当时并未得到普遍承认。当时最盛行的物质结构学说是万物同源学说，认为一切物质都是由水、火、土、气四种元素所构成。在公元前4世纪至公元后17世纪的很长一段时期内，这个学说在整个欧洲流行着。

炼丹术是近代化学的前身。在中国开始于战国到汉初时代，它的目的在于制仙药，炼金银。在西方则开始于公元1世纪，在亚历山大城发展起来的炼金术企图把贱金属转变为黄金。在炼丹过程中，虽然没有达到上述目的，但却在有意无意中制备了一些新的化合物，并且对这些化合物的应用和性质都积累了不少知识。由于炼丹术或炼金术的认识观点不正确，严重

地遭到唯心主义思想的影响，阻碍了化学的发展，使中世紀的科学長时期停滯不前。

15世紀中叶，欧洲进入了文艺复兴时代，因为生产对化学提出新的要求，化学的发展遂开始有了新的轉变。为了医治疾病，瑞士医生巴拉采尔斯(Paracelsus)創始了制藥化学；因为当时需要新的元素，德国冶金学家阿格利柯拉(Agricola)奠定了冶金学的基础。

17世紀中叶，化学开始从煩瑣的研究方法中解放出来。英国化学家波义耳(Boyle)指出研究化学的新方向，即化学必須应用归納法(用綜合实验材料和观察自然現象規律的方法，来导出新的知識)。波义耳在1661年尖銳地批判了煉丹术的观点，并且提出元素是組成复杂物体的和复杂物体分解时最后所得到的那种最簡單的物体。这个观点已經接近了現代的元素定义。

17世紀末，德国化学家史达尔創立燃素說，認為一切可燃物質(包括金屬在內)都含有燃素，而燃燒即为放出燃素剩下渣滓的过程。这个学說使当时的化学家对已知的事実系統化起来，解釋了一些問題，起了一定的作用。但它和其他錯誤学說一样，在解釋各种現象时，并未揭露各种現象的眞实原因，而仅是造成了解釋上的錯覺，因此变成了化学进一步发展的障碍。

18世紀后半期，天才的俄罗斯科学家罗蒙諾索夫开始用数学和物理学的知識研究化学。他是用天平研究化学的第一个学者，因此可以說罗蒙諾索夫是近代化学的奠基者，是定量分析化学和物理化学的創始人。1748年，他从理論上导出了自然科学中二条最基本的定律：物質質量不灭定律和能量不灭定律。1756年，他通过煅燒金屬的实验，証明金屬在煅燒后重量增加，这个事实和燃素說所推出的結論恰巧相反。1777年，法国化学家拉瓦西重复罗蒙諾索夫的实验，証明物質的燃燒，或金屬的煅燒并不是放出燃素剩下渣滓的过程，而是物質和空气中的氧相互化合的反应。至此，完全推翻了燃素說，使化学彻底摆脱煉丹术或煉金术的殘余，走上了近代化学的康庄大道。

原子分子論的創造人应当屬於罗蒙諾索夫。1741年，罗蒙諾索夫在他的“数学化学基础”論文中写道：(1)“元素”是組成物体的微小粒子，“元素”不是由其他任何物体組成的。(2)“顆粒”是質量非常小的，由“元素”結合而成的一个小的整体。(3)如果組成“顆粒”的“元素”的种类、数目和結合方式都相同，“顆粒”就相同。如果組成“顆粒”的“元素”在种类、数目或結合方式上有所不同，“顆粒”就不相同。这就是物質的多样性的原因。

罗蒙諾索夫在化学方面提出了精確的研究方法以后，許多学者从事于有关物質組成方面的研究，結果在18世紀末至19世紀初，发现了化学上一些最基本的定律：1792-1794年德国李希特(Richter)在研究酸碱中和时发现了当量定律，1810年柏采里烏斯(Berzelius)把当量定律推广到元素的相互化合上；1799年法国普魯斯特(Proust)发现了定比定律，1803年英国道尔頓(Dalton)发现了倍比定律，1808年法国蓋呂薩克(Gay-Lussac)发现了气体反应体积比定律。

道尔頓为了解釋气体的扩散和溶解現象，在1801年提出了物質是由原子組成的基本概念，并假定各种不同的原子具有不同的重量；到了1808年，他詳細地描述了他的原子學說，其主要內容是：(1)化学元素是由很微小的、不可分割的質点所組成。这种質点叫做原子，它們在一切化学变化中保持它們的本性。(2)从質量来看，同一元素的所有原子都相同，不同元素則具有不同質量的原子，每一元素以它的原子質量為特征。(3)不同元素的原子以簡單数目的比例相結合。

道尔頓原子學說虽然可以出色地解釋物質質量不灭定律、定比定律和倍比定律，但由于缺乏原子价的概念，道尔頓无法确定化合物的每一分子中到底含有几个原子，亦无法解釋气

体反应体积比定律。柏采里烏斯为了解释气体反应体积比定律，曾經假定：在同温同压时，同体积的任何气体都含有相同数目的原子。結果在解释过程中遭到一系列的矛盾而失败了。

1811年，意大利物理学家阿佛加特罗(Avogadro)引入了分子概念，認為分子是在物質中能够独立存在的最小粒子，决不应当把單質的分子和簡單的原子混为一談，單質的分子可以由几个相同的原子組成。阿佛加特罗的假說是：在同温同压时，同体积的任何气体都含有相同数目的分子。这个假說能很好地解释道尔頓和柏采里烏斯不能解釋的問題，但因当时遭到他們二人的反对，沒有得到公認。直到1860年，通过意大利化学家卡尼查罗(Cannizaro)的研究工作，阿佛加特罗假說才在国际化学會議上得到公認，这个假說現在称为阿佛加特罗定律。

1853年，英国佛朗克蘭(Flankland)发现一切化学元素的每一原子都具有和一定数目的原子或原子团結合的特性，从而引入了原子价的概念。

1869年，天才的俄国化学家門捷列夫发现了元素周期律，指出元素的性質与其原子量成周期性的关系。根据周期律，1871年門捷列夫把当时已知的64种元素分成若干周期，并依次將这些周期重疊起来，使性質相似的，并能生成同类型化合物的各元素安排在同一縱行里，列成一表。門捷列夫把这表称为元素周期表。

周期律的发现开辟了化学研究工作的新途徑，在19世紀末和20世紀初，由于物理学上的一些重大发现（电子、原子核、放射性），使化学获得进一步的发展，原子結構學說和現代物質結構理論丰富了化学的知識，到了20世紀中叶，由于原子能的解放，又大大地推进了化学的发展。

第二章 原子結構

一、原子結構的複雜性

从元素周期系中可以观察到，各种化学元素之間存在着規律性的联系。要找出这种規律性的原因，就需要进一步研究原子內部的結構。

在19世紀末叶前，人們一直認為原子是組成物質的不可分割的最小微粒，当时只有少数明哲的学者才認識到这种概念的片面性与局限性。布特列洛夫（А. М. Бутлеров）和莫罗卓夫（М. А. Морозов）首先指出了原子分裂成更小的質点的过程是可能发现的。布特列洛夫在1886年曾經写过“……現今所謂的某些元素的原子，在本質上也許是能够进行化学分裂的，即按它們的本性說，它們并不是不能够被分裂的，只是用我們現有的办法还不能办到，而……在將來发现的过程中也許能够將它們分裂”。

不久以后，这位俄国学者的預見，便光輝地得到証实。

到19世紀末叶，科学家們发现了一系列重要的事实，特别是电子和放射現象发现以后，确实地証实了原子結構的复杂性，同时指出了在一定条件下，原子可被破坏，并具有轉变为其他原子的可能性，这样就产生了关于原子結構的学說。

1879年，在真空放电和阴极射綫的研究中发现了电子。它以极高的速度从阴极射出，每秒可达15,000—150,000千米。以后又測得电子的質量 and 电荷。每个电子的質量約相当于原子中最輕的氢原子質量的 $1/1840$ ，每个电子的电荷等于 1.60×10^{-19} 庫倫或 4.80×10^{-10} 靜电單位。

电子也能在与放电現象不发生任何关系的情况下产生。例如，一切金屬在灼热时都有放出电子的可能。三极真空管中的金屬灯絲当通电流加热后即有电子射出，所以三极真空管亦称为电子管。在蜡燭和煤氣灯的火焰中也有电子存在，有的金屬片受到紫外光和X射綫的照射时，也能放出电子。半导体經光照射后，虽然没有放出电子，但由于光的照射引起电子在半导体內部轉移位置，而使它的导电性能增強。这些現象均有力地証明了在一切原子的組成中都含有电子。

1895年德国物理学家鑣琴（Röntgen）发现当阴极射綫冲击到固体上时，受作用的固体会放射出一种完全和阴极射綫不同的射綫，这种射綫后来被称为鑣琴射綫（又称X射綫）。鑣琴射綫本身是看不見的，經研究証明，它是一种波長极短（比紫外光的波長还短，約 10^{-9} 到 10^{-8} 厘米）的和普通光綫类似的电磁波，在磁場和电場中不发生偏折。

X射綫最显著的性質是具有强大的穿透能力，它能很容易地透过玻璃板、布、肌肉以及其他为普通光綫所不能透过的物質，并使照相底片感光，只有厚度一定的金屬（特别是重金屬如鉛）及骨骼等密度較大的物質，才能阻止它的透过。利用X射綫对各种物質透过能力的不同，医学和科学工作中广泛用来解决診斷和研究上的問題。

当X射綫通过气体时，会使气体产生阴阳离子，从而使气体具有导电的能力。这种阴阳离子的产生，对于原子中含有电子的事实，又提供了新的实验証据。

在鑣琴射綫发现后的一年，由于法国物理学家貝克莱（Becquerel）的放射性現象的发现，使我們对原子是复杂的粒子的事实已不再有所怀疑，这一系列的新发现为近代的原子結構学說奠定了基础。

二、帶核原子模型

各种不同的物質都能放出电子的事實，表明一切原子的組成中都含有帶負電荷的电子。但整个原子却又在電性上是中性的，所以原子中必然還應該含有某種帶有正電荷的組成部分，而且正電量應與原子中所含电子的总的負電量相等。根據這一觀點出發，有人提出一種假想的原子模型，認為在原子的整體中，正電荷的質點均勻地充滿了整个原子的容積，而這正電荷就為“浸入”原子中的电子所中和。

1911年，英國物理學家盧瑟福（Rutherford）研究了 α 質點在氣體及其他物質中運動的情況，指出上述假想的原子模型是不正確的，同時提出了他自己的見解。

放射性現象的研究指出了放射性元素所放射出來的 α 質點就是帶有兩個正電荷的氦原子，它們的運動速度約達20,000千米/秒。盧瑟福發現當一束 α 質點穿過氣體或金屬薄片時，大多數 α 質點在行進時沒有改變方向，但也有一部分質點卻以各種角度散射開來，也就是說改變了它們原來的途徑，不過偏轉的角度一般並不太大而已，而在這一束 α 質點中總有極少數（8,000—10,000個中有一個） α 質點偏轉得特別厲害，個別的 α 質點甚至被彈了回來，這似乎是在它的行進途中碰到了某些堅硬的、不可穿透的東西（圖2—1）。這種發生很大偏轉的 α 質點的數目常隨着金屬薄片的厚度而增加。

根據這個實驗的結果，盧瑟福認為這樣高速且帶正電荷的 α 質點所以能激烈偏轉，那只是因為在它行進的途徑中遇到了原子中質量和正電荷集中的部分（即原子的核）的緣故。盧瑟福並且認為原子核所占的體積一定很小，若不是這樣，那麼它的電荷就不能產生強大的電場，因而也不可能使 α 質點發生激烈的偏轉。也只有在原子核體積很小的情況下，當 α 質點靠近原子核時，才會發生散射，但當直接與原子核相遇時（實際上沒有碰到），就會被彈回。



圖2—1 α 質點穿過原子內部的途徑

根據這樣的想法，盧瑟福在1911年提出了他的帶核原子模型。原子是由原子核及电子所組成，原子核帶正電荷，位於原子的中心，电子在它的周圍，沿着不同的軌道旋轉着，正如行星繞着太陽旋轉一樣。因此這種含核的原子模型也稱為“行星系式”原子模型。电子在旋轉時所產生的離心力與核對电子的吸引力相平衡，因此电子能夠與核保持着一定的距離。电子的多少，取決於原子核的正電荷數值。因為电子的質量很小，所以原子的質量幾乎全部集中在原子核上。整個原子的大小與其各個組成部分的大小相比較，約有這樣的數字，即原子的直徑（將原子近似地看成是球形）約為 10^{-8} 厘米，电子的直徑約為 10^{-13} 厘米，而原子核的直徑約在 10^{-14} 到 10^{-12} 厘米之間。從這些數字看來，在整個原子所占的空間中，原子核和电子僅占極小的一部分，原子的絕大部分是“空”的，因此大多數 α 質點可以從原子中穿過，而不發生顯著的偏轉，只有接近原子核時才表現顯著的斥力而偏轉。

三、原子的核電荷與核結構

在認識原子內部的結構上，盧瑟福的行星系式的原子模型具有重大的意義。原子結構既已定型，因此進一步的問題就是核外电子數目和原子核的組成問題。由於整個原子是中性的，而且原子核集中了全部的正電荷，所以只要確定了原子核上的正電荷數目，那麼圍繞着原子核的电子數目也就被確定了。樂琴射線譜的研究對此問題的解決給了重大的幫助。

1913年,英国物理学家摩斯莱(Moseley)系统地研究了各种元素的X射线谱后,发现当各元素在周期系中所占位置的号数(原子序数)顺次增大时,它们的X射线的波长都有规律地依次减短(图2-2)。摩斯莱并且找出各种元素的原子序数和它们的X射线波长倒数的平方根成正比的关系,这种关系称为摩斯莱定律,并可用下式表示。

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z-b)$$

式中 λ 是波长, Z 是元素的原子序数, a 和 b 是两个常数。如果以横坐标表示元素的原子序数,纵坐标表示波长的倒数的平方根,则它们之间的关系如(图2-3)所示。这就表示X射线波长倒数的平方根与元素的原子序数成直线关系,也就是说,元素的原子序数依次进位时,X射线的波长倒数的平方根的增加率几为常数。摩斯莱认为这是由于元素中有一个特征性的基本数量很有规律地在增加着,而这个数量只能是该元素的核电荷,同时他认为这个数量也就是上式中的 Z ——原子序数。这样,元素的原子序数就和原子的核电荷联系起来,并且说明它们是相等的。例如锌的原子序数是30,锌原子就带有30个单位正电荷。这一结论,在1920年英国物理学家查德维克(Chadwick)测得铜、银、铂等原子的核电荷后,又获得进一步的证实。Cu、Ag和Pt的原子序数依次为29、47和78,测得它们的核电荷依次为29.3、46.3和77.4。如果考虑到难以避免的实验误差,那么应该承认测得的数值与各该元素的原子序数是十分符合的。

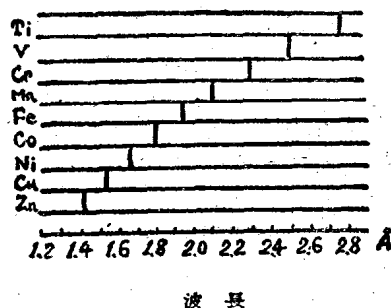


图2-2 由元素钛到锌的X射线波长

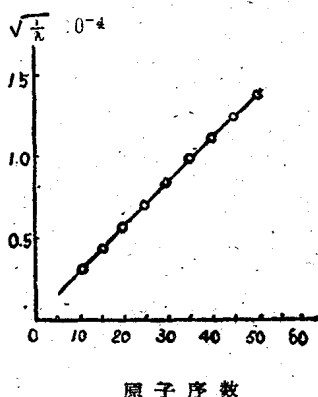


图2-3 X射线波长与原子序数的关系

因此,由于摩斯莱的工作,原子序数便另有它一定的物理意义,它不仅表示元素在周期系中所占位置的号数,而且也代表着原子核的正电荷数目。如果知道了原子序数,那么就可以同时知道核电荷及核外的电子数了。

关于原子核的结构,苏联物理学家依凡宁柯(Д.И.Иваненко)于1932年发表了关于原子核组成的质子、中子理论。他认为原子核仅由质子和中子所组成。这个理论已被大量实验所证实,并且获得了科学家的普遍公认。质子和中子是组成原子核的粒子,在原子核中紧密地结合在一起,所以统称为“核子”。由于质子带正电荷(和一个电子所带电量相等,均为一个单位电量,但符号相反),而中子不带电性,因此原子核恒带正电。

由于电子的质量很小,可以略而不计,因此质子与中子质量的和,既是原子核的质量,也可认为是原子的质量。因此

$$\text{中子数} + \text{质子数} = \text{原子量}$$

$$\text{中子数} = \text{原子量} - \text{质子数}。$$

所以从一个元素的原子序数及原子量就能推算出原子核中的质子数、中子数及核外电子数。例如氟的原子序数是9,原子量是19,那末在氟的原子核中就有9个质子,10个中子;核外有9个电子。整个关系可用符号表示如下:



右上角数字表明元素的原子量,左下角数字表明元素的原子序数,也就是核中的质子数或核外的电子数。

四、波尔学說的概念

盧瑟福提出的帶核原子模型看来似乎解决了原子的結構問題，但在这个模型中却隐藏着深刻的矛盾。根据盧瑟福的假說，电子都圍繞着原子核高速轉动，电子与原子核間的吸引力是为旋轉着电子的离心力所平衡着，因而在力学上說来这样的体系將是穩定的。但事实上，經典电动力学理論指出，繞核电子的高速轉动与振盪中电子的变速运动的情况极相类似，均不断地以电磁波的形式輻射能量。由此得到两种結果：（1）由于不断地輻射能量，核与电子間所存在着的离心力和向心力間的平衡必將破坏。为了滿足平衡状态，电子將不断地向原子核靠近，最后电子势必落到核上，导致原子的毀灭。（2）由于电子不断地向核靠近，电子旋轉的速度將連續地改变，原子將不断地輻射出頻率越来越大的电磁波，因而表現在光譜現象上，形成的光譜應該是連續性的，而非綫条性的。也就是說，原子光譜中應該包含着与一切可能的波長相应的譜綫。但是这样的推理是与事实及实验結果相違背的；原子既未毀灭，原子光譜也不是連續光譜。例如从实验知道氢原子光譜不是連續光譜，而是具有綫条的光譜，所以盧瑟福的假說无法解释元素光譜綫条排列的規律性和綫条光譜产生的原因。

当气体或蒸气被灼热时，能产生不同波長的光綫，用分光仪加以分析时，发现它們发射出来的光只含有某些固定不变的光譜綫，因此所得到的不是有色的連續光譜，而是被暗区間隔开来的一系列孤立的顏色綫条，称綫状光譜。經深入研究，知道这些綫条的数目、顏色和排列的情形与灼热的气体或蒸气的性質有关。大多数元素原子的光譜都很复杂，包含的譜綫很多，例如鉄原子光譜的譜綫約有5,000条，但有些元素原子的綫状光譜比較簡單，如鉀原子的可見光譜是由三根綫条（兩条紅色，一条紫色）組成，氢原子可見光譜有四条明显的譜綫。

图2—4和表2—1是氢原子的可見光譜和这些譜綫的波長 $\text{\AA}$ 数。表中所列譜綫波長的計算值，是根据波尔学說推算而得。

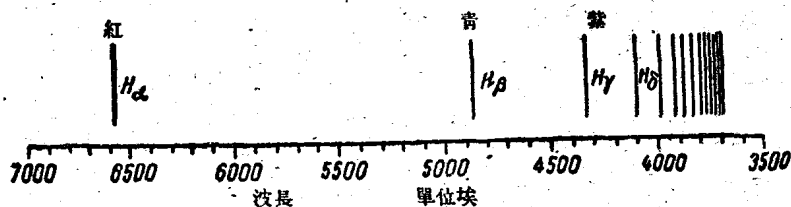


图2—4 氢原子的可見光譜

表2—1 氢原子可見光譜的波長

譜	綫	H α (紅)	H β (青)	H γ (紫)	H δ (紫)
波長 (Å)	实验值	6562.79	4861.33	4340.47	4101.74
	計算值	6562.80	4861.38	4340.51	4101.78

为了解决这些矛盾，丹麦物理学家波尔(Bohr)在1913年发表了他的原子結構理論，使盧瑟福的帶核原子模型得到进一步的发展。

波尔在他的理論中应用了德国物理学家普朗克(Planck)的輻射量子論的概念。根据量子論，輻射能的放出或吸收并不是連續的，而是以單个的、一定分量的能的量子放射出去或吸收进来。換句話說，輻射物体中能量的改变是跳跃式的，是一个量子接着一个量子的。量子是輻射能的最小單位，輻射物体只能吸收或放出整数个量子。輻射能的量子又称为光子。

輻射能量子的大小和輻射能的頻率有关，若用 ϵ 来表示能量子的能量，用 ν 表示輻射能

的頻率，則：

$$\epsilon = h\nu$$

式中 h 为常数，称为普朗克常数，等于 6.62×10^{-27} 尔格·秒。从式中可見頻率越大，波長越短，則放射出来的能量子的数值就越大。例如，紫外綫比紅外綫含有較高的能量，所以紫外綫对化学作用能引起强烈的影响。

波尔把量子的概念应用到原子結構的研究上去，并提出了几个基本假設，作为他的原子結構理論的基础。这些假設虽然都不能用任何方法直接加以証明，但是由它引伸出来的結論和許多实验事实相符合，所以这理論有其真实的一面。波尔的假設可归納如下：

1. 在原子中，电子并非沿着任意的軌道繞核旋轉，而只能沿着具有一定半徑的軌道旋轉，这些軌道称为稳定軌道。

电子在任何一个稳定軌道上旋轉时，是具有一定的能量的。电子在这些稳定軌道旋轉时，完全不辐射出能量，这时电子是处在一种“稳定”状态（正常状态或基态）中。

2. 电子在离核愈远的軌道上时，原子所含的能量越大。原子在正常或稳定状态时，各电子都位于离核最近的軌道上，这时原子所含的能量最低。

当原子从外面获得能量时（例如灼热、放电或辐射能等），电子就可以跳到一条离核較远的軌道上去，这时原子所含的能量也就增大，原子就称为处在“激发”的状态。激发状态的原子要迅速地回复到正常状态（实验指出极大多数激发了的电子的平均寿命，要用 10^{-8} 秒这样的数量级来衡量）。如果“激发”过甚，則电子可能被完全抛出原子的范围，而使原子变成离子。

3. 当被“激发”了的原子恢复到正常状态时，即电子从离核較远的軌道（較高的能级）跳回离核較近的軌道（較低的能级）时，原子才放出能量，所放出的能量轉变成一个辐射能量子，以电磁波的形式射出。它的頻率决定于下式：

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

式中 E_2 表示电子在离核較远的軌道时原子所具的能量， E_1 表示电子在离核較近的軌道时原子所具的能量， ν 为所吸收或放出的电磁波的頻率。

如果电子跳动前后所在的两个軌道的距离愈大，則放出的能量愈多，产生的电磁波的頻率愈高。一般說来，电子在原子的最外几层軌道上跳动时，則辐射或吸收可見光綫以及和可見光的波長相近的紫外綫。若电子在原子序数較大的原子的內电子层上跳动时，則发生了紫外綫及X射綫。

波尔学說不仅使电子軌道具体化，并且能初步解釋氫光谱現象。根据他的理論可以算出氫原子中电子在不同能级的軌道里跳动后所产生的辐射頻率，这些結果出色地与氫光谱的实验数值相符合（表 2—1），因而在一定程度上也反映出波尔理論的正确性。下面是波尔对氫原子的电子軌道和能级所作的几点推断。

氫原子是最簡單的原子。在氫原子中只有一个电子圍繞着原子核旋轉。波尔根据上述假設，計算出氫原子的核外电子可能循行的各个軌道的半徑，并且求得各个軌道的半徑（ $r_1, r_2, r_3, \dots$ ）的比，等于 $1, 2, 3, \dots, n$ 等整数的平方的比例。

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$$

$n=1$ 时，就是电子在离核最近的軌道。对氫原子來說，在正常状态时（ $n=1$ ），它的电子和核間的平均距离为 $0.53 \text{ \AA}$ （ 0.53×10^{-8} 厘米），也就是說，氫原子沒有从外界获得能量