

9574

药用物理化学

(药品制造技术理论)

金松寿 著

科学技术出版社

藥用物理化学

(藥品制造技術理論)

金松壽著

科学技術出版社

內 容 提 要

本書係根據“物理化学”的理論，聯繫了製造及分析化学藥品的實際技術，成為一本理論與實踐互相結合的藥用物理化学。

全書共分十六章，用深入淺出的敘述方法解釋理論，使讀者易於掌握。書中吸取了很多蘇聯先進經驗，並有不少工廠中常用的電化学及膠体化学方面的示范技術。

本書可供研究藥物化学及化工製造的技術人員作為參考之用，各大学化工系學生亦可以此書作為物理化学的參考用書。

藥 用 物 理 化 学

(藥品製造技術理論)

著 者 金 松 壽

*

科学技術出版社出版

(上海建國西路336弄1号)

上海市書刊出版業營業許可証出079号

中科藝文聯合印刷厂印刷 新華書店上海發行所總經售

*

統一書号：13119·6

(原中科版印2,500冊)

开本787×1092 1/18·印張23 4/9·字數420,000

1956年3月新1版

1957年4月第2次印刷·印數1,521—3,220

定價：(10)3.00元

前 言

化學藥品的製造和鑑定技術，常需應用物理化學的原理作為研究準繩，因而製藥技師及從事藥品製造的化工技術人員必須能靈活運用物理化學的知識，以便解決實際問題。但一般物理化學書籍中每注重理論的探討，實際技術問題的聯系，反甚缺少。於是使讀者常有理論深奧，茫然不知如何應用之感。著者有見於此，爰不揣鄙陋，將平日個人累積所得之經驗，編著藥用物理化學一書。

本書的主要目標雖欲提供及說明有關藥品製造和鑑定方面的理論與技術，但為保持理論具有完整系統起見，編寫時仍大致採用物理化學書籍的綱目。同時盡量吸取了蘇聯的先進經驗，先從原子結構、分子結構及化學鍵作為基礎，來解釋並判斷物質的性質及變化。一方面研究單純物質（在固態、氣態、液態等不同狀態），溶液、膠體溶液等的物理性質及變化；另一方面研究化學變化的可能性及變化速率。

凡有機及無機化學中，各類主要反應的進行程度及速率判斷，在實際應用時非常重要，但在一般物化書中，僅於化學平衡及反應動力學二章中略予指示研究的原則，並無實用的方法，這是很感缺憾的事。因此著者特別搜集了許多可靠而實用的材料和數據，在本書中儘量充實這二章內容，雖還不夠全面，但這二章已成為本書的重點之一。

熱力學為研究物理化學的重要工具，在物理化學書中有許多地方都應用熱力學的理論。根據教學經驗，讀者對於熱力學原理，每感到最難理解與掌握，因此針對這點，本書中儘量將熱力學原理集中討論；並用深入淺出的方法，使讀者極易瞭解；並供讀者通過集中的多次運用示例，便能掌握這些熱力學理論。

平常的物理化學書中關於電化學一章，讀者亦每感覺難以掌握，本書還盡量加以說明，並重點指出如何應用電化學原理解決實際電化學問題的方法。

本書希望能對藥學、化工、化學的技術人員有一些益處。編著時注重實際應用，避免深奧理論，使稍具數學與物理基礎的讀者，亦能自學而瞭解物理化學。著者雖抱着這樣的願望，但終限於個人學識能力的不足，漏誤之處難免很多。尚祈國內專家多予指正為感。

目 錄

緒論.....	1
1 研究物理化學的對象及內容.....	1
2 物理化學的發展與各部門科學間的關係.....	2
3 物理化學對於藥科的應用.....	3
4 物理化學的研究方法.....	4
第一章 原子結構.....	5
5 原子分子學說.....	5
6 原子模型.....	6
路德福原子天體模型	
波耳原子模型	
電離勢及電子結合能	
7 原子結構與化學性質.....	9
8 關於電子在原子中的運動.....	14
第二章 分子結構及化學鍵.....	16
9 分子結構理論與它的應用.....	16
類似結構物質顯示類似的性質	
量變到質變的原則	
不同藥物對生物的影響	
10 元素的負電性.....	18
11 離子鍵.....	20
離子鍵的特點	
離子半徑	
離子變形	
12 共價鍵.....	23
電子對	
共價鍵的主要機構	
鍵能	
鍵的極性與極性共價鍵	
共價鍵的有向性與鍵角(分子及離子的形狀)	
原子半徑	
13 金屬鍵.....	32
14 氫鍵.....	33
15 分子間的力.....	36
范德華引力與分子間距離之關係	
極性分子	
分子間引力的來源(定向作用、誘導作用、分散作用)	
第三章 分子結構與物性.....	39
16 緒論.....	39
17 折射率與極化.....	39
電子極化、原子極化、定向極化	
分子的極化度	
克分子折光度	
18 極化與偶極矩.....	42
誘導極化與 Mosotti-Clausius	
方程式	
介電常數與克分子極化	
恆定偶極矩	
19 旋光度.....	46
旋光度在藥學上的應用	
比旋光度	
偏光計	

旋光與物質構造

20 光譜.....50

原子光譜

分子光譜

21 光之吸收與顏色.....54

光線吸收與濃度關係

光之吸收與分子結構

光的吸收與顏色

磷光及螢光

第四章 固體.....62

22 晶體與無定形物質.....62

23 晶體的外形.....63

對稱要素

晶系與晶軸

面角不變定律

合理指數定律

決定晶形對稱性的規則

類質同晶規則

多晶現象

24 晶體性質的向量性.....66

25 晶體的內部結構.....67

最緊密排列原理

配位數

鍵的方向性之影響

26 晶架的維繫力及晶體分類.....70

分子晶體

離子晶體

共價鍵晶體

金屬

27 晶體之性質.....74

熔點與熔化熱

晶體的比熱

密度與比重

熱膨脹

機械性質

28 結晶技術.....78

晶體的生長

物質之結晶習性與各種影響結晶

的要素

晶體的大小與完整性的控制

晶體產品純度之控制

第五章 氣體.....83

29 理想氣體狀態方程式.....83

30 理想氣體方程式之應用.....85

——各種氣體技術方面的例子

31 氣體分子運動學說.....90

32 真實氣體.....92

33 范德華方程式.....93

34 分子的碰撞數和平均自由路程.....96

35 氣體之黏度.....97

36 氣體之逸散及擴散(氣體比重之快速
分析).....99

37 馬克斯威爾-玻茨曼分配定律.....100

38 氣體之液化.....101

39 對應狀態定律.....103

40 氣體在高壓下的性質.....104

41 真空的產生(真空技術).....104

第六章 液體.....107

42 液態.....107

43 內壓.....107

44 液體的密度(克分子容積,熱膨脹係
數).....108

45 液體之表面張力與表面能.....110

潤濕力,泡沫之形成

表面張力之大小

溫度對表面張力的影響

46 液體之黏度.....114

黏度的大小



溫度對黏度之影響	
黏度之測定	
47 蒸汽壓力	119
蒸汽壓力之測定法(沸點之測定法)	
溫度對蒸汽壓之影響	

不同液體沸點之比較	
沸點與臨界溫度之關係	
48 蒸發熱	123
特魯頓規則	
溫度對蒸發熱之影響	

第七章 溶液..... 126

49 緒言	126
50 理想溶液	126
51 溶液之黏度	129
52 溶液之表面張力	129
53 溶液的若干光學性質	130
54 蒸氣壓力	132
理想溶液	
有正偏差的溶液	
有負偏差的溶液	
55 溶液之沸點	136
最低沸點與最高沸點	
56 蒸氣的組成	139

柯諾華洛夫第一第二定律	
57 蒸餾	140
58 不互溶之液體的沸點	145
水汽蒸餾法	
59 凝固點與熔點	146
60 溶液之滲透壓	150
范特荷甫定律	
等滲溶液	
61 電解質溶液之性質	151
弱電解質溶液——阿累尼烏斯電 離學說	
強電解質溶液-離子強度	

第八章 溶解度..... 156

62 緒言(溶解度規則)	156
63 氣體在液體內之溶解度	157
亨利定律	
理想溶解度	
溫度對氣體溶解度之影響	
氣體溶解度之表示方法	
64 液體在液體中之溶解度	162
完全互溶與部分溶解	
溫度的影響	
其他物質之影響	

65 非電解質固體在液體內之溶解度	166
理想溶解度	
66 電解質固體在液體中的溶解度	169
影響電解質在水中溶解度之因素	
67 溫度與無機鹽類之溶解度關係(金 氏規律)	171
68 一種溶質在二種不互溶的溶劑中之 分配	174
69 固體在固體中之溶解度	177

第九章 熱力學(一)..... 180

70 緒論	180
71 能與功作	181
72 熱力學第一定律	183
73 熱力學第一定律的應用	184
74 反應熱(等壓等容反應熱)	184
75 蓋斯定律	187

76 生成熱	188
77 燃燒熱	188
78 溫度對反應熱之影響	189
79 熱力學第一定律在物理過程上的應 用	190

第十章 熱力學(二)..... 195

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 80 可逆過程與不可逆過程..... 195 | 87 化學過程與化學位..... 212 |
| 81 熱力學第二定律..... 197 | 88 逸度及活度..... 214 |
| 82 熵..... 198 | 氣體之逸度係數 |
| 83 功與自由能..... 203 | 強電解質稀溶液中之活度係數 |
| 84 熱力學性質對於物性關係推求上之
應用..... 205 | (第拜-尤格爾之電離學說之極限定律) |
| 85 熱量轉變為功..... 209 | 89 相律..... 216 |
| 86 吉布斯-蓋姆荷茨方程式..... 211 | 90 熱力學第二定律之統計性..... 219 |

第十一章 化學平衡..... 222

- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 91 化學平衡定律與平衡常數..... 222 | 硝化作用 |
| 92 平衡常數與標準自由能..... 224 | 磺化作用 |
| 93 溫度對平衡常數的影響..... 228 | 酯化作用及水解 |
| 94 從反應熱與熵值計算平衡常數..... 230 | 氧化還原反應 |
| 95 熱定理與熵值的估計..... 232 | 分子重排作用 |
| 96 各類反應的趨勢..... 239 | 97 多相反應中的化學平衡..... 250 |
| 加合反應 | 98 電離平衡..... 254 |
| 縮合反應 | 99 酸的強弱..... 258 |
| 聚合反應 | 100 化學平衡的計算方法..... 265 |
| 代替鹵化作用 | |

第十二章 電化學..... 267

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| 101 緒言..... 267 | 107 溫度對導電度之影響..... 281 |
| 102 電量與物質所起化學變化的質量間
之關係..... 269 | 108 混合電解質之導電度..... 281 |
| 法拉第定律 | 109 導電度之測定及應用..... 282 |
| 電流效率 | 電池常數之測定 |
| 電量計 | 導電度滴定法 |
| (一)導電度 | 溶解度之測定 |
| 103 導電度及電阻..... 270 | 電阻測定手續 |
| 104 導電體及導電的作用..... 272 | 110 傳遞度..... 284 |
| 105 電極對導電度之影響——比導電度 272 | 傳遞值對電解時的影響及測定 |
| 電池常數 | (二)電動勢 |
| 106 溶液濃度對導電度之影響與當量導
電度..... 275 | 111 電極電池之電位..... 287 |
| 離子移動度及影響它的因素 | 112 電池之原理..... 287 |
| 離子移動度之絕對值 | 113 電極之電位..... 289 |
| 電流密度 | 114 各種電極之標準電位..... 290 |
| | 115 溶液濃度對電極電位之影響..... 291 |
| | pH 值之測定(氫電極、Quinhy- |

drone 電極、金屬氧化物電極、 玻璃電極)	
溶度積之測定	
電位法測定	
116 電極電位及電池電動勢之測定.....	298
與參考電極之連接法	
電位之測定方法	
117 電池構造對電動勢之影響.....	301
液體連接點電位	
濃度電池	
電極之可逆性	
溫度的影響	

標準電池及鉛蓄電池之設計	
118 電化學反應的種類及應用.....	305
119 理論分解電壓.....	306
理論分解電壓之計算	
電壓效率及電能效率	
120 分解電壓及過電壓.....	308
121 影響過電壓的因素.....	309
電極材料(氫過電壓、氧過電壓等)	
電流密度	
溫度	
其他因素	

第十三章 膠體化學(一)..... 313

122 膠體溶液.....	313
123 膠體溶液之分類.....	314
124 膠體的光學性質.....	316
丁鐸爾效應	
超顯微鏡	
質粒的形狀、大小與數目	
125 質粒的布郎氏運動.....	319
126 膠體溶液之滲透壓.....	320
127 粘度.....	321
128 膠體溶液之電學性質.....	322
電雙層結構	
膠質粒子上電荷的來源及符號	

等電位點	
電泳	
129 膠體溶液之穩定性.....	327
Zeta 電位	
水化或溶劑化	
保護膠體	
膠體的濃度與穩定性之關係	
130 膠液的活潑性.....	336
131 膠體之製備.....	337
132 膠體之提純.....	341
133 凍膠和凝膠.....	343

第十四章 膠體化學(二)..... 345

134 吸附作用與表面現象.....	345
135 吸附作用的種類.....	346
136 吸附與物質的本性.....	347
物理吸附	
化學吸附	
各種應用(色層分離法, 吸附指示劑)	
137 界面上分子的定向排列.....	351

138 溫度對吸附的影響.....	352
139 濃度或氣體壓力對吸附的影響.....	353
Freundlich 方程式	
Langmuir 方程式	
140 溶劑對吸附的影響.....	356
吉布司方程式	

第十五章 反應動力學..... 359

141 緒言.....	359
(一)單相反應速率	

142 反應物的濃度與反應速率的關係..	360
質量作用定律	

143 反應級數.....	362
144 溫度對化學反應速率的影響.....	366
145 反應速率與物質的本性.....	369
空間因素的影響	
活化能與分子構造間的關係	
(包括各類有機反應速率之經驗規則)	
146 溶劑對反應速率的影響.....	377
147 催化劑對反應速率的影響.....	380

148 連鎖反應.....	383
(二)多相反應動力學	
149 多相反應的各種情形.....	384
150 溫度差對反應速率的影響.....	386
151 濃度差對反應速率的影響.....	387
152 攪拌及相位移動的影響.....	389
153 多相催化作用.....	390

第十六章 原子核化學..... 393

154 天然放射現象.....	393
155 鈾系、錒系及釷系之自然蛻變	394
156 核反應的種類.....	395

157 原子核與原子能.....	399
158 核反應的特點.....	403
159 核反應的應用.....	405

附 錄 一 國際原子量表(1952年)..... 407

附 錄 二 輕元素的原子內各種電子的結合能(電子—伏特)..... 408

附 錄 三 某些物質在標準條件下的基本的熱力學性質..... 409

附 錄 四 某些有機化合物在標準條件下的基本的熱力學性質..... 410

緒 論

1. 研究物理化學的對象及內容

研究物理化學的主要對象可以分爲三部份：(甲)研究物質的物理性質與物質結構的關係，不僅要研究單純物質的性質與結構，還要研究溶液及混合物的性質、組成及構造。雖然歷代的科學家都一貫地在研究及尋覓各種物性與結構間的關係，但在不久以前我們對於這些還理解得不夠清楚，我們對於多數物質的性質，均須憑藉經驗與記憶。近年來由於物理及化學方面豐富經驗的累積，實驗技術的進展，對於物質內部的結構逐漸明瞭，在各個領域中已有若干可靠的理論，已能將許多經驗綜合起來，並且在實踐中獲得證實。我們現在已能對許多物性可以從物質構造方面去理解，使我們更能很好的去利用物質。(乙)研究物質的化學變化及條件對化學變化的影響。研究各種化學變化的可能性及化學平衡，各種化學反應進行的程度如何，它們與物質的結構與性質有何關係，對於化學平衡最有利的條件應該是怎樣，能否從物質的結構及一些基本的物性來預測化學變化的可能性均爲研究的對象。(丙)研究各種化學反應的機構及反應速率。因爲我們不僅要知某種化學反應能否進行及可以進行的程度，我們還需知道各種反應進行的速率及機構，及牠們與物質構造的關係。研究並決定反應速率的條件，如何能使反應在我們所需要的速率下進行等等問題。這些主要的研究對象正如世界上第一個講授物理化學課程的俄國科學家羅蒙諾索夫在1741對化學所下的定義一樣：即“認爲化學是研究物質性質與變化的科學”物理化學即是“根據物理學上的原理與實驗，來說明在複雜物體中經化學處理所發生的化學變化”。

物理化學的內容常包含若干基本的部份：物質結構與物性、包括原子及分子結構的學說，化學鍵的本性，有關於分子內部結構及若干用來測知分子內部結構的性質，純物質聚集狀態的理論（氣體、固體、液體）及物質在氣態、固態與液態中的結構與特性。我們研究的次序亦常是這樣。

溶液理論：研究二種及二種以上純物所構成的溶液性質與牠們的內部結構及成份濃度的關係，和溶解度等問題。

化學熱力學：包括熱化學。研究各種反應的熱效應以及物質內部能量的改

變與各種物理變化及化學變化可能性的問題。研究二個熱力學的基本定律和物質的熱力學性質。並且研究這些定律及熱力學方法在各部門的應用。

化學平衡：研究各種化學反應的可能性與平衡常數，影響化學平衡的條件，平衡常數與物質本性等關係。

電化學：研究溶液的導電度、電能與化學變化的關係，如何應用電能產生化學反應，如何使化學反應發生電能，電化學原則在生產過程中怎樣去正確應用，怎樣去掌握電化學方面的技術。

膠體溶液與表面現象的研究：包括這些混合物系統的性質，界面間的若干特性，如何破壞或製造膠體系統以及對於膠體系統的研究方法及在各部門之應用等等的研究。

化學動力學：研究在單相系統及多相系統中化學反應的速率，反應速率與外界條件的關係，物質結構對反應速率的影響，接觸作用的機構等。

核化學：研究原子核反應的特性與種類，原子能的利用等問題。

在物理化學各部門的理論研究上常用到統計學方法，如分子運動學說、量子力學及熱力學等主要的三種方法。本書中除熱力學另立一章討論外，量子力學的基本原理的概念及應用，在原子分子結構學說，分子結構與物性數章中略加介紹。分子運動學說的應用亦分散於本書各章中，不另專章討論。

2. 物理化學的發展與各部門科學間的關係

物理化學的發展奠基在可靠的唯物的原子分子結構學說上。羅蒙諾索夫、道爾頓、布特列羅夫等等對於這些理論開始的形成與啓蒙有着很大的貢獻。物理化學不僅將有機化學、分析化學與無機化學方面隨發展而累積起來的無數經驗，綜合成較完善的理論而再將這些理論應用到化學各部門裏去，促進它們的再發展。牠並且隨時用物理學上所獲得的概念、規律、理論及實驗方法來研究物質的構造及化學現象，使我們對於這些現象能有充份的理解。所以物理化學的今日發展，實與物理學的發展不能分開。物理學上的光學及電磁學常為研究物理化學的重要工具，多數物理化學的分析均是利用光學及電磁學的性質或設計。統計力學、熱力學及量子力學等方法在物理化學及物理學上為共同應用的方法。

我們欲將自然界的現象及規律和綜合經驗所得到的理論，要定量的及正確地表達出來，足供我們利用，常需借用適當的符號及數學的公式及數式的推導。

因此物理化學亦正如物理學一樣，常常需對數學有合理的應用。

由上面所說可知物理化學的發展與化學、物理及數學各部門的發展不能分開，我們在學習這門課程時，亦常需應用各種化學、物理學及數學的知識。我們現在又知道物理化學的發展亦不能與唯物辯證的哲學分離。因為不僅物理化學一門科學，便是全部科學必須建築在正確的唯物辯證的哲學上方能發展，這由於我們若離開唯物辯證的正確認識方法與思維，我們便不可能認識自然現象及社會現象的真實性與正確的規律。物理化學的發展史上便證明這一點：凡遇唯心論盤據或侵襲物理化學的一段時期，物理化學的發展便行停滯不前，凡正確的唯物觀點將唯心論思想清除出去而代替它時，物理化學又飛速發展。富於正確唯物思想的俄國化學家們對於物理化學這門科學的發展所起的重大作用並非是無因的，自十月社會主義革命之後，更保證了各門科學的無限的發展。蘇聯科學家們對物化方面的貢獻，詳見於 B. 基列耶夫所著物理化學一書中。我國科學家們對於物理化學方面的貢獻亦是不少的，以後當有文獻專加介紹，茲不多贅。

3. 物理化學對於藥科的應用

物理化學內將在無機、有機、分析化學中所見的理论加以綜合的討論與研究，可以加深這些理論的了解，使知道這些理論的實驗證據、推導方法及正確度的範圍。庶能正確無誤的加以應用。並且使能知道各種物性間的關係，各門化學間的關連，可使學習者有融會貫通之益處。

對於製藥的技術上，如有機藥品製備、無機藥品製備、藥劑學與調劑學、藥學化學工程上的所遇到許多技術問題常與物理化學的原理有關。欲對於這些技術能深切的理解及能靈活運用，需有物理化學的基礎。尤其在解決實際的技術困難或研究工作時，常需物理化學之正確理論作指導的準繩，再與實驗配合進行方不致暗中摸索，徒勞無功。

在實驗技術方面，物理化學之儀器應用尤廣，例如藥物鑑定內、毒物分析內無不包含物理化學分析法。即使藥典上對於若干藥物之分析，不直接應用物化分析法，但亦隨時需能應用物化原理加以考慮，方能使實驗結果無誤。

此外，近代生物化學現象及藥理現象上亦常應用物理化學的研究方法，且在若干部份，亦可近似地用物理化學的原理去理解牠們。在這方面的研究尙正方興未艾。由於上述種種原因，近年藥科學生均需修讀物理化學一課。

4. 物理化學的研究方法

物理化學一名理論化學，但切勿誤會理論化學純係理論，更勿誤會理論純係由思維推導得到，切不要以為學了理論化學後對於一切化學變化、物質性質，均可憑理論一一推測得到，這樣便會使理論化學成為一個唯心的法寶。實際上，為怕引起這種誤會，現在通稱理論化學為物理化學。物理化學研究自然現象內在本質、外界條件間的關係時，一部份是根據實驗或經驗，一部份是根據推論與概括，隨着實驗數據的累積，做出了新的概括與推論，再將形成的概念與理論，在實驗與實踐中去求得證實。在無數次的實踐中獲得證明的理論方為在某範圍內的可靠的理論。這正如毛澤東同志在他的實踐論中最後一節所說“通過實踐而發現真理，又通過實踐而證實真理與發展真理”。若在學習物理化學的過程中，只記牢一些空洞的理論與公式而不注意此理論的實驗根據、應用範圍與方法則不僅不能應用到實際問題上去；若將僅在局部範圍內證實的理論隨便憑想像或數學加以推廣應用，有時常會引致荒謬錯誤的結果。但無疑物理化學的理論還是最重要的部份，因為這是無數實踐經驗的綜合，離開這一點，我們還能從物理化學得到什麼好處呢？斯大林同志說得好：“離開實踐的理論是空洞的理論，離開理論的實踐是盲目的實踐”。

為着能正確地、定量地將一種性質（並且往往可以測定的）或概念表達出來，為着能正確的表示出它們間的關係，在物理化學中常引用很多的符號、與數式。各種專門名詞的概念都有牠的一定含義，不可任意解釋或含糊其意義而不了解。在不同章節中、同一符號可能代表不同的意義，學習時切勿粗心弄錯，張冠李戴常會增加學習上的困難。學習時若再能注意公式來源（推導方法），各規律與定律的應用範圍，不要亂套公式，注意各種物性關係間的理論連繫，學習起來便可事半功倍。

分子運動學說，熱力學及量子力學為研究物理化學理論部份的重要工具，不可不加以重視。

第一章

原子結構

5. 原子分子學說

古希臘哲學家列符基普⁽¹⁾、德謨克里特⁽²⁾等在紀元前五世紀已從哲學的推理獲得原子的概念，即認為物質由不可再分的微粒質點所構成，不過這種概念不是建築在實驗數據上的。在實際的研究基礎上，偉大的俄國科學家，羅蒙諾索夫⁽³⁾(1711—1765)確是提出化學原子(即具有一定化學性質的質點)存在觀念的第一人，這樣代替了以前的純粹機械原子(最小的質點，為物質分割的極限)的觀念。他第一個介紹了原子和分子間的區別，把任一物質的分子看成和全部該物質具有相同組成的最小質點。他認為一定的物質，其分子都是相同的，都是由同數目一定的原子，以同樣的方式彼此結合而成。這個原子分子的學說在以後的科學發展中完全獲得證明。

在十八世紀末與十九世紀初，化學家們分析各種化合物之成份，發現了定比定律、倍比定律及互比定律，因而確定了化學當量的概念。又藉氣體反應容量定律、比熱、氣體密度及其他物性的研究，從而測定了各種元素的相對原子量及許多物質的分子量。這些貢獻使我們能用原子組成和化學式從量的方面來表示物質的組成。這樣使我們不僅明瞭自然界中物質的組成與性質，並且有根據來創製它們。例如自植物中分離出來的抗壞血酸⁽⁴⁾，用化學分析結果為含碳 41%，氫 4.5%，氧 54.5%。藉碳、氫、氧的原子量，我們便可推算抗壞血酸的碳、氫、氧三種原子的比例數為 3.4(41 ÷ 12)，4.5(即 4.5 ÷ 1) 及 3.4(54.5 ÷ 16)。它們的簡單比例數即為 3:4:3。因此抗壞血酸的化學式可用 $(C_3H_4O_3)_x$ 表示之。化學家又從抗壞血酸溶液冰點降低的數據，獲知它的分子量為 176。那末； $(C_3H_4O_3)_x$ 應該等於 176，即 x 等於 2。這樣我們便正確得知抗壞血酸的分子式為 $(C_3H_4O_3)_2$ 。進而研究其中各原子的結合與性能後，藥物化學家們已經能完全人工製造它了。由此可知這個建築在唯物基礎上的原子分子學說的可信與價值。此外，氣體分

(1) Leucippus (2) Democritus (3) Ломоносов (4) l-ascorbic acid

子運動學說的發展及這些學說在化學和物理各領域中的顯著成就，實際上於上世紀的末年已獲得一致的承認。

現在不僅知道物質的相對原子量及分子量並且已能知道它們的絕對數值。因為我們知道任何物質一克分子量裏都含有同數目的分子，這個數目也等於任何元素一克原子量中的原子數目。這個數目是化學和物理的基本常數之一，可以用各種彼此無關的方法很精確地測定得到。此常數稱為亞佛加德羅常數，通常用 N_0 表示牠。其最可靠的值是 $N_0 = 6.0235 \times 10^{23}$ 。利用這個常數可以很容易的算出任一物質的平均分子量，或任一元素的平均原子量。

由於化學發展和新現象如陰極射線、放射現象、同位素等等發現的結果，在現在必須放棄原子分子學說的許多最初假說。其中關於原子是元素的基本質點和某元素的原子都是完全相同的各假說都是不正確的。我們曉得牠們可以在某種程度上在質量(同位素)和在若干其他的性質上有差別。對於分子亦是這樣。

電解定律的發現和稀薄氣體中放電現象(陰極射線)的研究引導人們發現了電子並得到下列的結論：原子在事實上並不是一個不可再分的質點，在原子中含有帶負電的電子，亦含有某些帶正電性的質點。由各種實驗可以測知電子的電荷等於 4.8024×10^{-10} 靜電單位(e.s.u.)約為 1.6×10^{-19} 庫倫。在靜止狀態下，其質量為氫原子質量的 $1/1837.5$ 。在二十世紀初期，發現了放射現象(在 17 章中要詳細討論)，研究這些現象的結果，闡明了在原子中不僅存在着更簡單的質點，並且某些元素的原子還能自動地變成其他元素的原子。從此以後，原子結構的複雜性才被確定。關於原子是不可分的質點之假說才被認為是錯誤的。

6. 原子模型

既所有元素的原子都含有電子及帶正電性的質點，它們的數目與排列情形是怎樣呢？放射性元素所放射的 α -質點(帶正電的粒子)可為我們研究的有力工具。由於精確地研究 α 質點在各種物質和環境中通過的情形而得到下列的結論：幾乎原子所有的質量都集中在原子的中央，稱為原子核是帶正電荷的，牠所佔的容積僅為原子本身所佔容積的很小一部份(約為 10^{-12} 到 10^{-15})。同時以電子的形式表現的負電荷則分佈在原子容積的各部份中。一定元素的各原子的原子核所帶的正電荷數是完全相等的，即等於該元素在週期表中的原子序數。在中性原子中，電子的數目顯然也應等於此數。

帶正電的原子核與負電的電子，為何不被吸引一塊而抵消其電荷？使人很容易想像其中的電子是圍繞着原子核在一些軌道上旋轉的，正如行星圍繞太陽旋轉相似，這便是路德福⁽¹⁾在 1911 年所假設的原子的天體模型。不過依平常電磁學理論，帶電荷的物體圍着一個異性電荷的核心繞轉時，當有電磁波（即能量）連續放出而軌道將漸漸縮小，最後終與核心併合為止。事實上原子內電子的繞轉並不如此。這將怎樣去解釋呢？

波耳原子模型——在黑體受熱輻射現象的研究中，1900 年普朗克⁽²⁾提出了一個大胆的學說所謂量子學說即認為電磁振動的輻射現象是不連續的，無論輻射或吸收的能量都是一個基本能量（即稱為量子）的整數倍數。這種量子的能量與輻射振動的頻率成比例 $\epsilon = h\nu$ 。比例常數 h 稱為基本作用量子或普朗克常數， $h = 6.6237 \times 10^{-27}$ 厄格-秒。這個學說解釋輻射現象與光電現象獲得完全的成功。波耳⁽³⁾第一個引用這種量子概念來解釋原子中電子分佈的情形，並且從量的方面將光譜現象與原子結構連繫起來。他的基本假說為下面二點：

(1) 電子在原子中不能沿着任意的軌道繞轉而只能沿着具有一定半徑的軌道旋轉，這些軌道需符合一定的能量條件（此地不詳討論），在這些軌道上旋轉，原子方在穩定的狀態而不會隨時間而改變。

(2) 電子從一軌道跳到另一軌道上時，才有能量放出或吸入。這種能量的改變 ΔE ，便以電磁振動的形態表現，振動的頻率 ν 是和原子的能量的改變 ΔE 成比例，即符合量子學說的公式

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$$

E_1, E_2 分別表示電子跳動前後原子的能量。顯然的從一個軌道跳入一個半徑較小的軌道，就要放出一定量的能；而要移入半徑較大的軌道，唯有在原子吸取了相當的能量之後才能發生。對於氫原子，這樣計算出來的能量改變與振動頻率與氫光譜中各線的位置完全相符。這種理論的基本假設對於各元素的原子，原則上還是可用的，不過數學處理需要更多的量子條件而變成非常複雜。現在對於複雜原子的構造的知識，主要根據於 (1) 各元素的化學性與週期表，在波耳原子模型的早數年，科塞爾⁽⁴⁾與路易士⁽⁵⁾等即已根據化學性質推測各元素的電子是一層一層的排列着，惰性氣體最外層為 8 個電子。(2) 光譜數據 (3) 各元素原子的電離勢及電子結合能。

(1) Rutherford (2) Planck (3) Bohr (4) Kossel (5) Lewis