

无机化学

沈陽农学院

化学教研組无机課程組編

1960年秋

緒 論

第一节 化学研究的对象和性质

在自然界中存在着千千万万种不同的物質，我們根据物質存在的形式和性質來辨別和認識它們。一般說來，物質的特點在于佔据空間和具有質量。它們具有一定的物理性質（如聚集狀態，顏色，比重，熔點等等物理常數。）和一定的化學性質（如物質的氧化還原性，酸鹼性，熱穩定性等）在化學中主要研究物質的化學性質，而物質的化學性質往往與物質的組成及結構有關，因此研究物質的化學性質時，也必須同時研究物質之組成及結構，所以在化學中亦涉及物質的某些物理性質（如電學等），並成為不可分割的一部分。

物質常常經歷着各種各樣的变化。這是我們隨時都可以觀察到的。在變化後，沒有產生組成不同的新物質的變化，稱為物理變化，在變化後產生了性質及組成均不相同的新物質的變化，稱化學變化，如鐵生鏽，牛乳的腐敗等，在化學中主要是研究物質的化學變化，及其規律性。

總結以上所述，我們明確了化學的研究對象是物質的性質及其變化，更詳細地說化學的研究對象是宇宙間各種物質的組成、結構、性質以及物質的變化和伴隨着這些變化而發生的種種現象；它研究各種物質間的規律性的聯系和各種物質變化的規律。

化學是一門實驗科學，因此在化學的研究中必須從實際出發。客觀要求我們必須掌握實驗的技術，從實驗過程中進行正確的察觀現象，由觀察得知物質所表現的性質和行為以及它們的外部聯系。這是我們對物質認識的第一步，這種認識是初步的、感性的認識。如果把这些感性知識加以思考經過分析比較，抽引內在聯系而得出定律，定律是物質在一定條件下發展的某些基本聯系。這樣一來，我們的認識就更深入一步，這種認識叫理性認識。最初的所得之定律尚必須用其他實驗實踐來加以考驗和去嘗試、概括新的現象。實踐是真理的唯一的可靠標準。只有經受無數實踐考驗的定律，才是真正的客觀規律，象這樣從實踐出發，經過思維而提高到理性認識，然後再回到實踐中考驗的往返過程就是人類認識物質的科學的“認識”過程。這個認識物質的方法就是我們今後學習過程中的指導原則。

在無機化學的發展中，週期律的發現有着巨大的意義，它不僅概括了無數化學事實，把知識系統化而且找到了各種物質之間之內在聯系，從而成了化學研究工作中的指南，根據這個特點我們在學習無機化學時，時刻要掌握週期律，以便更好地認識事物之間的一些規律及其內在的原因，把它應用到實際需要中去。

第二节 化學的發展過程

人類的實際需要是化學發展的推動力，古代化學的發生是與當時的冶金、染色術及建築業等方面所提出的問題有直接聯系的，它是在當時數學、物理方面的發展的基礎上所建立起來的，但因化學發生在奴隸社會的末年，是經濟發展停滯的時期，人類的需要很少增長，生產發展也很慢，因此對化學的要求也很少，所以有關的理論亦是很不完善的。例如：最

初，关于物質的構成，在理論方面有兩個彼此互相關聯的基本問題。一個問題是：宇宙間多種多樣的物質，是不是由少數基本物質所構成的，另一個問題是：物質是不是能够无限地分割下去。关于第一個問題，古希腊著名的哲学家亞里士多德總結并發展了他以前的古希腊哲学家关于四元素的看法[四元素是指一切物質都是由水、火、气（或風）、土四種元素所組成]，他認為物質的多样性全靠这些性質以不同的比例相結合而產生。关于物質是不是能够无限地分割下去這一問題，德謨克利特認為宇宙間一切物質是由極端微小、坚硬、不能穿透，不可分割的粒子所組成，他把这些粒子叫做“原子”；他还認為原子的形狀和大小可能是多种多样的，它們是永远在运动着；各种物質的區別只是以原子数目、形狀和排列次序为轉移，这就是古代的原子論。

随着化学变化的实际知識的積累，这些知識和当时关于物質構成的理論相結合，產生了煉丹術，煉丹術發達最早的地方是中國、印度和埃及，以后又傳入阿剌伯及西歐，在前一階段，在中國以及在阿剌伯，煉丹術在化学的發展上還有一定的積極作用，在不断做實驗过程中，積累了一些关于實驗手續和化学反应的实际知識，制备了一些重要化合物，但在后来，則差不多完全陷入迷信，特別是煉丹術代表一种反動的、反科学的思潮，專門为宗教和封建主服务。

在15世紀中叶，欧洲進入文艺复兴时代，那时期的特征是在欧洲產生了资本主义因素，生活在化学面前提出了許多新的实际任务，因此化学的發展也开始有了轉变，自16世紀起，煉丹術在西歐开始衰落，以煉丹術改革者而出現的有巴拉塞里斯和阿格利柯拉，前者应用化学葯剂治病的經驗在化学中開出了一条新途徑，被称为医葯化学；后者在採礦和冶金方面，搜集并概括了在他以前所積累的全部經驗，写成了巨著“論金屬”，为化学開了新的、廣闊的应用范围，使欧洲工業掌握了当时的先進生產方法。

在17世紀时期，化学实践已远远超过了那时仍然佔着統治地位的亞里斯多德的自然哲学的理論水平。1661年英國波义耳提出了唯物的“化学元素”概念來說明物体的構成，但还提不出一个可以解釋一些重要化学現象的理論。

那时由于冶金工業的普遍發展，化学家注意到燃燒現象的解釋。德人史达文約在1700年提出了“燃素學說”，他認為有一种看不見的“燃素”存在于可燃物体内，燃燒就是失去燃素的現象，当金屬燃燒时，失去燃素，化为灰燼。1774年法國化学家拉瓦西提出了燃燒的氧化学說，才否定了燃素學說。

化学作为一門精确的科学，可以認為是在18世紀40年代开始，当时罗蒙諾索夫在理論上發展了分子—原子概念（1741年），并在化学中引入了定量研究方法。以后拉瓦西徹底地应用定量實驗摧毀了“燃素”理論并代之以新的概念——燃燒的氧化学說，它是解釋化学現象的一个重要理論，奠定了現代化学的体系。

以后随着產業革命，技術的發展，化学得到了很大的發展。根据廣泛的實驗材料，出現了許多重要的理論。1804年英國道尔頓總結了种种化学反应間的定量关系，在当量定律的基礎上建立了原子論，并提出了原子量的概念，还測定了一些元素的原子量。1811年，意大利化学家亞佛加德羅提出分子論，使道尔頓原子論所不能解釋的气体簡比定律得到了解釋。1869年，俄國化学家門捷列夫找到了所有化学元素間的內在联系——元素周期系。在60年代里另一成就，是俄國布特列洛夫提出的化学結構學說。

化学在19世紀末和20世紀初，受到物理学新發現的影响，获得了深入的發展。1898年居

里夫人提煉鐳成功。次年路瑟福發現 α 射綫及 β 射綫以後物理學家和化學家在這些發現的基礎上，對研究原子及分子的內部結構及其在化學過程中的變化，大大發展充實起來。

1918年路瑟福發明原子人工分裂法，1932年伊凡寧科發表原子核質子中子學說，1934年的約里奧·居里發現人工放射性，以及近幾十年來科學與工程的突飛猛進，人工合成的重大成就，到今天，出現了在最近的歷史階段上最具有革命性的事件，那就是利用原子內部的能，使人們獲得了原子能的应用。

在化學工業方面隨着工業的需要，無機合成、分析的新方法和稀有元素的發現及应用。相繼出現，使無機及分析化學方面有很大成就，同樣的，有機的合成和結構的研究，使高分子化學、橡膠、葯劑、染料、石油和催化理論方面有了很快的發展。

第三節 我國化學的發展

我國在實用化學方面發展得很早，在世界中有它卓越的地位。在遠古到紀元前二世紀，殷朝已發明了冶銅術，在紀元前一世紀到紀元後十一世紀這一階段中，實用化學發展更多，秦漢時已經廣泛地運用了鐵。煉丹術在當時非常盛行。其他如造紙、陶瓷業在這一階段中也有很大發展，紀元後十二世紀至十七世紀，這一階段中最大的成就是印刷術、火葯的發明及使用，在葯化學方面亦有很大發展，明朝李時珍即為研究葯化學方面一個最有成就的人，他曾著有“本草綱目”一書，歸納與總結了葯化學方面的成就。

十七世紀以後，近代的科學在歐洲已經開始萌芽發展。但是在我國由於封建社會殘酷的統治和剝削，科學的發展受到很大阻礙。近代化學是在十九世紀四十年代傳入我國的，外來的化學知識首先由我國近代化學的啓蒙者徐壽翻為中文，並建立了化學實驗室。

在二十世紀半封建半殖民地的年代里，帝國主義的侵略和壟斷，使我國的化學科學得不到很好的發展，只有數量不多的一些規模很小的研究機關進行化學研究工作，為化學打下了一點基礎，在化學工業方面，同樣由於沒有經驗基礎也很难有較大的發展。

1949年中華人民共和國成立，黨明確提出了“理論聯繫實際”的科學發展方針，創造了科學發展的一切條件，十年來在黨及政府的關懷下，我國的化學和化學工業有了極大的發展。在配合祖國自然資源的調查工作中，廣大的化學分析工作者對工業建設極需的各種金屬礦物，煤炭石油，建築材料，化工原料等作了大量的工作，使許多以往只靠進口的原料和成品，開始以國產品供應人民的需要，分析化學家研究了和解決了一些分析方法上的問題，這些工作已使我國一些豐產元素，例如鎢、鉬等，已由以往主要為出口礦砂的地方轉為祖國建設的物資，在化學工業領域內，石油化學家以不斷的努力研究祖國天然石油資源及合成方法，配合石油勘探工作，逐年逐月在擴大石油產量，硅酸鹽化學工作者為土木建築解決了眾多的建築材料的生產技術，高分子化合物化學工作者為中國塑料工業开辟了道路，抗生素的研究促進了人民保健急需的抗生素生產，農業化學工作者協助了農葯生產，掃除和減輕了舊中國農業中嚴重的病蟲害，對農業增產起了重要的作用。葯物化學家對人民重要疾病所需要的醫葯研究工作，幫助了某些葯物的生產。纖維化學工作者決定了中國造紙原料問題，使許多重要紙張由大量進口轉成開始出口。

在化學工業方面，也有極大的發展，化學工作者組成了各種隊伍，有效地支援了化工生產，在第一個五年計劃期間，採取了“重點發展化學肥料，相應發展酸、鹼工業”的方針，

在肥料工業、酸鹼工業、染料工業等都逐年擴大，幾種主要產品的產量增長情況如下：

如以1952年為100，則1957

化學肥料	412.9
硫 酸	327.7
燒 鹼	247.4
純 鹼	262.9

全國化學工業總產值1957年為1952年的379%增長了兩倍半。

第二個五年計劃期間，為了促進農發業展，儘快地增加糧食棉花和其他經濟作物的產量，逐步滿足工業和民用的需要，化學工業在第二個五年計劃期間的發展方向是：儘最大努力以儘可能快的速度發展化學肥料工業，以適應農業增產的迫切需要；儘最大努力發展合成纖維工業，同時適當地發展基本化學工業、有機合成工業、橡膠工業、醫藥工業。

第二個五年計劃期間的化學工業不論在建設規模和產品產量的增長速度方面都要比第一個五年計劃大得多，以若干主要產品為例，可以看出如下輪廓：化學肥料增長7—10倍，硫酸增長4—5倍，燒鹼增長1—2倍，塑料增長14倍，合成纖維從無到有，並將有數萬噸的產量，但是這些增長的數字在全民大躍進的情勢下，又將不斷增長，總之在今後的社會主義建設中化學與化學工業將有無限廣闊的前途。

第四節 化學與農業的關係

化學與農業有着廣泛而牢固的聯繫。這種不斷加強着聯繫是建立在化學在生物學中深刻滲透的基礎上的，在這兩門科學的銜接處，產生並很快地發展着生物化學、農業化學、土壤化學、微生物化學以及其他的科學。

化學在農業中多方面的深入，換一句話說就是農業化學化，對於種植業和畜牧業生產率的提高，發生着巨大的影響。

農業化學化的主要方面如下：

1. 利用肥料和化學方法改良土壤以提高收穫量。
2. 利用植物化學保護方法，即利用殺蟲劑、殺菌劑和一些其他藥劑來防治害虫及病菌以維護收成。
3. 利用生長刺激劑、除莠劑（消滅莠草的化學藥劑）、去葉劑（在收穫前引起植物葉子脫落的化學藥劑）以及抗菌素以加速和抑制植物和動物的生長。
4. 農林業廢品的加工，以便更充分而綜合的利用植物原料。

當然，農業化學化的道路並不只限於這些。

根據以上所述，不難體會化學在農學院中作為一門基礎課的意義，化學既與農業科學有如此密切之關係，要學的農業科學就必須具備有一定的化學基礎，因此，學習化學就是為以後學習農業科學創造條件。而化學本身內容是很廣泛而豐富的，目前已分成無機化學、有機化學、分析化學、物理化學、膠體化學、生物化學等等部門，今後將循序地學習這些化學知識。

第一章 化学基本定律及原子分子学說

I 化学基本定律

第一节 物质质量不灭定律

罗蒙諾索夫在1748年首先提出了这个化学变化的基本定律。这个定律可表述如下：

参加反应的全部物質的質量等于反应后所生成的全部物質的質量。

这个定律科学地为定量分析奠定了基礎，因而为精确地研究物質的組成以及化学反应進行的特征提供了可能性。

第二节 定組成定律

化学上採用定量方法去研究物質而得到的第二个重要規律是定組成定律。法國化学家普魯斯特，把各种不同的物質的組成作了精确地定量分析以后，在1799年提出定組成定律。

無論用什么方法获得的某化合物，其組成恒保持一定。

定組成定律是由分析法所得之結論，但也可用合成法來測定化合物的組成是一定的，例如电解水时，每得8个重量單位的氧总是得到1重量單位的氢。反之，如把氢和氧按1.008:8的重量之比相混合，化合后并无多余的气体。若其中某一气体的量較上述量为多，則多余部分并不参加化合，合成法与分析法的結果完全相同，因此定組成定律也可叙述如下：

当生成某物質时，諸元素恒按一定的重量比例相互化合。

第三节 当量定律

由定組成定律，我們知道每一种化合物有着确定的組成，且不因制备它的方法而改变。在这定組成定律建立以后，又通过精确地研究各种元素互相化合时的重量关系，得到了另一个極重要的規律，即当量定律。这个定律可表述如下：

各元素相互化合时的重量，与它們的当量成正比。

下面先說明一下什么是当量。

例如現有一些氢的化合物，其百分組成与重量組成的关系，如下表所示：

化合物	百 分 組 成		重 量 組 成	
氯化氢	氯97.26%	氢2.74%	氯35.5	氢1
甲烷	碳75%	氢25%	碳3	氢1
硫化氢	硫94.12%	氢5.88%	硫16	氢1
氯化钠	钠95.83%	氯4.17%	钠23	氯1
水	氧88.89%	氢11.11%	氧8	氢1

上表說明了在這些化合物中，與同一重量的氫（例如一個重量單位）相化合的其他元素的重量是多少，例如氯需要35.5重量單位，鈉需要23重量單位等等，這些元素不僅與氫相化合而且也可能彼此相化合，它們彼此間化合重量之比，就是它們與一重量單位氫相化合時的重量之間的比例，如下表所示：

化 合 物	重 量 組 成				
	氯	硫	氧	鈉	碳
氯 化 鈉	35.5			23	
四 氯 化 碳	35.5				3
一 氧 化 二 氯	35.5		8		
硫 化 鈉		16		23	
二 硫 化 碳		16			3
氧 化 鈉			8	23	
二 氧 化 碳			8		3

如果不取氫，而取一其他元素，如氧、氯等作為比較的标准，則也可得同樣的結果。這樣，對一切元素來說，都可以找出一個數值，表示它們相互化合時的重量關係。這個數值起初稱為化合量，後來，改稱為當量。

當量是某元素和1.008重量單位氫相化合時或是從化合物中置換同量的氫時所需的重量，當量的概念也可以推廣到複雜物質上。

某複雜物質與一當量的氫（1.008重量單位的氫），或一當量的氧（8重量單位的氧）或與一當量的任何其他物質完全作用時所需要的重量，稱為該複雜物質的當量。

例如1.008克氯能還原40克的氧化銅，所以40就是氧化銅的當量。硫酸的當量等於49，就是因為49重量單位的硫酸能與23重量單位的鈉完全作用的緣故。

第四節 倍比定律

許多元素能以幾種不同的重量比例相化合，這樣就會生成幾種不同的物質，例如銅與氧化合，當銅與氧之重量比為79.9%:20.1%時得氧化銅，如銅與氧的重量比為88.8%:11.2%時，則得性質不同的另一種化合物氧化亞銅。根據計算出在氧化銅中的銅的當量是31.8，而在氧化亞銅中的銅的當量是63.6，正好是氧化銅中銅的當量的二倍。

研究了上面的以及其他的相似的情況，道爾頓提出了倍比定律：

當兩種元素化合成幾種化合物時，則在這些化合物中，與一定重量的甲元素相化合的各乙元素的重量，互成簡單的整數比。

氮的五種氧化物可作為倍比定律最明顯的實例，其組成如下表：

氮的氧化物	百分組成		重量組成		所含氧的 相对重量
	氮	氧	氮	氧	
一氧化二氮	63.7	36.3	1	0.57	1
二氧化氮	46.7	53.3	1	1.14	2
三氧化二氮	36.9	63.1	1	1.71	3
二氧化氮	30.5	69.5	1	2.28	4
五氧化二氮	25.9	74.1	1	2.85	5

从倍比定律可得两个極重要的推論：

1. 由相同元素所組成的不同化合物，其重量組成通常是各不相同的，如右上例中，与一重量單位氮所化合的氧，或为0.57重量單位或为此值的2至5倍。因此，当一种化合物轉变为由相同的元素所組成的另一化合物时，其組成發生突变。

2. 当互相化合的各元素間重量之比發生变化时，常随之而出現新的性質。如上例因組成不同而引起的性質不同是自然界的一个普遍規律——最变到質变定律——的很明显的例証。

II 原子—分子學說

化学元素互相化合时，遵循以上所述的各定律。这些事实应该怎样解釋呢？原子—分子學說完成了这个任务，它奠定了現代化学的基礎。

第五节 原子學說

在18世紀40年代，罗蒙諾索夫就提出了关于物質結構的原子—分子學說的基本原理，包括原子的概念，而且提到了分子中原子的結合方式也影响着物質的性質，但是罗蒙諾索夫的这些关于原子—分子學說的卓越見解未被当时科学家們所承認，直到六十年后，才逐漸获得証明及承認。

元素化合时所遵循的各种規律的發現，使英國化学家道尔頓得以从量的方面來研究原子學說并应用原子的概念來解釋許多化学事实。

道尔頓的原子學說的基本內容歸納如下：

1. 一切物質都由極微小的質點——原子所組成，各原子是以吸引力互相結合起來的。
2. 每一个物質都是由它自己的原子所組成。元素由簡單的、不可再分的原子所組成；化合物由“复雜原子”所組成。在化学反应中“复雜原子”就分解成簡單原子。
3. 同一物質中所有的原子，它的形狀和重量都完全相同；但是与其他元素或化合物中的原子却不相同。
4. 当生成化合物时，“复雜原子”是由数目不多的簡單原子所組成。

道尔頓的原子學說可以說明有关化合物生成的一切基本定律，但是如果用現代眼光來看，它是有缺點的，例如道尔頓沒有發現簡單原子和“复雜原子”之間有性質上之差別等，

因而曾經阻礙了原子—分子學說進一步的發展。

道爾頓發表了原子學說，進一步就要測定各個元素的原子量。他知道原子太小不可能用實驗方法求得絕對重量，因此他決定用原子中最輕的氫原子重量為1，來測定其他元素的相對原子量。他把某元素的原子重量與氫原子的重量之比稱為該元素的原子量。

道爾頓根據某元素和氫所組成的化合物的分析結果，來測定該元素的原子量。但在實際測定中遭到了困難。例如，實驗得出，水是由1個重量單位的氫和8個重量的氧所組成的，所以在水的“複雜原子”（分子）中氫、氧兩種原子重量之比是1:8。但是要由此求出氧的原子量，還必須知道1個水的“複雜原子”（分子）是由多少個氫原子和多少個氧原子組成的。如果水的“複雜原子”是由1個氫原子和2個氧原子組成的，那麼氧的原子量就等於4，如果是由2個氫原子和1個氧原子組成的，那麼氧的原子量就等於16，其餘依此類推。因為當時道爾頓還沒有任何資料可以用來解決這個問題，他就作了一個最簡單的假定，認為水是由1個氫原子和1個氧原子組成的，由此，氧的原子量就等於8。這樣，道爾頓就把原子量和當量混為一談，而他所測的原子量實際上是當量。

上面所發生的困難，只有在原子學說中補充了分子的概念，發展成為原子—分子學說以後才被克服，而分子的概念，是亞佛加德羅根據蓋·呂薩克的气体反應體積簡比定律而提出的。

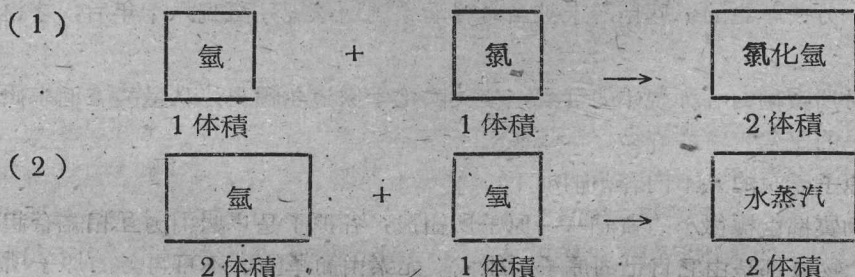
第六節 气体反应体积簡比定律

法國科學家蓋·呂薩克從1895年起就開始研究反應過程中气体體積間的關係，到1808年綜合了自己研究結果，得出下面的結論，即气体反應體積簡比定律：

在同溫同壓時，參加反應的各气体的體積和反應生成的各气体的體積互成簡單的整數比。

例如：當溫度和壓力相同時，在氫和氯生成氯化氫的反應中，用去的氫、氯的體積和生成的氯化氫的體積之比是1:1:2；在氫和氧生成的水蒸汽的反應中，氫、氧和水蒸汽的體積之比為2:1:2等。

上述關係，可用下圖表示出來



生成氯化氫、水蒸汽等體積關係

第七節 亞佛加德羅定律及原子—分子學說的確立

蓋·呂薩克气体反應體積簡比定律的發現引起了化學家的普遍注意，都希望利用這個定律能確定原子量的肯定數值。當時貝齊里烏斯提出了一個假定：在同溫同壓時，同體積的任

何气体都含有相同数目的原子。根据这个假定，如果在同温同压时，把某气体的重量和同体积的氢的重量相比较，就可求出该气体之原子量。但是这种假定立刻遇到了一系列的矛盾。原因是，假如同体积的气体含有相同数目的原子，那么1体积的氢和1体积的氯决不可能生成多于1个体积的氯化氢，因为氯化氢的“复杂原子”至少是由1个氢原子和1个氯原子组成的。但在实验中却得到2体积的氯化氢。在研究其他反应时也遇到同样的矛盾。

亚佛加德罗找到了说明盖吕萨克定律的关键，他在1811年指出：如果引进分子的概念，认为分子是所有物质可独立存在的最小质点，同时保留原子认为是元素在各种化合物中最小量的概念，就可解除上述的矛盾，亚佛加德罗的基本原理为

在同温同压时，同体积的任何气体都含有相同数目的分子。亚佛加德罗认为氢、氧、氯等气体的分子都是由两个原子组成的；氯化氢气体的分子是由1个氢原子和1个氯原子组成的，水蒸汽的分子是由2个氢原子和1个氧原子组成的。当氢和氯生成氯化氢时，1个氢分子（2个氢原子）和一个氯分子（2个氯原子）作用生成2个氯化氢分子（2个氢原子和2个氯原子），因此氢、氯、氯化氢体积之比为1:1:2。当氢和氧生成水蒸汽时，2个氢分子（4个氢原子）和1个氧分子（2个氧原子）作用生成2个水蒸汽分子（4个氢原子和2个氧原子），因此氢、氧、水蒸汽体积之比为2:1:2。

可用下圖清楚地表示这种关系：



生成氯化氢、水蒸汽等分子間关系的圖解

亚佛加德罗定律不僅圓滿地說明了盖吕·薩克的实验結果，并且还确定了气体分子內含有的原子数目，开辟了确定分子量及原子量的途徑，但这个定律在当时也并没有被公認，至1860年当國際化学會議根据卡尼查罗的論文报告，通过了关于原子和分子的概念的決議后才被公認，当时是这样划分这两个概念的：

分子是物質中能独立存在的最小質點，分子不能再分为不消失原物質基本化学性質的更小質點。

原子是元素在單質或复杂物質分子中的最小質點。

第八节 气体分子量的測定

根据亚佛加德罗定律，可以測定气体的分子量。在討論測定方法以前，應該先說明分子量和原子量的涵义。

原子和分子的絕對重量，数值太小，不能用直接称量的方法来測定。所以採用相对重量。原子的相对重量叫原子量，分子的相对重量叫分子量，它們都是沒有名数的。在实际計算中，以氢的原子量当作16作为比較的标准。現在氧原子重量的1/16就成为各种原子的重量單位。因为分子量是各原子的重量之和，所以也用原子量的單位來表示。这个單位称为國際“氢單位”。

某元素一个原子的重量用氧单位来表示时，叫做该元素的原子量。如1个氮原子重14.008氧单位，氮的原子量就是14.008；1个氯原子重35.457氧单位，氯的原子量就是35.457。

单质或化合物1个分子的重量用氧单位来表示时，叫做它们的分子量。例如1个水分子是由2个氢原子和1个氧原子组成的，重18.016氧单位，水的分子量就是18.016。

明确了原子量和分子量的涵义，现在来研究测定气态物质分子量的方法。

亚佛加德罗定律指出，在同温同压时，同体积的气体含有相同数目的分子，因此，在同温同压时，同体积的两种气体重量之比就等于它们的分子量之比。这关系可用下式表示：

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

式中 g_1 代表第一种气体的重量， M_1 代表它的分子量； g_2 代表同温同压时同体积的第二种气体的重量， M_2 代表它的分子量。

显然上式可写为：

$$M_2 = \frac{g_2}{g_1} M_1$$

今 $D = \frac{g_2}{g_1}$ ， D 表示在同温同压时，第二种气体比第一种气体重多少倍的数值，叫做第二种气体对第一种气体的相对密度，则得

$$M_2 = D \cdot M_1$$

因此，某气体的分子量等于该气体和另一气体比较所得的密度乘上这另一气体的分子量。通常以氢气作为求其他各种气体的标准。氢的分子量为2.016，求其他气体的公式为

$$M = 2.016 D_H$$

或把氢的分子量作成整数2则

$$M = 2 D_H$$

也可用某气体与空气比较时所得的密度求分子量，空气的平均分子量是29则

$$M = 29 D_A$$

气体的分子量还可以用另外一种方法来测定。这个方法叫做气体的克分子体积法。

在化学中，用做重量单位的除了克以外，更常用的是克分子。若一定量的物质，其重量以克示，在数值上等于它的分子量，则此一定量叫做1克分子。例如氧的分子量为32，则1克分子的氧就是32克的氧，2克分子的氧就是64克的氧。

现在，1克分子的任何物质所含的分子数已很精确也测定，等于 6.02×10^{23} 。此数即称为亚佛加德罗常数。

既然1克分子的任何物质都含有相同数目的分子，而在同温同压时，同体积的气体又都含有相同数目的分子，那末很明显地可以得到下面的结论：在同温同压时，1克分子的任何气体都占有相同的体积。实验测出，在标准状态时（ 0°C 和1大气压或760毫米汞柱），氧1升重1.429克。所以在标准状态时1克分子氧（32克的氧）所占的体积为 $32/1.429 = 22.4$ 升，氮1升重1.2506克，在标准状态时1克分子的氮（32克的氮）所占之体积为： $28.02/1.2506 = 22.4$ 升，因此，在标准状态时，1克分子的任何气体都占有22.4升的体积。这体积叫

做气体的克分子体积。

利用克分子体积就不难计算出气态物质的分子量。计算时，只需求某物质呈气态而处于标准状态时升重若干克，此值就是分子量。

例：0.7924克氯在 0° 和压力760毫米汞柱时的体积为250毫升。求氯的分子量。

$$250:22400=0.7924:x$$

$$x = \frac{22400 \times 0.7924}{250} = 71 \text{克}$$

所以氯的分子量等于71。

如果所测定的气体不是处在标准状态，则计算分子量的最简便的方法是利用门捷列夫方程式：

$$PV = nRT = \frac{g}{M} RT$$

式中P——气体的压力，V——气体的体积，T——气体的绝对温度（ $273^{\circ} + t^{\circ}\text{C}$ ），n——气体的克分子数（它等于气体的重量g克被它1克分子重量M（克）除得的数值），R叫做通用气体常数，它的数值随压力和体积的单位不同而不同。当压力的单位是大气压，体积是升时：

$$R = 0.082 \frac{\text{升} \cdot \text{大气压}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}$$

当压力是毫米汞柱，体积是毫升时：

$$R = 62400 \frac{\text{毫升} \cdot \text{毫米汞柱}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}$$

上式中的任何一个未知数，当其余的数值为已知时，就可计算出来。

例：304毫升的某气体在 25° 和压力为745毫米汞柱时重0.78克求该气体的分子量。

把题中诸数代入公式，并取 $R = 62400$ ，则得：

$$745 \times 304 = \frac{0.78}{M} \cdot 62400(273 + 25)$$

$$M = \frac{0.78 \times 62400 \times 298}{745 \times 304} = 64$$

在测定气态物质的分子量时，常常在水面上收集气体而量出其体积，因此，气体常被水蒸汽所饱和。在这种情况下，所读出的压力的数值，是被测定的气体的压力与气体中所含饱和水蒸汽的压力之和，但在门捷列夫方程式中P所代表的压力是被测定气体的压力，所以在应用这个方程式进行计算时，方程式中P的数值应等于读出的压力 and 在这个温度下饱和水蒸汽的压力之差。

例：在温度 17° 和压力751.5毫米时，在水面上收集了150毫升的氮，重0.17克。求它的分子量。（已知 17°C 时饱和水蒸汽的压力为14.5毫米。）

在门捷列夫方程式

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

中代入相应的数值：

$$P = 754.5 - 14.5 = 740 \text{ 毫米}$$

$$V = 150 \text{ 毫升}$$

$$g = 0.17 \text{ 克}$$

$$R = 62400 \frac{\text{毫升} \cdot \text{毫米}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}$$

$$T = 273^\circ + 17^\circ = 290^\circ$$

則得

$$740 \times 150 = \frac{0.17}{M} 62400 \times 290$$

$$M = 28 \text{ 克}$$

氮的分子量等于28。

第九节 原子量的测定

亞佛加德羅定律的成立不僅為分子量的測定开辟了道路，同時也為原子量的測定掃清了障礙。

元素的原子量有時可以很簡單地被測定出來。例如，應用氣體克分子體積法可以測出氮的分子量為71，同時1個氮分子是由2個氮原子組成的，所以氮的原子量等於35.5。

杜隆和普蒂發現很多元素的原子量和該原素的固態單質的比熱的相乘積，都近似6.4。這乘積是表示使一克原子的某元素的固態單質升高溫度1度所需的热量，叫做原子熱容量。根據這個關係，我們可以从原子熱容量求固體元素的近似原子量。例如我們从實驗測得某元素的固態單質之比熱為0.054則該元素的原子量應該為近似於 $6.4 \div 0.054 = 118.7$ （錫的原子量）。

從精確的測定當量可以求出準確的原子量。因為元素的原子量永遠是當量的整數倍。因此如果能通過分析各種化合物的組成，從而精確地測出元素的當量後，將近似原子量與精確當量比較，就可得出精確原子量。

例如：銻的當量等於38.25，比熱為0.053，求其精確原子量。

解：銻之近似原子量 = $\frac{6.4}{0.053} = 120.8$

$$\text{銻之當量} = 38.25$$

$$\text{近似原子量是當量的} \frac{120.8}{38.25} = 3.2 \text{ 倍}$$

因為原子量永遠是當量的整數倍，所以

$$\text{銻的精確原子量} = 38.25 \times 3 = 114.75$$

第二章 物質結構的基本概念

原子一分子學說確定後，雖然人們承認了物質由原子分子所組成，但是物質本身並沒有被看作為“存在於我們意識之外而為意識所反映的客觀實在”。換言之，人們對原子一分子缺乏真實感，氣體分子運動學說，提供了計算，具有任何質量的質點，隨高度而發生濃度變化的方法，貝林據此作了藤黃小球的試驗，結果與分子運動學說相符，而在較早的時期的亞佛加強羅常數（1克分子氣體含 6.02×10^{23} 個分子）亦通過了其他方法的証實，這樣使得分子，原子的絕對重量，與原子體積均能測定。例如Na的原子量為23。而比重為0.97則一克原子Na的體積為 $\frac{23}{0.97} = 23.7 \text{ cm}^3$ ，則每個Na原子體積為 $\frac{23.7}{6.02 \times 10^{23}} = 3.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 39 \text{ \AA}^3$ （埃）相當於每邊 3.4 \AA 立方體，以球形計算，則原子半徑為 1.8 \AA 。

I 原子結構簡介

第一節 原子結構的複雜性

十九世紀末葉以前，原子是單純的、不可分的最小質點的說法佔着統治的地位。雖然個別學者如布特列洛夫曾認識到，原子並不是本性上不能再分，而只是用我們所能達到的方法不能再分，並且亦祇是在現在所知道的化學過程中保持不再分開，但是在新的過程中就可能分開，這種過程將為後人所發現，但是所有這些見解在當時不能用任何實驗的資料加以証實。直到十九世紀末年，由於一些驚人的發現迫使人們放棄了原子是不可分割的觀念。証實了在一定條件下原子被破壞，同時生成其他原子的可能性。這樣就產生了並開始迅速地發展了原子結構的學說。

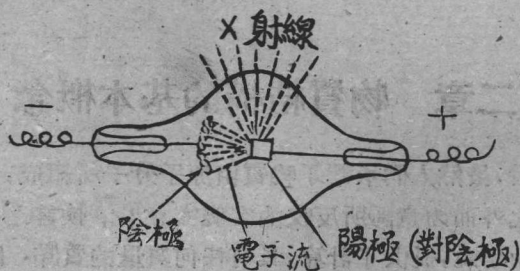
研究陰極射線的性質可得到這樣結論：陰極射線是一群帶有負電荷的極小的質點，它們從陰極射出。用特殊的方法能測出這些質點的質量和所帶的電荷，測定的結果得出，每個高達二分之一光速的速度質點的質量等於氫原子質量的 $1/1840$ ，所帶的電荷為 1.60×10^{-19} 庫倫，或 4.80×10^{-10} 靜電單位。尤其值得注意的是這些質點的質量和它所帶的電量與殘留在管內的气體的性質和制成電極的物質，以及實驗時的其他條件都完全無關。

這些實驗的結果說明了：陰極射線是具有極小的質量並帶有負電的質點流。這種質點就被稱為電子。在陰極管內，電子是在放電的影響下從陰極放出的，但電子也能在其他情況下產生。例如：一切金屬在灼熱時都能放出很多電子；很多物質在紫外線和倫琴射線的照射下，也能放出電子來。

電子可以從各種不同物質內分離出來的事實，說明了在一切原子內都含有電子。

1895年德國的物理學家倫琴發現，陰極射線射在固體上時，會從固體上放出一種和陰極射線不同的射線，這種射線後來叫倫琴射線（又叫X射線），並證明它是一種波長極短（ 10^{-9} 至 10^{-6} 厘米，比紫外線的波長更短）的和光同類的電磁波，它是看不見，但能透過不透光的固

态物質（如金屬、黑紙等），使照相底片感光。



倫琴射綫管

倫琴射綫能使气体离子化。当它通过气体时，气体就具有导电的能力。研究的結果說明，气体的导电性是由于生成帶有正、負电荷的气体粒子（就是所謂离子）所引起的，所以我們說气体被离子化了。

离子的產生，对于原子中含有电子的事实提供了新的証据。很显然，在倫琴射綫的作用下，电子从气体的中性原子和分子中逸出，而使这些原子和分子帶正电荷；同时，另一些气体分子就与逸出的电子相結合，变为帶負电的离子。

倫琴射綫發現之后，隔了一年，別凱萊尔發現鈾鹽会發射出不可見的射，照相底片尽管用黑紙包裹，仍旧会受到感光。稍后，居里夫人發現鈾的化合物也有着同样的性質，她把这种性質称做放射性。（所謂放射性即指其不断發射能量成为热、光及不可見的輻射）1898年居里夫妇从瀝青鈾礦發現了放射性比鈾更大的兩種新元素釷及鐳。

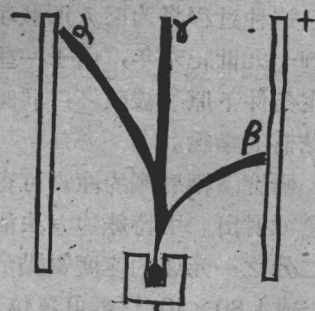
放射性的研究指出了，射綫是复雜的，如果将鐳的制品置于小鉛盒中，然后把它放在一个强電場中，那末射綫就分成 α - β 和 γ 射綫。

α -射綫偏向負極，它是由 α -質點所構成的質點流，帶有陽电荷并具有質量，其質量为氫原子質量的四倍，以后發覺 α -質點是具有兩個陽电荷的氮原子，即氮的原子核。

β -射綫偏向正極，它們也是質點流（ β -質點）， β -質點帶有陰电荷，其質量为氫原子質量的 $\frac{1}{1840}$ 它的电量比 α -質點少一倍它就是自由电子。 β -射綫和陰極射綫的唯一区别在于它們的速度不同。 β -質點几乎比陰極射綫快一倍。它能穿透厚为三毫米的鉛板。

γ -射綫为不帶电荷的質點，它与倫琴射綫十分相似，是一种与光相似的波动。 γ -射綫的波長远比可見光、紫外綫为短， γ -射綫具有强大的穿透能力，当它穿透过厚达30厘米的铁板后，仍可發現它的存在。

發現了放射性以后，使我們对于原子是复雜的粒子的事实已不再有什么怀疑了。由于放射性元素的蛻变，不但从原子中分出电子（ β 質點），而且分出氮离子（ α 質點），这些都說明原子并不是不可分割的。上述这些新的發現為我們進一步探求原子內部結構提供了很好的綫索。



α, β 射綫在電場中發生偏轉的情形

比倫琴射綫的波長还短。

第二节 含核原子模型

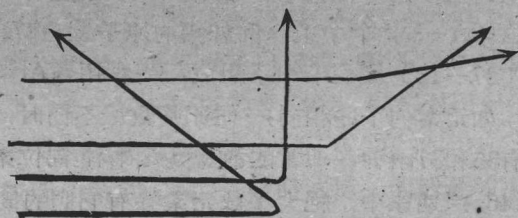
电子发现以后，从1897—1898年物理学家开始研究原子的结构。由于电子被证明是原子的一个组成部分，而整个原子却又在电性上是中性的，它必然还含有某种带正电荷的组成部分，而且这部分所带正电量应该是和原子中所含电子的总的负电量相等。从这点出发，有人提出一种假想的原子模型，认为原子是一个球形的东西，球内平均的分佈着正荷，同时里面嵌有一定数目的电子。1911年英国的物理学家路瑟福研究了 α 质点在气体或其他物质中运动的情形，指出上述的原子模型是不正确的，后来并提出了自己的见解。

路瑟福用一定实验的方法可将 α 质点在空气中运动的途径，变成可见的现象，并将它摄成照片。这个途径可以长达11厘米，虽然空气分子之间有很大的空隙，但从理论上计算，在这样长的距离内，他会碰到几十万个原子，实验结果指出， α 质点的途径是一直线。

在另一方面，路瑟福发现当一束 α 质点穿过金属薄片时， α 质点的途径并不是平行的，而是稍有分散，即发生了所谓散射现象，偏转的角度一般并不太大，但也有极少数（8,000到10,000个中有一个）偏转特别厉害，甚至有个别 α 质点好象碰到了坚硬的不可穿透的东西而弹回来，具有较大质量的带二个阳电荷的 α 质点，以高速射出，只是在它的途径中遇到了巨大的阳电荷，集中在很小的体积中而成为具有较大质量的障碍物，才有发生剧烈偏转的可能，这个障碍物的体积，必须很小，否则它的电场不够强大，不能使 α 质点发生很大的偏转，电子的质量很小， α 质点接近电子时只有电子让开， α 质点很少会因碰着电子而改变自己的途径的。

路瑟福认为这个带阳电荷的“障碍物”就是原子的核。只有那些 α 质点逼近原子核时，才会发生 α 质点的散射，直接碰到原子核的 α 质点，才会弹回。（如图）

路瑟福于1911年提出了它的含核原子模型（或行星系式原子模型）：在原子中心有一个带阳电荷的核，它的质量几乎等于原子的全部质量，电子在它的周围沿着不同的轨道运转，和行星环绕太阳运转相似。电子的多少取决于原子核的阳电荷数值，电子在运转时所产生的离心力和原子核对电子的吸引力平衡，因此电子能够与



α 质点通过原子本身的途径

原子核保持一定的距离，亦和行星和太阳保持一定距离一样。从实验得出，原子、电子和原子核大小的数量级如下：1个原子直径约为 10^{-8} 厘米，电子的直径约为 10^{-13} 厘米，原子核的直径约在 10^{-14} — 10^{-12} 厘米之间。原子核和电子仅佔整个原子所佔空间的极小一部分，原子的绝大部分是空的，因此大多数 α 质点可以通行无阻地穿透过去，只有接近原子核才会产生显著的斥力而。

第三节 原子核的电荷及原子核的结构

在原子理论发展的初期，确定各种原子所含原子核的正电荷成为首要的任务之一。由于整个原子在电性上是中性的，只要找出原子核的电荷（简称核电荷），那末围绕原子核的

电子数也就确定了。在解决这个问题时，倫琴射綫的研究給了很大的帮助。

1913年英國物理学家摩斯萊系統的研究了用各种化学元素制成的对陰極所得倫琴射綫的波長 λ (音蘭泊打) 發現各种元素的原子序数和它們的倫琴射綫的波長的倒数的平方根成直綫关系。可以公式表示如下：

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

Z代表原子序数，a与b为常数。

根据这种关系可以准确地找出元素的原子序数。

与此同时，有人从原子結構理論導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：原子的核电荷，在数值上等于元素的原子序数。

1920年，英國的物理学家查德威克，精确地進行了 α 質點散射的研究，使質點穿过銅、銀、鉑金屬薄片，用这种方法直接測得的銅、銀和鉑的核电荷如下：

	銅	銀	鉑
核电荷 (实验所得平均数)	29.3	46.3	77.4
原子序数	29	47	78

如果考慮到不可避免的实验誤差，應該承認所測得的数值和原子序数是十分符合的。

根据前面所述，我們知道原子核可以放射出 α 質點和 β 質點，并使知道原子核帶有正电荷，那么，到底原子核的結構是怎样的呢？它是由那些質點所組成的呢？

1919年路瑟福用 α 質點去打击氮时，發現有質子放出來，这个实验結果說明質子亦是原子核中基本質點之一，質子的質量和氫原子的質量几乎相等（氫原子失去一个电子后就是質子）它帶一个正电荷。1932年發現了中子，它是中性不帶电的微粒，質量为1。同年，苏联物理学家伊凡宁柯發表他的关于原子核結構的質子——中子學說，他認為原子核是由質子和中子所組成的。假如一个元素的原子質量为A，原子序为Z，原子核的基本組成就是Z个質子，(A-Z)个中子，例如鋁的原子量为27，原子序为13，則鋁的原子核中是由13个質子和(27-13)即14个中子組成，一般用 ${}_{13}\text{Al}^{27}$ 符号表示：

如元素的子序相同，而原子質量不同时，称为同位素，例如Cl的原子序为17，它的原子量有35和37两种，通常的氯就是这两种同位素所組成，所以氯之原子量在之35到37間——35.46，週期系中，絕大多数元素都有它們的同位素組。

由于决定原子的化学性質的因素是核电荷，不是質量数，而同种元素的各种同位素的核电荷是相同的，因此，同种元素的同位素的化学性質是一样的。如果把已知的少量放射性同位素和普通的元素混和，進行种种化学試驗，則同位素也必須跟随此元素的踪跡而進行，利用示踪作用的同位素称示踪物，作示踪物的同位素，由于它的放射性易于認識。

同位素由它的示踪作用而服务于各种学科，不論工業、農業、医学上，目前均广泛地应用示踪原子來進行科学研究。

第四节 玻尔的原子結構理論

路瑟福的原子核模型假定电子繞着原子核旋轉。但是按照經典的电磁理論，电子在原子核的电場中旋轉时，應該輻射电磁能，在非常短的時間內（因为电子繞核旋轉的頻率很