

高等医药院校试用教材

物理化学与胶体化学

龐貽慧 殷恭寬 等 編寫

人民衛生出版社

高等医药院校试用教材

供药学专业用

物理化学与胶体化学

龐貽慧 殷恭寬 等 編 写

楊 晨 評 閱

人 民 衛 生 出 版 社

一 九 五 九 年 · 北 京

目 录

第一篇 物理化学

第一章 緒論	1	3-16 X射綫結構分析的概念	67
1-1 物理化学定义	1	3-17 結晶化学的概念	70
1-2 物理化学的研究方法	1	第四章 化学热力学 (一)热化学	73
1-3 唯物主义世界观和辯証法在物理化学 中的作用	1	4-1 功	74
1-4 物理化学的内容	2	4-2 热	74
1-5 物理化学对国民經济及医药学的作用	2	4-3 可逆过程与不可逆过程	74
第二章 物質結構	3	4-4 热力学第一定律	75
2-1 氫原子光譜	4	4-5 热函	77
2-2 波耳理論	4	4-6 恆容热效应与恆压热效应	78
2-3 原子結構的发展	6	4-7 热容、恆压热容与恆容热容	79
2-4 核外电子的排布	7	4-8 絕热变化	82
2-5 門捷列夫元素周期律	11	4-9 盖司定律	83
2-6 同位素	15	4-10 化合物的生成热与燃燒热	84
2-7 示踪原子法	13	4-11 温度对反应热效应的影响——基尔戈 夫方程式	86
2-8 元素的电离势和对电子的亲力	16	4-12 中和热	87
2-9 元素的负电性	18	第五章 化学热力学 (二)化学平衡	88
2-10 化学鍵	18	5-1 热力学第二定律的基本概念	88
2-11 化学鍵的特性——鍵角、鍵長、极性 和鍵能	21	5-2 卡諾循环	88
2-12 分子的极化	34	5-3 熵	90
2-13 分子的偶极矩	36	5-4 不可逆过程中的熵变	91
2-14 分子折射	39	5-5 熵的統計性質	93
2-15 分子間力	41	5-6 对热死論的批判	94
第三章 物質的聚集状态	43	5-7 功函数和自由能	94
3-1 理想气体定律	43	5-8 偏微分克分子数量	97
3-2 理想气体状态方程式	44	5-9 化学位	98
3-3 气体分子运动学說	45	5-10 化学变化中自由能的变化——反应等 温方程式	101
3-4 麦克斯韋分子速度分配定律	47	5-11 根据标准自由能計算化学平衡	104
3-5 分子碰撞数和平均自由路程	48	5-12 温度对于平衡常数的影响——反应的 等容方程式与等压方程式	105
3-6 真实气体的性質	49	第六章 化学热力学 (三)相平衡	109
3-7 真实气体状态方程式	50	6-1 相平衡, 克劳齐烏茲-克来布郎方程式	109
3-8 气体的液化	52	6-2 相律	111
3-9 液态学說	55	6-3 相圖、單元系統	113
3-10 蒸气压	56	6-4 二元系統	114
3-11 粘度	58	6-5 三元系統	116
3-12 表面張力	60	6-6 物理化学分析	117
3-13 等張比容	61	第七章 溶液	118
3-14 晶态与非晶态	63	7-1 理想溶液和拉烏尔定律	119
3-15 几何結晶学的概念与兩条主要規律	64		

7-2 眞实溶液	120
7-3 柯諾瓦洛夫-吉卜司定律	122
7-4 分餾	123
7-5 部分相混溶液的溶解度	125
7-6 蒸气蒸餾	126
7-7 溶質在兩溶剂中的分配	128
7-8 气体在液体中的溶解度	129
7-9 固体在液体中的溶解度	131
7-10 稀溶液的依数性質	132
7-11 电解溶液的依数性質	143
7-12 电解质溶液的理解	144
第八章 电化学	148
8-1 电解质溶液的电导性	148
8-2 离子的迁移	150
8-3 比电导和当量电导	151
8-4 离子当量电导和柯尔劳許离子独立运动定律	154
8-5 溶液比电导的測定	155
8-6 电导的应用	157
8-7 电极电位和电动势	158
8-8 原电池	160
8-9 标准电池	161
8-10 电动势的測定	162
8-11 奈倫斯特方程式	163
8-12 标准电极电位	166
8-13 氧化还原电池	169
8-14 濃差电池	170
8-15 扩散电位	171

8-16 各种常用的电极	173
8-17 电动势測定的应用	178
8-18 法拉第电解定律	181
8-19 分解电压和极化	182
8-20 超电压和去极化	183
8-21 电解分析的概念	186
8-22 极譜分析的概念	186
第九章 化学动力学	189
9-1 化学反应的速度	189
9-2 反应速度和濃度的关系	190
9-3 化学反应在动力学上的分类	191
9-4 反应級数	192
9-5 反应級数的測定	196
9-6 复雜反应的概念	197
9-7 温度对反应速度的影响	200
9-8 反应的活化能	202
9-9 反应的动力学理論	204
9-10 溶剂对反应速度的影响	206
9-11 多相反应的特征	207
9-12 固体溶解于液体的反应	208
9-13 从液体中析出晶体的反应	209
9-14 連鎖反应	209
9-15 光化反应	211
9-16 催化作用的特征	215
9-17 單相催化作用	216
9-18 多相催化作用	218
9-19 生物催化作用	221
9-20 催化作用在工业上的意义	221

第二篇 膠体化学

第一章 緒論	223
1-1 膠体化学的定义、内容和它的发展概况	223
1-2 膠体化学对国民經济、生物学及医药科学的作用	224
1-3 膠体化学的基础概念	225
第二章 胶体溶液的制备	228
2-1 分散法	228
2-2 凝聚法	229
2-3 提淨法	231
第三章 表面性質	233
3-1 表面自由能	233
3-2 溶液的表面張力——吉卜士方程式	234
3-3 希士關夫斯基方程式	236
3-4 表面張力等溫綫	237
3-5 表面活性物質	238

3-6 分子在界面上的取向	238
3-7 固体对气体或液体中的吸附, 吸附等溫綫	239
3-8 吸附的分子动力学理論	241
3-9 固体在溶液中的吸附	244
3-10 电解质的吸附	245
3-11 吸附力的本性	247
3-12 吸附的应用——色层法	248
第四章 胶体的光学性質	250
4-1 丁鐸尔現象	250
4-2 超显微鏡	251
4-3 电子显微鏡	253
4-4 溶膠的顏色和分散度	255
第五章 动力学性質	256
5-1 布朗运动	256
5-2 扩散	257

5-3 渗透压	258
5-4 沉积	259
5-5 离心机	260
5-6 粘度	261
第六章 电学性质	262
6-1 列依斯的实验和动电现象	263
6-2 双电层理论	264
6-3 疏液胶粒的结构	267
6-4 胶体质点荷电的原因	268
第七章 胶体的凝結和稳定性	269
7-1 胶体的稳定性	269
7-2 电解质质的凝結作用	270
7-3 电解质混合物的凝結作用	273
7-4 溶胶的沉积现象和溶溶作用	274
7-5 交互凝結	275
7-6 保护作用	276
第八章 高分子化合物溶液	277
8-1 高分子溶液的形成	278
8-2 高分子溶液的基本性质	279
8-3 高分子溶液的电学性质	279

8-4 高分子溶液的凝結	280
8-5 高分子溶液的渗透压	281
8-6 董南膜平衡	283
8-7 高分子溶液的粘度	284
8-8 結構粘度	286
第九章 凝胶(或冻胶)	286
9-1 凝胶的形成和一般性质	287
9-2 凝胶的结构	288
9-3 触变	289
9-4 腫脹	290
9-5 离漿	291
9-6 凝胶中的化学反应——李塞根现象	292
第十章 乳状液、泡沫、气溶胶	294
10-1 乳状液的一般性质和制备方法	294
10-2 乳化剂	296
10-3 乳状液的形成理论	296
10-4 乳状液相的轉換和破坏	298
10-5 泡沫	299
10-6 气溶膠	300

第一篇 物理化学

第一章 緒 論

1-1 物理化学定义

物理化学是研究化学过程或化学运动的物理规律性的科学；它是应用物理学的原理、方法以及实验仪器而归纳出来的化学理论。我们知道，各种运动都有其规律，如牛顿定律就是机械运动的规律；社会发展规律就是人类社会活动的规律。化学运动是以原子的重新排列为其特征的，这种运动也有它一定的规律；物理化学就是研究这种规律的科学。

1-2 物理化学的研究方法

物理化学是一门实验科学，和一般的科学研究方法一样，也是先积累一大堆实验材料，加以整理归纳，得出规律后，再进一步假设模型来解释这个经验规律。这样的模型叫作假说；根据这个假说，我们再拟出新的实验，观察实验的结果，看是否和假说的推论相符合；假若这个假说经过多次的实验考验，能够解释很多事实，那么，我们就叫它理论。理论不但是概括了旧的实验结果，提出了新的实验方向，而且还把一些表面上完全不同的现象联系在一起，使科学知识系统化。譬如说，分子运动学说就是把气体的平衡性质（体积、压力、温度的变化关系）和气体的流动性质（粘度、隙流等）连系在一起了，它们都是分子微粒运动的结果。

理论不是永久不变的，当它不能解释新的实验事实时，我们也可以修改理论，使相对真理渐渐地更接近绝对真理。

物理化学除了用一般的科学研究方法以外，还有它自己特殊的研究方法。它应用了三个理论工具：热力学方法、统计力学方法及量子力学方法。热力学方法是宏观的方法，根据热力学的基本原则，可以导出宏观变化的许多普遍性及实用性的结论。统计力学的方法是微观的方法，它将几率的定律应用到大量质点所组成的系统来进行研究，如分子运动学说，它假设单个气体分子的运动毫无规律，结果得出大量分子的运动规律。量子力学的方法，是根据能量只可以量子的整数倍进行交换的假设为基础的，它在研究原子学说、分子结构、光谱理论等方面是非常成功的。

1-3 唯物主义世界观和辩证法在物理化学中的作用

我们研究物理化学，和研究其他的科学一样，只有用正确的哲学态度来对待所研究的现象时，才会得到正确的理解与结论。罗蒙诺索夫的成就，就是一个很明显的例子。由于罗蒙诺索夫具有正确的唯物观点，所以他才能对热有正确的理解。他在1747年提出了热的运动学说，并且预言了绝对零度的存在，对科学做出了巨大的贡献。

在各个知识部门，自古以来，唯物论者与唯心论者进行着艰巨的斗争，物理化学也不例外。在很早的时候，这种斗争就很明显而且激烈地进行着。如在纪元前第五世纪，当时已经有了原子为物质不可分割的最小质点的概念，但天主教会却制止这

种概念的傳播，致使微粒学說的发展受到影响。后来，随着科学的发展，事实証明了原子的存在，唯心观点漸漸地被淘汰了；但与唯心論有着联系的各种观念，却采取着各种隐蔽的形式仍存在于自然科学之中。譬如說，鮑里(Pauling)的共振論就是一种不易觉察的唯心的結論，它披着量子力学的外衣，以主观虛构代替客观实在，一直到1951年6月，苏联开了一个全苏联的討論会，討論化学結構理論問題时，才得到彻底的批判。

另外，我們还必须正确理解科学原理的近似性与相对性，反对不可知論。今天的物理化学，并不是把所有物质变化的基本原理問題都解决了，但我們相信，通过实践、理論、再实践，再提高到理論，一定可以逐步解决的。譬如說，在20世紀以前，自然科学家认为原子是物质构成的最小单位，是不可再分的。但是随着科学的发展，由于同位素、放射性的发现以及量子論的出现，于是就証明了原子是由更小的质点中子、质子、电子等构成，原子并不是不可分割的。这說明以前的原子学說是有其近似性与相对性的。但是，另一方面，人类現在对于原子結構的認識也还不是最后的和完善无缺的，以后还将通过实验、理論、实验，逐步发展使之更趋完善。

假若我們对于科学原理的近似性与相对性沒有正确的認識，也会得到唯心的錯誤結論。譬如热力学中的热死論，就是一个很好的例子。热死論者的主要錯誤是把局限性的热力学經驗規律推广到全宇宙去了，当然就会得到极其荒謬的結論。

1-4 物理化学的内容

物理化学研究的内容和范围是相当广泛的，但它所研究的問題不外下面几个基本部分：

1. 物质結構：包括原子及分子的結構学說及物质聚集状态的理論。
2. 化学热力学：以热力学的两个基本定律为基础，根据第一定律研究各种化学变化过程中热量的平衡，以及外界条件变化对于化学变化中热量的吸收和放出的影响；根据第二定律决定化学平衡条件，以及外界条件影响下平衡移动的情况，决定变化自发进行的方向及限度等問題。
3. 溶液理論：研究溶液的特性，它們的内部結構及其規律等問題。
4. 电化学：研究电解质溶液的电导、电解及原电池原理等問題。
5. 化学动力学：研究化学反应的速度，各种因素对于反应速度的影响，以及反应机构等問題；并包括光化反应及催化作用的研究。
6. 胶体化学：研究表面現象及胶体系統的吸附以及光学、动力学和电学的性质；包括溶胶、高分子溶液、凝胶、乳浊液、泡沫的結構及性质等。实际上，胶体化学已經从物理化学中分出成为一个独立部門。

1-5 物理化学对国民經济及医药学的作用

物理化学不但丰富了我們对于周圍世界的認識，而且在工业上直接指导生产。它的实验知識、各种概括以及各种定律都能指导我們如何去运用自然財富，并改进生产方法。所以說，物理化学并不是純理論的科学，而是与生产的各个部門密切連系的。如金属冶炼、石油开采、盐湖調查、地質勘探、葯物生产等，都是与物理化学密切相关的。

我們知道，建設社会主义，使工业高度发展，必須要注意国民經济生产过程的化

学化,它与电气化、机械化、自动化相辅相成。国民经济化学化包括两个方面:一个是天然资源的利用,如由大气、水、天然气、煤、矿石等生产化合物;另一个则是合成新化合物,有意识地发展性能更好的合成材料。例如,高分子化学工业,最初我们是利用自然界的纤维素,进而模仿自然界的纤维来制备合成纤维,改良纤维性能,并且更进一步合成所需要的具有各种特殊性能的合成纤维。这些发展都是在高分子物理化学的指导下进行的,同时工业过程也促进了高分子物理化学的发展。目前合成纤维已渐渐代替了天然纤维;合成橡胶等也将代替天然橡胶。

大规模的药品生产过程、新药的合成过程、药物的调配以及服用药物后的生理、生化、药理等过程,都离不开物理化学。药物的分析鉴定、保管、使用等,也都包括着复杂的物理化学过程。为了消灭四害,消灭危害人民健康的主要疾病,我们除了充分利用现有的药物以外,还要寻求新药物,发展抗菌素药物以及研究和整理国药,这一切都离不开物理化学的指导作用。

第二章 物质结构

对物质世界及其运动规律的認識与掌握,应当从了解物质的结构开始。物质的结构包括个别质点的结构和由这些质点所构成的物体的结构。在这一章中,我們討論个别质点的结构;在下一章中,討論物体的结构。

个别质点指原子核、原子和分子。离子的结构基本上和原子相同,所以不討論;原子核的结构在物理学和无机化学中的知識已經足够,所以也不討論。本章只討論原子和分子的结构。在原子结构中主要研究电子的分布和运动情况,以及同位素的問題。在原子结构的基础上,着重研究原子是怎样結合成分子的,即化学鍵的問題;了解化学鍵的性质对分子性质的影响,从而可以討論分子的电学性质和光学性质。

原子結構

早在紀元前五世紀,古希臘的一些哲學家已經提出关于原子是构成物质的不可再分的质点的概念;但这些概念純由推理得来,沒有实验根据。它在很长一段时期中遭到排斥和反对,所以沒有获得发展;然而,它在科学发展的历史过程中,是一个进步的理論,代表唯物的科学方向。此后,到18世紀,在罗蒙諾索夫的工作中,原子学說获得了显著的发展。他认为原子不仅是小质点,而且还是具有一定化学性质的质点。但罗蒙諾索夫的見解沒有被当时的科学家們重視,直到后来,才証实了他的卓越的見解。到了18世紀末与19世紀初,由于在化学中广泛地采用了定量的方法来研究物质的性质,发现了化学上的一些基本定律,如定比定律、倍比定律、当量定律等,这些定律用原子学說去解釋能获得滿意的結果;因而,原子学說的基础就稳固了。那时的原子学說认为,原子是物质的不可再被分割的最小质点。在19世紀內,已有一些先进的科学家根据实验結果,如电解、稀薄气体中的放电等,不止一次发表了关于原子具有复杂结构的意見;直到19世紀末20世紀初,由于放射現象的发现,証明原子中不仅有更简单的质点,而且某些元素的原子还能自动变成其他元素的原子。从而人

們不得不承認原子結構的複雜性，不得不完全放棄原子是不可再分割的質點的概念。

從稀薄氣體中的放電現象、光電效應、電解現象等，充分證明原子中含有電子，但原子是中性的，所以原子中還應當含有帶正電荷的質點。由於進一步研究 α 質點在原子中通過的情形，證明原子的正電荷集中在原子的中央，而電子卻分布在整個原子的空間。正電荷的集中點也幾乎是原子的全部質量的集中點，這個核心就叫做原子核。根據這些事實，路瑟福 (Rutherford) 在 1911 年提出原子的天體模型，把原子的結構比做天體的縮型，其中的電子圍繞着原子核在一定數目的軌道上旋轉，就好像行星圍繞太陽旋轉一樣。

2-1 氫原子光譜

早在 1885 年，巴密爾 (Balmer) 發現氫在可見區域的光譜中譜綫有規律性排列 (圖 2-1)，可用一個簡單公式表示：

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots\dots\dots (2-1)$$

式中 $\tilde{\nu}$ 是譜綫的波數 (即波長的倒數)， R 是一常數，稱為里德堡 (Rydberg) 常數， $n_1=2$ ， n_2 是大于 2 的整數。此後，萊曼 (Lyman) 在紫外區域，巴辛 (Paschen) 在紅外區域，布拉开 (Brackett)、馮德 (Pfund) 在遠紅外區域，分別找出四套光譜；對這些光譜系，表示波數公式的形式與 (2-1) 式相同，只不過是 n_1 、 n_2 的數值不同而已。

- 萊曼系 $n_1=1, \quad n_2=2, 3, 4, \dots\dots\dots$
- 巴密爾系 $n_1=2, \quad n_2=3, 4, 5, \dots\dots\dots$
- 巴辛系 $n_1=3, \quad n_2=4, 5, 6, \dots\dots\dots$
- 布拉开系 $n_1=4, \quad n_2=5, 6, 7, \dots\dots\dots$
- 馮德系 $n_1=5, \quad n_2=6, 7, 8, \dots\dots\dots$

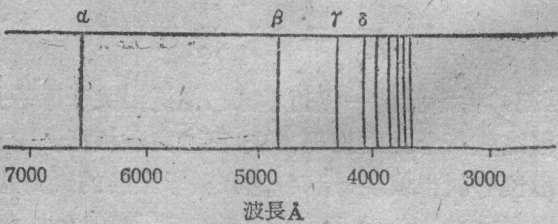


圖 2-1 氫的可見光譜

這些實驗結果與原子結構有什麼關係呢？首先解決它們之間關係的是丹麥物理學家波耳 (Bohr)。

2-2 波耳理論

路瑟福提出的天體模型與古典的電動力學存在着矛盾，倘若電子圍繞着原子核旋轉，必然放出輻射，也就意味着能量減小，因此它的速度也一定在減小，這樣勢必最後要落到原子核上；另一方面，繞核旋轉的頻率一定改變，那麼放出的輻射 (光譜) 必定是連續的，這兩個結論與實驗的結果存在着尖銳的矛盾。因為，原子實際上是非常穩定的，而且它的光譜是綫狀的。

为了解决上述矛盾,波耳提出下面三点基本假设:

1. 核外电子沿某些一定的圆形轨道绕核旋转,在此情况下并不辐射能量,这种状态称为一定的能态。

2. 电子在原子中可以由一个轨道跳到另一个轨道,在此过程中放出或吸收一定频率的辐射,假设由能态 E_1 跳到能态 E_2 , 放出或吸收的辐射其频率 ν 由下式决定:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \dots\dots\dots (2-2)$$

式中 h 为卜郎克(Planck)常数(6.625×10^{-27} 尔格·秒)。

3. 电子绕核旋转的轨道必须满足一个条件,即电子运动的角动量必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍即:

$$m v r = n \frac{h}{2\pi} \dots\dots\dots (2-3)$$

m 是电子的质量; v 是电子的速度; r 是电子与原子核间的距离; mvr 就是角动量; n 是任意整数,称为主量子数。

设在氢原子中,一个带负电荷 e 的电子,其质量为 m , 以速度 v 围绕正电荷为 Ze (Z 是原子序数)的核而旋转,则核与电子间的吸引力为 $\frac{Ze^2}{r^2}$; 电子运动产生的离心力为 $\frac{mv^2}{r}$; 在稳定的轨道上,这两种力量是相等的,才能保持平衡,故:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$\text{或, } mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots (2-4)$$

根据(2-3)式及(2-4)式,消去 v , 得:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Ze^2} \dots\dots\dots (2-5)$$

这就是电子轨道的半径。

电子能量 E 包括动能 E_k 和位能 E_p 。

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}$$

$$E_p = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze}{r}$$

所以,
$$E = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots (2-6)$$

以(2-5)式代入(2-6)式,得:

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \dots\dots\dots (2-7)$$

这就是电子的能量。随着主量子数 n 的增加,电子能量也在增大,故 n 决定着电子的能量,也就是说 n 决定着电子在原子中所处的能级。

以 E_1, E_2 分别替代(2-7)式中的 E , 并将其代入(2-2)式,得:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots\dots\dots (2-8)$$

因 $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, 将此关系代入(2-8)式,得:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{c h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots\dots\dots (2-9)$$

比较(2-9)与(2-1), 两式相同, 将 m, e, c, h 等值代入, 得:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109678 \text{ 厘米}^{-1}$$

此值与实验得到的数值 $109677.58 \text{ 厘米}^{-1}$ 非常符合。

根据波尔的理論, 各光谱系的产生就容易解释。在某种外界因素影响下, 当电子由最低能态的轨道 ($n=1$) 跳到高能态的轨道 ($n>1$), 同时发生能量的吸收。这种被激发的状态是不稳定的, 它可以自发地跳回到能态较低的轨道; 当跳回能态最低的轨道, 即 $n=1$ 的能级时, 得莱曼系; 若跳回 $n=2$ 的能级时, 即得巴密尔系, 余类推 (图 2-2)。

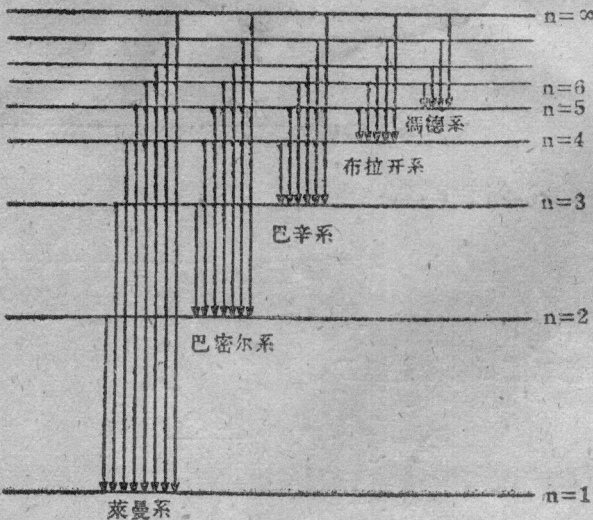


图 2-2

2-3 原子結構的发展

波耳学說提出以后, 引起物理学家的广泛注意。1916年, 佐麦費耳 (Sommerfeld) 把波耳理論加以推广, 他认为电子繞核旋轉的轨道不仅是圓形的, 而且也可以是橢圓形的, 就象天体运动中有橢圓轨道一样。佐麦費耳对波耳原子模型的修正, 可以說明光谱綫的精細結構。

按照波耳和佐麦費耳的說法,电子在原子中的运动只是一种简单的机械运动,但事实上却是极其复杂而特殊的。1924年,德布洛衣(de Broglie)提出一个新的物理观念,即运动着的微粒同时具有波动的性质,并指出物质的波动与微粒性质之间的关系为:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots (2-10)$$

m 是微粒的质量; v 是它运动的速度; λ 是相应的波长; h 是卜郎克常数。这个学说提出之后,不久就得到了直接的实验证明。德布洛衣学说提供了原子结构理论的进一步发展,它指出古典力学中的定律不能应用到原子中电子的运动,这种运动是服从量子力学的规律的。利用量子力学方法,可以计算电子在核外空间存在的几率。在量子力学中,轨道这一名称的含义与波耳理论中所说的不同,它意味着围绕在原子核周围出现电子几率最大的区域;电子出现的几率用电子云的概念说明,即电子以很快的速度绕核运动,可以把它看作一层蒙在核外的负电的云,电子出现几率最大的地方就是电子云密度最大的地方。利用X射线照相分析法可测定离原子核任何距离的电子平均密度,图2-3是根据实验数据所画出的氮原子内电子云密度与离原子核距离的关系。由此可见,波耳、佐麦費耳理论中所给予电子的一定轨道完全失去意义了;严格地说,电子轨道的概念应该用电子云的概念来代替。

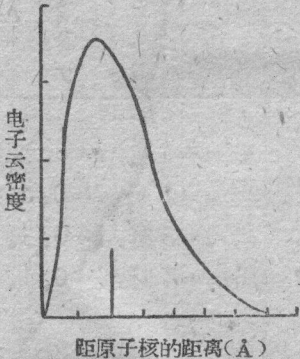


图2-3 在氮原子中,离开原子核不同距离处电子云的密度

2-4 核外电子的排布

原子中每个电子的状态是不同的,我们用四个量子数 n, l, m, s 来决定一个电子的状态。主量子数 n 决定电子轨道的能级(电子云的大小),角(副)量子数 l 决定轨道的形状(电子云的形状),磁量子数 m 决定轨道在空间的方位(电子云在空间伸展的方向),自转量子数 s 决定电子自转的方向,它们的数值各有一定的限制。

- 主量子数 $n = 1, 2, 3, 4, \dots\dots\dots$
- 符号 $k, l, m, n \dots\dots\dots$
- 角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots\dots\dots n-1$
- 符号 $s, p, d, f \dots\dots\dots$
- 磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\dots\dots \pm l$
- 自转量子数 $s = \pm \frac{1}{2}$

仔细研究了光谱数据之后,鲍里(Pauli)提出:在同一原子中不会有二个电子都具有相同的四个量子数,也就是说,在任何原子中,不会有状态完全相同的电子。根据这个原则,就可知道在任何层中最多能排布多少电子(表2-1)。

表 2-1

n	电子层名称	l	电子组名称	m	s	每组电子数	每层电子数 ($2n^2$)
1	K	0	s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	2
2	L	0 1	s p	0 +1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 6	8
3	N	0 1 2	s p d	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 6 10	18
4	M	0 1 2 3	s p d f	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 6 10 14	32

当 $n=1$ 时, $l=0$, 即第一(K)层只有一个电子组(s 电子组)。

当 $n=2$ 时, $l=0, 1$, 即第二(L)层有二个电子组(s 组和 p 组)。

当 $n=3$ 时, $l=0, 1, 2$, 即第三(M)层有三个电子组(s 组 p 组和 d 组)。

当 $n=4$ 时, $l=0, 1, 2, 3$, 即第四(M)层有四个电子组 (s 组、 p 组、 d 组和 f 组)。

当 $n=0$ 时, $m=0$, 表示在 s 电子组最多只能容纳 2 个自转方向相反的电子。

当 $l=1$ 时, $m=0, +1, -1$, 表示 p 电子组最多能容纳 6 个电子, 它们两两成对(自转方向相反), 在三个不同方向上运动。

当 $l=2$ 时, $m=-2, -1, 0, +1, +2$, 表示 d 电子组最多容纳 10 个电子, 它们两两成对(自转方向相反), 在五个不同的方向上运动。

当 $l=3$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, 表示 f 电子组最多容纳 14 个电子, 它们两两成对(自转方向相反), 在七个不同的方向上运动。

从四个量子数间的关系, 可以找出每一电子层上的电子总数。例如, 某层有 l 个电子组, 则有 $2l+1$ 个磁量子数, 相当于每一磁量子数的电子有两个自转量子数。所以每一电子组的电子共有 $2(2l+1)$ 个状态, 即 $2(2l+1)$ 个电子; 而每一个电子层上的电子数就是该层各电子组内电子数之和。电子层数 n 和电子组数 l 的关系为:

$l=0, 1, \dots, n-1$, 所以每一电子层上的电子总数为:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5+\dots+2n-1) = 2n^2$$

为了方便起见, 我们采用一种表示原子结构的方法, 下面举几个例子说明:

Li(3): $1s^2, 2s^1$, 表示在第 1 层有 2 个 s 电子, 第二层有一个 s 电子。

Cl(17): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$, 表示在第一层有 2 个 s 电子, 第二层有 2 个 s 电子和 6 个 p 电子, 第三层有 2 个 s 电子和 5 个 p 电子。

Fe(26): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$ 。

Ag(47): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^1$ 。

各原子中电子的分布见表 2-2。

表 2-2 原子中电子的分布

原子 序数	符号	K	L			M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
1	H	1																		
2	He	2																		
3	Li	2	1																	
4	Be	2	2																	
5	B	2	2	1																
6	C	2	2	2																
7	N	2	2	3																
8	O	2	2	4																
9	F	2	2	5																
10	Ne	2	2	6																
11	Na	2	2	6	1															
12	Mg	2	2	6	2															
13	Al	2	2	6	2	1														
14	Si	2	2	6	2	2														
15	P	2	2	6	2	3														
16	S	2	2	6	2	4														
17	Cl	2	2	6	2	5														
18	Ar	2	2	6	2	6														
19	K	2	2	6	2	6	—	1												
20	Ca	2	2	6	2	6	—	2												
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23	V	2	2	6	2	6	3	2												
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3											
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2								

續表

原子 序数	符号	K		L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	—	1								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	—								
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5							
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	—	2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	—	2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	—	2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	—	2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	—	2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	—	2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	—	2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	—	2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	—	2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	—	2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	—	2				
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	—	2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	—	2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	—	2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	—	2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	—	2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	—	2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	—	2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	—	2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	—	2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	—	2				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1				
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2				

續表

原子 序数	符号	K		L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1			
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	2			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	3			
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	4			
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6			
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1	
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	2	
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2	
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2	
99	E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2	
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2	

从表 2-2 中电子的分布可以看出,有些元素中的电子不是从内层依次向外排列。

电子与核结合的稳固程度从 $3d$ 起就不及 $4s$ 那样稳固;换句话说, $3d$ 比 $4s$ 的能级高,所以电子先分布在 $4s$ 组,然后分布在 $3d$ 组。此后的情况也与此相似,图 2-4 表示各轨道的近似能级,电子在原子中的分布规律是电子趋向于进入能级低的轨道,但一个轨道上最多收容自转量子数相反的两个电子。将表 2-2 和图 2-4 对照,即可了解各原子中电子的分布情况。

2-5 門捷列夫元素周期律

門捷列夫在 1869 年发现了周期律。在周期律的指导下,原子结构学说得以发展,电子排列方式得以了解,使我们懂得元素性质具有周期性的原因,以及周期表所说明的其他各种问题。

1. 外面层组中的电子与核的连系不及里面层中电子那样牢固,这是说电子与核结合的能量以 s 组电子为最大,其次序为 $1s > 2s > 2p > 3s > 3p > \dots$ 。因此,最容易离开原子核的是最外层

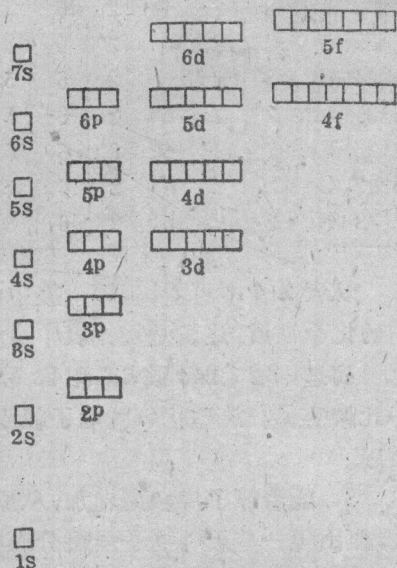


图 2-4 电子与核结合的稳固程度 (电子轨道的能级)

□ (愈在圖下部的电子与核结合愈稳固, 圖中每一方格表示最多可容纳二个电子)

組或次外层組的电子。这样,元素的化学性质主要决定于这些电子。如果两种原子的最外层組的电子排列是相似的,則它們的化学性质就相似。这种原子外层結構的类似就是周期表中分族的原因。

2. 虽然电子与核結合的能量,一般說来是这样的次序: $1s > 2s > 2p > 3s > \dots\dots$ 。但相邻层組内电子的結合能量之差别,往往愈到外层,愈不显著。鈦、鈦和鈦原子内电子与原子核的結合能(以电子伏特为单位)数据如表 2-3 所示。

表 2-3

原子序	元素符号	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s
21	鈦 Sc	4484	490	406	49	37	7.3	6.8
22	鈦 Ti	4953	555	455	57	35	6.9	6.8
23	鈦 V	5453	623	513	65	41	6.8	7.0

从这三个原子的数据中可看出, $3d$ 电子和 $4s$ 电子与核結合的能量几乎没有区别,有时甚至 $4s$ 电子的結合能稍为超过 $3d$, 例如鈦, 即 $4s$ 电子組比 $3d$ 电子組更靠近原子核, 所以电子位于 $4s$ 比位于 $3d$ 更稳定些。在这种情况下, $4s$ 电子組成以后, 有多余的电子才陸續生成 $3d$ 电子組, 如表 2-4 所示:

表 2-4

族	原子序数	符 号	K		L			M			N	族	原子序数	符 号	K		L			M			N	
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	1s					2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p			
III	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2		II	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1			
IV	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2		IV	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2			
V	23	V	2	2	6	2	6	3	2		V	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3			
VI	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1		VI	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4			
VII	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2		VII	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5			
VIII	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2															
IX	27	Co	2	2	6	2	6	7	2															
X	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2															

从表 2-4 中可看出, 同一族中的两个元素由于外层电子的排列不同, 所以表现不同的化学性质, 这就是周期表中分主副族的原因, 也是长周期产生的原因。

同理, $3d$ 和 $4s$ 或 $4d$ 和 $5s$ 組很接近, 表示这些电子的能量很接近, 所以这些电子比较容易在这些相邻的电子組上轉移, 这便是过渡元素的盐类显示可变原子价的原因。

3. 随着原子序数的增加, 从原子中电子层組的排列, 便可看出, 每隔若干原子序数, 便出现一些最外电子层組分布类似的原子(即化学性质类似), 这就是周期表分周期的原因。

4. 每一族中各元素最外层电子与原子核的結合的能量大小, 决定它們彼此間在性质上的区别, 也决定它們的同类型化合物(如 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等)彼此間在性质