

农业专科学校試用教材

化学原理

江苏省农业专科学校
化学原理教材编写组 編

江苏人民出版社

农业专科学校試用教材

化 学 原 理

江苏省农业专科学校

化学原理教材編写組編

江苏人民出版社

农业专科学校试用教材

化学原理

江苏省农业专科学校

化学原理教材编写组编

江苏省书刊出版业营业许可证出〇〇一号

江苏人民出版社出版

南京湖南路十三号

江苏省新华书店发行 苏州印刷厂印刷

开本787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张9 1/2 字数209,000

一九六一年七月第一版

一九六一年七月南京第一次印刷

印数 1—4200

前 言

本書是为农业專科学学校农学、果蔬、植保、畜牧兽医等專業所編写的。把无机化学和物化、膠化的一般基本原理編写在一起,称之为“化学原理”。是江苏省农业專科学学校編写的試教材。在这次出版前,作了必要的修改。

全書除緒論外共有九章,可分为兩大部分:第二章至第六章为无机化学的基本原理,第七章至第十章为物化和膠化的基础知識。

在編写过程中,我們比較着重地講述了溶液的性質、緩冲溶液、电动势、表面現象、膠体和高分子溶液性質等方面,力图为土壤肥料、农化分析、植物生理等課程服务;同时也注意到与中学銜接以及与有机化学、近代物理基础等課程的分工。

此外,本書对許多重要概念作了比較詳細的闡明,尽量避免数学推导,以便学者容易閱讀和接受。

本書是按照90学时編写的。

本書由江苏省农业厅、教育厅組織本省农业專科学学校化学教师在南京农学院党委领导下和土壤农化系化学教研組具体指导下編写的。由于編者的水平有限,难免有不妥和錯誤的地方,希望各方面提意見,以便改进。

江苏省农业專科学学校化学原理教材編写組

一九六一年五月于南京

目 录

第一章 緒 論

- § 1—1 化学研究的对象和方法.....(1)
- § 1—2 化学的重要性及我国的化学和化学工业.....(2)
- § 1—3 化学与农业的关系.....(2)

第二章 物质结构

原子结构

- § 2—1 原子结构的复杂性.....(4)
- § 2—2 原子模型.....(5)
- § 2—3 核电荷.....(6)
- § 2—4 原子核的组成.....(7)
- § 2—5 波尔的原子结构理论.....(8)
- § 2—6 原子内电子的排布.....(9)

分子结构

- § 2—7 化合价和化学键.....(13)
- § 2—8 离子键.....(13)
- § 2—9 共价键和配价键.....(15)
- § 2—10 分子的类型与极化、离子的极化.....(17)

固体结构

- § 2—11 晶体的结构.....(19)
- § 2—12 晶系.....(22)

络合物

- § 2—13 复盐与络盐的区别.....(24)
- § 2—14 络合物的结构.....(25)
- § 2—15 内络合物.....(26)
- § 2—16 络离子的稳定性.....(26)

第三章 化学反应速度和化学平衡

- § 3—1 化学反应速度.....(28)
- § 3—2 影响化学反应速度的因素.....(28)

§ 3—3	催化劑	(32)
§ 3—4	光化反應和鏈鎖反應	(34)
§ 3—5	化學平衡	(35)

第四章 溶液概論

§ 4—1	溶液的一般概念及溶解度	(39)
§ 4—2	溶液的濃度	(40)
§ 4—3	溶液的性質	(44)

第五章 電離學說

§ 5—1	酸、鹼、鹽溶液性質的反常	(50)
§ 5—2	電離學說	(51)
§ 5—3	電離過程	(52)
§ 5—4	電離度	(54)
§ 5—5	電離平衡與電離常數	(55)
§ 5—6	電離平衡的移動	(57)
§ 5—7	強電解質溶液	(59)

第六章 離子平衡

§ 6—1	水的電離和 P^H 值	(61)
§ 6—2	緩沖溶液	(65)
§ 6—3	難溶強電解質的溶度積	(71)
§ 6—4	沉淀的生成與溶解	(73)

第七章 電動勢

§ 7—1	原電池	(75)
§ 7—2	電極電位	(76)
§ 7—3	電極電位與電動勢的計算	(78)
§ 7—4	原電池的電動勢	(82)
§ 7—5	氧化還原電極與電池	(84)
§ 7—6	濃差電池	(87)
§ 7—7	擴散電位	(89)
§ 7—8	各種常用電極	(91)
§ 7—9	P^H 值的電位測定法	(94)

第八章 表面現象和吸附作用

§ 8—1	表面能	(98)
-------	-----	--------

§ 8—2	吸附作用与表面張力的关系	(98)
§ 8—3	溶液濃度与表面張力的关系	(99)
§ 8—4	分子吸附	(101)
§ 8—5	离子吸附	(102)
§ 8—6	潤湿現象	(103)

第九章 胶 体

§ 9—1	物質的膠态与晶态	(105)
§ 9—2	分散体系	(105)
§ 9—3	膠体溶液的制备和淨化	(106)
§ 9—4	膠体溶液的动力学性質	(109)
§ 9—5	膠体溶液的光学性質	(113)
§ 9—6	膠体体系的电学性質和膠体粒子的結構	(114)
§ 9—7	膠体的稳定性及聚沉	(119)

第十章 高分子溶液和乳浊液

§ 10—1	概述	(123)
§ 10—2	高分子化合物的結構	(124)
§ 10—3	高分子溶液的粘度	(125)
§ 10—4	高分子溶液的电学性質	(126)
§ 10—5	电解質对高分子溶液的影响	(127)
§ 10—6	保护作用	(128)
§ 10—7	凝膠	(130)
§ 10—8	乳濁液	(132)

附 录		(135)
-----	--	-------

第一章 緒 論

§ 1-1 化学研究的对象和方法

世界是物質的。“物質是作用于我們感覺器官而引起感覺的東西；物質是在感覺中給予我們的客觀實在”，^① 物質的存在，是不以人們的意識而轉移。物質永遠處於不斷運動中。“運動是物質存在的形式。無論在什麼地方，什麼時候，決沒有，而且不能有沒有運動的物質。……沒有運動的物質和沒有物質的運動同樣是不可思議的”。^②

“自然界存在着許多的運動形式，機械的運動、發聲、發光、發熱、電流、化分、化合等等都是。所有這些物質的運動形式，都是互相依存的，又是本質上互相區別的。每一種物質的運動形式所具有的特殊的本質，為它自己的特殊的矛盾所規定”。^③ “科學研究的區分，就是根據科學對象所具有的特殊的矛盾性。因此，對於某一現象的領域所特有的某一種矛盾的研究，就構成某一門科學的對象”。化學運動牽涉到物質的質的變化，即從原來的物質變為另一種新物質的變化。要了解這樣的變化，就必須研究物質的本性，所以化學是一門研究物質本性及其變化的科學。化學的研究對象包括物質的產源、提取、製備，物質的組成、結構、性質和變化，以及有關現象和規律。現在由於化學的發展，這門科學已分成多種專門性的分支——無機化學、有機化學、物理化學、膠體化學、生物化學、分析化學、製備化學等。這些分支是互相聯繫、互相滲透的、共同組成為現代化學的一個有機整體。

和其他自然科學一樣，化學研究是從觀察事實開始，首先要做大量的試驗，在試驗中精確地觀察和記錄物質發生變化的一切現象以及和外界的聯繫。這是我們認識的第一階段，屬於感性認識。在反復觀察和實驗後，經過分析、歸納、抽出其中內在的聯繫，可能歸納得出定律。為了說明這些定律還必要作出一些假說。這是我們認識的第二階段，即從感性認識提高到理性認識。但是定律和假說是否正確，還有待於進一步在實踐中的考驗。如能與實踐相符合，那麼，定律就能概括新的事實，假說就能成為理論。隨着人類對於認識的深化，科學技術水平的提高，有些理論經得起考驗，有些理論就必須加以修改或甚至拋棄，從而促進新理論的誕生。

在認識自然、了解客觀規律之後，還必須運用這些規律以能動地征服自然，改造自然。這就說科學要為生產服務。因此，我們學習和研究化學，必須結合專業和生產，為祖國的偉大的社會主義建設服務，為加速到達共產主義社會的美好將來而努力。

① 列寧：“唯物主義與經驗批判主義”，人民出版社，1956年，139頁。

② 恩格斯：“反杜林論”人民出版社，1956年，60—61頁。

③ 毛澤東選集，人民出版社，1952年，第一卷，第281頁。

这种正确的学习和研究的方法和态度,在毛主席的“实践论”里已作精辟的总结:“通过实践而发现真理,又通过实践而证实真理和发展真理。从感性认识而能动地发展到理性认识,又从理性认识而能动地指导革命实践,改造主观世界和客观世界。实践、认识、再实践、再认识,这种形式,循环往复以至无穷,而实践和认识之每一循环的内容,都比较地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的全部认识论,这就是辩证唯物论的知行统一观”^①。

§ 1-2 化学的重要性及我国的化学和化学工业

和其他科学一样,化学起源于人类的生产劳动。由于生活上的需要,在取得生活资料过程中,逐渐认识了化学现象,并掌握了一些化学反应。酿酒、制醋、染色、陶器等早在有记载的历史以前就已开始。这就是说,人们在很早的时候就已经利用化学知识为人类服务了。

至于在现代生产中,几乎任何一个部门都不能离开化学。因为自然所供给我们的原料,如水、空气、矿石、木材、煤、石油、食盐、动植物等,其中只有少数是可以直接应用,而大多数必须经过化学处理,才能成为金属、合金、酸、硷、盐类、水泥、肥料、油漆、汽油、药剂等等有用物质,特别是在尖端科学技术中要用到的高能燃料,耐高温、耐低温、高强度、高绝缘、耐腐蚀或者耐辐射的各种特殊性能的合成材料。对于这些,不仅是在制备时需要化学知识,就是在使用时也离不开化学知识。

我国古代对化学虽有过很大的贡献。如造纸、瓷器和火药等都是我国人民首先发明的。但由于长期的处于封建统治之下,生产力没有解放,生产关系没有变革,因而化学也停滞不前。解放后,化学工业在党的正确领导和关怀下,获得迅速发展。

随着我国社会主义建设事业的发展,随着科学技术的日新月异,各工业生产部门对化学需要更广阔了。例如在原子能利用中所需要的铀、钚和重水等,喷气火箭技术中所用耐高温材料和高能燃料等,机械工业所需的新型合金,冶金工业所需的稀有元素,电子工业中所需的半导体材料,以及在国民经济中越来越广泛应用的塑料、合成纤维等,都是化学中急待解决的任务。

在党的社会主义建设总路线的光辉照耀下,在一整套“两条腿走路”的方针指导下,在苏联的无私帮助和其他兄弟国家的支援下,我国的化学事业和其他科学一样,今后会得到更进一步的飞跃发展。

§ 1-3 化学与农业的关系

化学在农业上占有极重要的位置。化学的知识帮助我们探索植物体内各种生理活动的秘密。为农业生产提供各种化学肥料,如硫酸铵、硝酸铵、过磷酸钙、尿素等。使植物不受病虫害的侵袭提供各种农药如硫磺石灰、六六六、DDT、1605、敌百虫、西力生等。促进植物的生长发育提高产量,提供各种生长刺激素如2,4-D,萘乙酸等。尤其在党的“以农业为基

^① “毛泽东选集”人民出版社,第二卷,1954年,第285页。

础、大办农业、大办粮食”的偉大号召下,为加速进行农业技术改造,因此,化学在发展农业生产中是一个不可分割的部分,并将起着巨大的作用。

化学在畜牧业中也起着很大的作用,化学藥剂不仅能提高畜产品的数量,而且还能提高畜产品的質量。根据飼料营养資料,可以確定供应农业牲畜迅速发育和达到最大生产率所必需的基本飼料的定量和成份。除了保障优質的和多种的营养以外,在消灭疾病、害虫和寄生虫以及防止傳染病等方面,都是化学所面临的迫切任务。化学藥剂在食品实验室、肉类檢查所、制革研究室中对于畜产品的質量和无毒性的檢驗,也有着广泛的应用。

此外各种农业科学,如土壤学、肥科学、植物生理学、微生物学、飼料分析、兽医藥物学等都需要化学的基本知識。因此,化学原理是农业科学极重要的基础学科之一。

第二章 物質結構

原子結構

§ 2-1 原子結構的複雜性

十九世紀末叶以前，一般化学家認為原子是最小的，不可再分割的粒子，因此也沒有什麼原子結構的問題。但是到了十九世紀末期，物理学及化学上一系列惊人的发现，打破了原子不可分割的旧观念，而要求我們承認原子本身結構的复杂性，承認在一定条件下原子具有被破坏，同时生成其他原子的可能性。这样就产生了并开始迅速地发展了关于原子結構的学說。下面先介紹該时期的几种重要发现。

一、阴极射線与电子

將正負电极密封于玻管中，抽空管中气体，使成稀薄，并施以高电压，經放电以后，发现从阴极发射出一种看不見的射線，称为阴极射線。此种射線能使裝在阴极管中的小轉輪发生轉动，并且它在磁場或电場中会发生偏轉(如图 2-1 所示)。阴极射線的作用只发生在玻管的内部，可見它不能穿透玻璃。进一步研究阴极射線的性質，知道它是一羣速度很大，帶有負电荷的极小粒子流。这种粒子称为电子，一般用符号 e 表示。电子的質量为 9.09×10^{-28} 克，相当于氫原子質量的 $1/1840$ ；它的电荷为 1.60×10^{-19} 庫侖，或 4.80×10^{-10} 靜电單位。

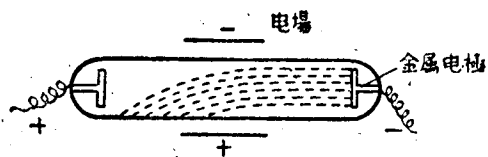


图2-1 阴极射線在电場中的偏折

电子所帶的电荷是能夠存在的最小电荷，称为“單位电荷”。一切帶电体所帶的电荷都是單位电荷的整数倍。

实验証明：無論用何种电极，或管中含有何种气体，都能得到同种的阴极射線。此外，在与放电現象不发生任何关系的情况下，也能产生电子。例如，一切金屬在灼热时都能放出电子；在臘燭和煤气灯的火焰中也有电子存在；某些物質(半导体)在強光照射时也能放出电子。所有这些現象說明：在一切元素的原子中都含有电子，并且电子是原子中最易被移出的部份。

二、倫琴射線的发现

1895年倫琴在研究阴极射線时发现，將阴极射線射到固体上时，將从固体上放出一一种与

阴极射线不同的射线(图 2-2)。这射线后来叫做伦琴射线或 X-射线。它是一种波长极短(10^{-8} — 10^{-4} 厘米)的电磁波,在磁场或电场中不发生偏转,可知它不带任何电荷。X-射线具有强大的穿透能力,它能穿透纸板、木料、一定厚度的金属、肌肉等而使照相底片感光,因此在各方面都有极广泛的应用。

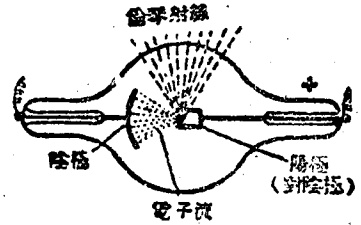


图2-2 伦琴射射线管图解

当 X-射线通过气体时,能使气体电离而变成导体。离子的产生,对于原子中含有电子的事实提供了新的证据。在伦琴射线的作用下,电子从气体的中性原子和分子中被击出,而使这些原子和分子带有正电荷;同时,另一些气体分子和原子与逸出的电子相结合,成为带负电荷的离子。

三、放射性现象

多种元素如铀(U)、镭(Ra)等之化合物具有自发地放射出某种看不见的射线的特性(放射性)。这些射线很象 X-射线,能穿透各种物质而使照相底片感光。在电场或磁场中,射线又能分成三种,称之为 α 、 β 、 γ 射线。其性质如下:

γ -射线以光速前进,在磁场或电场中不受偏转,性质与伦琴射线十分相似,只是波长更短(10^{-12} — 10^{-8} 厘米),因此穿透能力更强,大概能穿透30毫米厚的铁板。

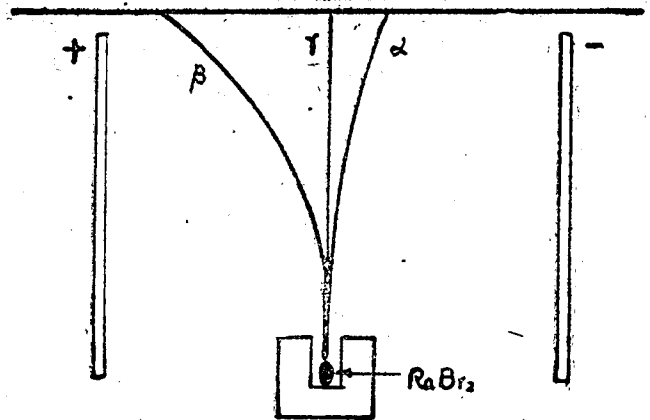


图2-3 α 、 β 、 γ 射线在电场中发生偏折的情况

β -射线与阴极射线相似,它是高速飞行的电子流。二者的区别,是阴极质点最快的速度为 150,000 千米/秒,而某些 β -质点的速度却几乎达到了光速(300,000千米/秒)。因此 β -射线也有较大的穿透能力,能穿过 3 毫米厚的铅板。

α -射线是高速的 α -粒子流,它的速度为光速的 $\frac{1}{10}$,因此穿透能力较小,用 0.1 毫米的铅片就可把它完全挡住。 α -粒子是质量约为 4 个氧单位、带有 2 个正电荷的氦离子(He^{++})。当它获得二个电子后,即成中性的氦原子。

放射性元素的发现,更充分的证明原子并不是不可分割的,其构造是比较复杂的。上述的种种新发现,为我们进一步探索原子内部的结构提供了很好的资料。

§ 2-2 原子模型

各种不同之物质能放出电子的事实指出:电子是一切原子的组成部分。因为电子是带负电荷,而整个原子是中性的,故原子内应含有另一部分带正电荷的组成,其数量必与电子相等。原子内此种带正电荷的组成部分是在 1911 年,当研究 α -质点在气体及其他物质中

的运动时,被路德福所发现的。

路德福用放射性物質放射出来的一束 α -粒子流去射击金屬(金、鉑等)薄片时,它們的偏轉角度一般并不太大,但总有少数質点(約 10000 个中有 1 个)偏轉得特別利害,几乎被彈了回来(图 2-4)。极大部分的 α -粒子几乎能直綫穿透金屬薄片,說明金屬原子的极大部分是“空的”。少数 α -粒子所以能被偏轉甚至被彈回来,显然是由于它們在行进途中遇到了質量很大,帶有大量正电荷的“障碍物”,而障碍物的体积一定很小,否則它的电場不夠強大,不能使高速并具有較大質量的 α -粒子发生偏轉。原子中电子質量很小, α -粒子接近电子时,只有电子讓开或被击去, α -粒子不致改变自己的途徑。路德福把这个障碍物称为原子核。

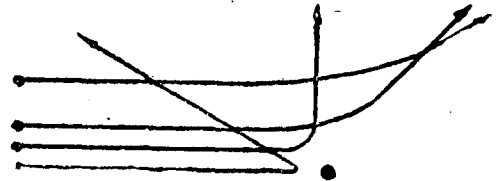


图2-4 α -粒子通过原子本身(即在原子内部)时的途徑

路德福根据 α -粒子試驗的結果,提出了他的含核原子模型的假設:在原子中心有一个帶正电荷的原子核,核外有着与核电荷数目相同的电子。电子在核周圍沿不同的軌道旋轉着,电子在旋轉时所产生的离心力与核对电子的吸引力相平衡,因此电子与核边保持着一定的距离。这种概念是正確的,很快就得到多方面的証实和进一步的发展。从实验得出,原子的直徑約为 10^{-8} 厘米,电子的直徑为 10^{-10} 厘米,原子核的直徑約在 10^{-14} 到 10^{-13} 厘米之間。因此原子核的大小和原子相比,如象一粒小米在一座大礼堂中一般。

§2-3 核 电 荷

原子模型的假設在原子結構理論的发展上具有重大的意义。但在当时,关于各种元素原子的核电荷数(也就等于核外电子数),电子的排列以及原子核的組成等問題都还不知道。

倫琴射綫的研究对于原子的核电荷数的確定起了很大的作用。1913年,莫斯萊系統地研究了用各种元素的單質或化合物制成的对阴极所发出的倫琴射綫的波長,他指出它們的波長改变得很有規律(图 2-5)。在整理結果时,莫斯萊求得元素的原子序与X-射綫的波長之間有如下的关系:

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

式中 λ 是波長, Z 为原子序数, a 和 b 是常数。如以横坐标代表原子序数,縱座标代表波長倒数的平方根,則兩者之間呈直綫的关系(图 2-6)。这项关系叫做莫斯萊定律:

各种元素的原子序数和它們的倫琴射綫波長倒数的平方根成正比。

根据这条定律可以由实验来測定各元素的原子序数。与此同时,有人从原子結構理論导出,倫琴射綫波長倒数的平方根和核电荷也成直綫关系。因此得出結論:

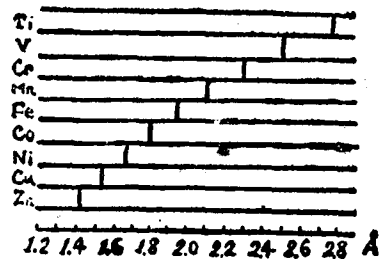


图2-5 由鈦到鋅的X-射綫波長

原子的核电荷数在数值上等于元素的原子序数。

这个結論到1920年終于被查德威克所証实。他精密地研究了粒子散射現象，測得銅、銀、鉛的核电荷数依次为29.1、46.3、77.4，而它們的原子序数为29、47、78。考虑到难以避免的實驗誤差，兩种数值是十分符合的。

因此，由實驗測得某元素的X—射綫的波長后，就可以利用莫斯萊定律來確定原子核的核电荷；由于原子是中性的，因此也就確定了核外电子的总数。

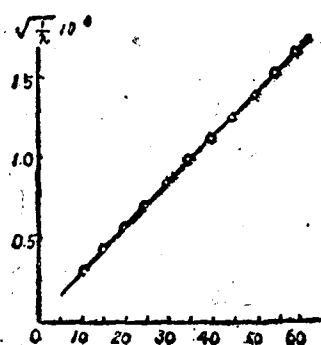
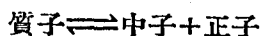


图2-6 X—射綫波長与原子序数的关系

§ 2-4 原子核的組成

放射性現象說明了某些重原子的核具有复杂的內部結構，自然也可以推論到其他元素的原子核的結構也不是很簡單的。路德福在1919年用人工方法从氮原子核中击出了質子。質子就是普通氫的原子核，帶一个正电荷，質量約为1个氧單位，常用符号p表示。随后路德福和其他科学家繼續研究，確定質子可以从所有在碘元素以前的輕元素的核中击出。前面講过，放射性元素能自发地放射出 α —粒子和 β —粒子，由于 α —粒子可以看作是由4个質子和2个电子所組成的，所以很自然地会想到原子核是由質子和电子所構成的。但是根据許多理論上的見解，認為核內不容許有質量微小的帶电粒子存在，也就是說电子在核內是几乎是不可能存在的。到1930年有人用 α —粒子轟击鋁时，发现了一种穿透能力极强的中性射綫，后来証明这种射綫是中子流。中子的質量与質子很相近，但不帶电荷，一般用符号n代表。1932年苏联物理学家伊凡宁柯根据各方面實驗的結果，发表了原子核組成的理論：他認為原子核仅由質子和中子所組成，而电子則完全不存在于核中。这个理論很快就得到科学界的公認，并为大量實驗所証实。并認為質子和中子是兩個独立的基本粒子，它們在一定条件下可以互相轉变，同时有电子或正子(正子質量与电子相等，所帶之电荷与电子也相等但符号相反，用 e^+ 表示)的“誕生”：



电子或正子并不是預先存在于核內，而是当質子和中子轉变时才生成的。

現在我們来研究一下原子核中質子和中子的数目关系。原子核的質量等于質子和中子質量之和。核的質量用氧單位表示时，其最接近的整數叫做核的質量数(A)。由于核外电子的質量极小，可略簡不計，所以A又可当作原子的質量数。質子和中子的質量都大約等于1个氧單位，所以原子質量数在数值上等于核內質子和中子的总数。但質子数等于核內的正电荷数，即原子序数(Z)，因此中子数(N)就等于質量数和原子序数之差。

$$A = Z + N$$

$$N = A - Z$$

原子核的組成可以用簡式来表示它的原子序数(即質子数)和質量数。例如1个鋁原子核是由13个質子和14个中子所組成的，习惯上就用下列符号表示：



元素符号左下角数是原子序数,左上角数字是質量数。

§ 2-5 波尔的原子結構理論

原子的結構問題似乎已为路德福的原子模型理論所介决,但这个模型中却隱藏了严重的內在矛盾。根据路德福的假設,每个电子都繞着原子核高速旋轉,核对电子的吸引力就是向心力,因而在力学上說这将是稳定的体系。但是,从經典的电磁学知道,电子的高速運轉与电子高速振蕩的情况极类似,將不断地以电磁波的形式放射能量;因此电子將不断地向核靠近,最后势必落到核上,导致了原子的毁灭。同时,由于电子不断地向核靠近,电子的運轉速度將連續地改变,放射出的电磁波应该形成一个連續光譜,也就是說,原子光譜应该包含着与一切可能的波長相应的譜綫,但是根据經典电磁理論所推測的情况和光譜所研究的结果截然不同,因为实际上原子并未毁灭,光譜也不是連續的,所以路德福的假設不能解释氫的綫狀光譜产生的原因。(图 2-7)

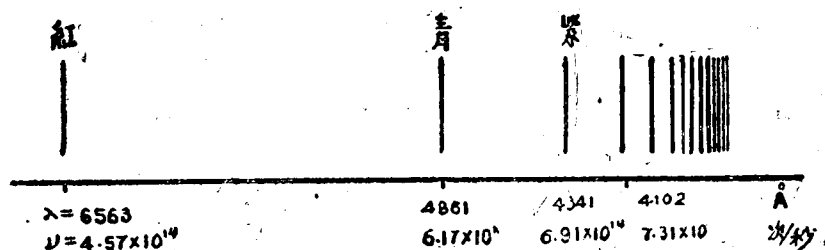


图2-7 氫的原子光譜

为了解决这个矛盾,1913年波尔把量子的概念和原子模型巧妙地結合起来,使原子光譜排列的規律性获得了初步解释,并发表了他的原子結構理論。

根据量子論,輻射能的发射或吸收并不是連續的,而是以能的最小單位——量子(光子)——发射出去或吸收进来。

波尔把量子概念应用到原子内电子的繞轉运动,大胆提出下列假設,作为他的原子結構理論的基础:

(1) 在原子中,电子不能沿着任意的軌道繞着原子核轉,而只能沿着符合于从量子論导出的一定条件的軌道繞轉。这些軌道叫做稳定軌道。当电子在这些稳定軌道上運轉时,完全不輻射出能量。

(2) 电子的軌道离核越远,原子所含的能量越大,原子在稳定状态时,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、放电或輻射能等),电子可以过渡到一条較远的軌道上去。亦就是說該电子也能被“激发”到一个較高的能量級上,而处于“激发”状态,整个原子亦因为有一个处于較高能量級上的电子,可以称为已“激发”了的原子。如“激发”过甚,亦就是如外面向原子輸送的能量过大,则电子可能

被完全抛出原子的范围以外而使原子变成离子。

(3) 只有电子从较高的能量级, (即离核较远的轨道) 跳到另一较低的能量级 (即离核较近的轨道) 时, 原子才会放出能量。如果放出的是辐射能, 则它的频率和始态与终态能量差 $E_2 - E_1$, 具有下式所示的关系:

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

对于氢原子, 波尔根据上述的那些假设, 计算出它的核外电子可能运行的各条轨道的半径, 并且求得各轨道的半径互成 $1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$ 之比。这里 n 是整数, 它代表电子轨道半径的大小, 也是决定电子所处能级大小的主要条件。例如氢原子在正常状态时, 电子所处的能级最低, 在离核最近 ($n = 1$) 的轨道上运转, 轨道的半径计算为 0.53 \AA ; 当外界输入能量时, 电子从 $n = 1$ 代表的能级激发到 $n = 2$ 的能级, 也就是说电子跳到离核较远的轨道, 这条轨道的半径为 2.12 \AA 。这个轨道半径之比为 $0.53 : 2.12 = 1^2 : 2^2$ 。

根据波尔理论, 可以算出氢原子中电子从较高能级的轨道跳到离核较近的轨道上去时所产生的辐射频率。据此计算所得的数值与实验测定氢光谱中谱线的频率完全符合。这说明波尔理论具有一定程度的正确性。

波尔理论接着又被推广来研究其他元素的原子结构。这些元素的原子具有更多的电子, 由此引入了原子内电子分层排布的概念。

为了简便起见, 可用图 2-8 所列的简图来表示元素的原子结构。但应注意: 这样的简图只列出了原子中各个电子层上的电子数目, 是一种非常粗略的表示方法。它并不反映电子在原子内排布的确切情况。

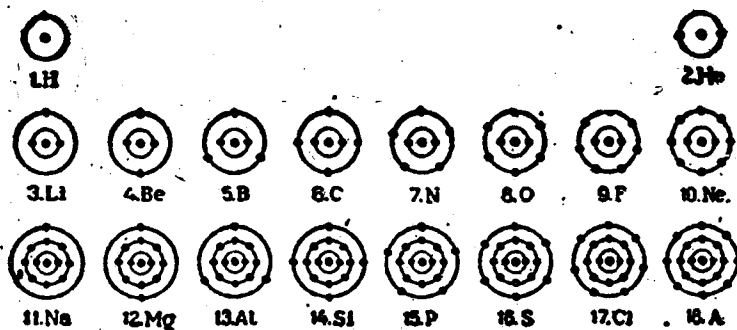


图2-8 第1—3周期中各元素的原子结构简图

§ 2-6 原子内电子的排布

波尔理论对于物理学和化学的贡献是很大的。但是在进一步发展这理论的过程中, 遇到了一些困难, 同时也有一些实验中所发生的现象不能用波尔理论来解释。这说明波尔理论还不够完善。波尔理论的缺陷, 引起了物理学家的进一步钻研, 结果提出了一种新的理论——量子力学。量子力学以电子云的概念代替了波尔理论中电子轨道的概念。根据这个理

論,电子不是簡單地循着一定的軌道繞核旋轉的,而是在原子核周圍空間运动着,犹如在核外蒙上一层帶負电的云一样(图2—9)。波尔理論中所說的軌道,在这里就意味着电子云密度最大的区域。量子力学給出的推論常与实验結果吻合,这表示它能比較真实地反映原子内电子的运动規律。但是波尔所提出的电子在原子内处于不同能級分层排布的看法,却多少反映了实际的情况。这些电子层常用K、L、M、N、O、P、Q等字母来表示,也可依次用第1层、第2层……等号碼来表示。离核最近的叫做第1层或K层,然后是第2层或L层……等。

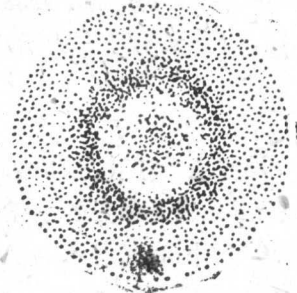


图2—9 氢原子的电子云

精確地研究原子光譜并比較元素的化学性質的結果指出:属于同一层的各个电子所处的能級还多少有些不同。这一事实成为把1个电子层划分为1个或1个以上的电子亞层的基础。每1亞层代表着一定的能級,这些亞层常用S、P、d、f等字母来表示。每一层所含亞层数如下:

- 第1层只有S亞层
- 第2层有S亞层和P亞层
- 第3层开始有d亞层
- 第4层开始有f亞层

为了区别不同电子层的亞层起見,把它們所屬电子层的号碼标在亞层前面。例如,1S是第1层的S亞层,3P是第3层的P亞层……等。

图2—10是由实验推出来的近似能級图,图中的方格代表“軌道”(与波尔理論中的軌道有着不同的意义)。这图可以帮助我們了解原子中电子的排布。从图中可以看出,每一个电子亞层是由1个或几个“軌道”所組成。S亞层只有一个“軌道”,P、d、f等亞层依次有3、5、7个“軌道”。每1个“軌道”上最多能有2个电子,所以S亞层最多有2个电子,P、d、f等亞层依次最多有6、10、14个电子。每1电子层的电子亞层数又不同,所以K层最多有2个电子,L、M、N等层依次最多有8、18、32个电子。

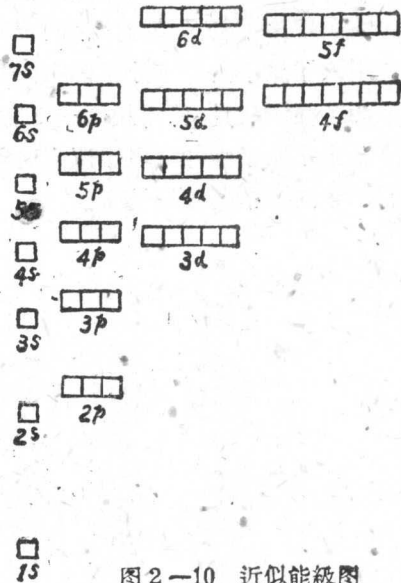


图2—10 近似能級图

表2—1是K、L、M、N等层的电子最大容量表。

表2—1 K、L、M、N等层中电子最大容量表

电子层	K (第1层)		L (第2层)			M (第3层)			N (第4层)			
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
“軌道”数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7		
电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		
每层最大容量	2	8		18			32					