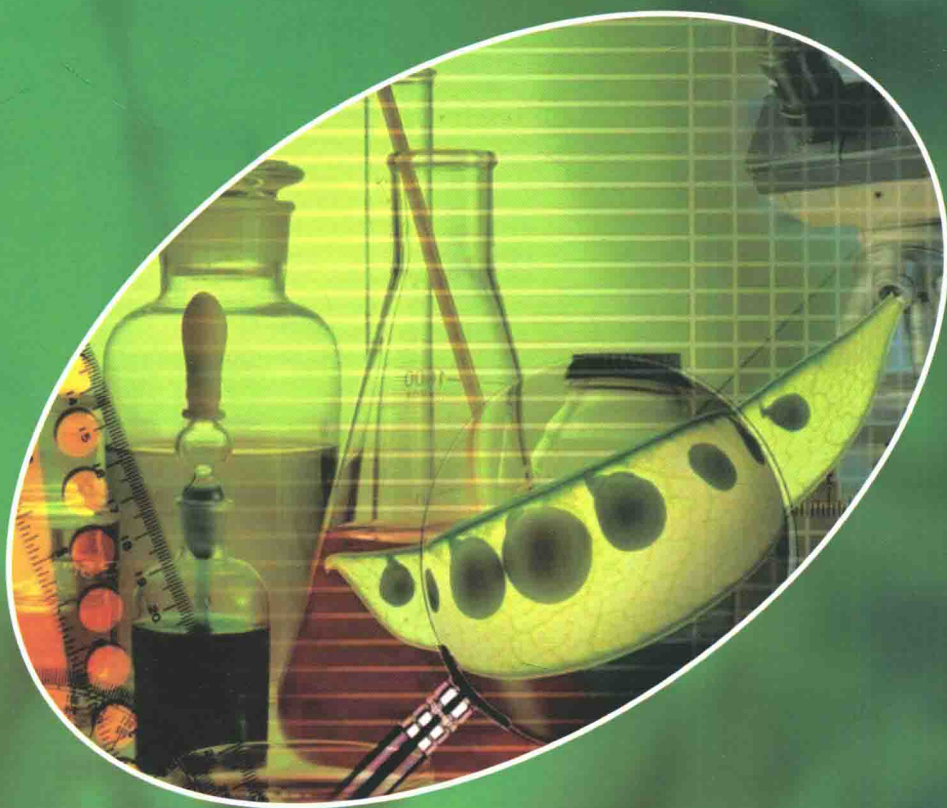


全国高等医药院校精品规划教材

YAOYONG JICHU HUAXUE

药用基础化学

刘德秀 石 慧 主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

全国高等医药院校精品规划教材

YAOYONG JICHU HUAXUE

药用基础化学

主 编 刘德秀 石 慧

副主编 潘华英 黄晓英

医药指导 戈大春

编 者 (以姓氏笔画为序)

丁秋玲 常州卫生高等职业技术学院

尤彩芬 苏州卫生职业技术学院

戈大春 苏州市吴中人民医院

石 慧 苏州卫生职业技术学院

向 敏 苏州卫生职业技术学院

刘存瑞 苏州卫生职业技术学院

刘德秀 苏州卫生职业技术学院

李 丽 苏州卫生职业技术学院

李 洋 苏州卫生职业技术学院

李明梅 盐城卫生职业技术学院

杨 斌 苏州卫生职业技术学院

吴 斐 苏州卫生职业技术学院

张立光 苏州卫生职业技术学院

张新胜 苏州卫生职业技术学院

周 琳 苏州卫生职业技术学院

庞芬只 苏州卫生职业技术学院

郝丽娜 苏州卫生职业技术学院

黄晓英 苏州卫生职业技术学院

潘华英 苏州卫生职业技术学院



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书为全国高等医药院校精品规划教材。

本书在内容选择和体系编排上力求有所创新。本书理论部分绪论、物质结构、烃、烃的衍生物、立体化学基础、天然有机化合物、溶液、化学反应速率和化学平衡、定量分析化学基础、化学分析法、仪器分析法等 10 个模块组成,打破了传统化学学科界限。为了增强学生学习的目的性、自觉性,以及教材内容的可读性、趣味性,突出培养学生分析问题、解决问题的能力,提高学习质量,在教材中设立了单元目标、知识链接、知识拓展和目标测试等环节。为了使理论教学与实践教学紧密联系,还编写了与理论知识相配套的实验内容。

本书主要供医药卫生药学类专业学生使用,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

药用基础化学/刘德秀,石慧主编. —武汉:华中科技大学出版社,2015.8
ISBN 978-7-5680-1193-8

I. ①药… II. ①刘… ②石… III. ①药物化学 IV. ①R914

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 201809 号

药用基础化学

刘德秀 石 慧 主编

策划编辑:史燕丽

责任编辑:程 芳 熊 彦

封面设计:原色设计

责任校对:张会军

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321913

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉科源印刷设计有限公司

开 本:880mm×1230mm 1/16

印 张:26.5

字 数:910 千字

版 次:2015 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:78.00 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前言

QIANYAN

药用基础化学是医药卫生药学类专业的专业基础课程,它的中心任务是为学习后续药专业课程奠定基础。药用基础化学主要内容包含了药学专业“必需和够用”的有机化学、基础化学和分析化学等化学知识。随着经济社会和医药卫生事业的快速发展,高等教育的大众化和普及化,教育方式的针对性和个性化,经编写组广泛调研论证,力求编写出一本围绕药学专业培养目标而且有助于培养学生综合职业能力的药用基础化学教材。

本教材围绕专业培养目标,以药学类专业毕业生从事的工作岗位和工作任务为依据,以扩充知识和提升能力为目的,以培养科学方法和强化应用为原则,将有机化学、基础化学与分析化学的主体内容融为一体,为药学类专业学生进一步学好后续课程留下“窗口”。同时,为了满足个别学生的个性化学习需求,特别编写了物质结构的相关知识,它包含了原子结构、现代价键理论及分子间力等内容,以便学生能更好地把握基础知识,顺利进入有机化学部分的学习。

教材采用模块式编写,在内容选择上,充分考虑了高等医药卫生职业教育的特点,按照学生的认知特点和药学类专业岗位工作任务安排教学内容。本教材注重用通俗易懂而且科学、生动的语言阐述基础知识、基本理论,避免了烦琐的理论推导和理论分析,尽量选用药学工作岗位中常见化合物或化学现象讲解,以培养学生分析问题、解决问题的能力。

在内容选择和体系编排上力求有所创新。本教材理论部分由绪论、物质结构、烃、烃的衍生物、立体化学基础、天然有机化合物、溶液、化学反应速率和化学平衡、定量分析化学基础、化学分析法、仪器分析法等 10 个模块组成,打破了传统化学学科界限。有机化学部分内容包括各类化合物的结构、性质和与医药有关的重要有机化合物,强化各类有机化合物的结构特征和结构与性质的关系;基础化学部分内容包括溶液的组成和各种表示方法、影响化学反应的各种因素及在生物化学反应中的应用;分析化学部分内容包括经典的化学分析法和常见类型的仪器分析法以及这些分析法在药物分析中的应用。在相应单元中介绍了典型药物的合成路线的构建、官能团的引入、有机合成条件的选择、典型试剂在药物合成中的应用,分析手段、分析方法在药物的提取、分离和鉴定中的应用等知识,使学生对药物的合成和药物分析有所了解。为了增强学生学习的目的性、自觉性,以及教材内容的可读性、趣味性,激发学生学习的主动性,突出培养学生分析问题、解决问题的能力,提高学习质量,在教材中设立了单元目标、知识链接、知识拓展和目标测试等环节,希望学生的学习有所裨益,同时,为了使理论教学与实践教学紧密联系,还编写了与理论知识相配套的实验内容。

本教材由苏州卫生职业技术学院刘德秀、石慧任主编,潘华英、黄晓英任副主编,苏州市吴中人民医院药剂科主任戈大春担任医药指导,邀请药学类专业课程老师全程指导教材编写的工作:向敏担任总指导,李洋指导模块 1、2、3,尤彩芬指导模块 4、5,张立光指导模块 8、9、10。具体的编写分工为刘德秀编写绪论、模块 1、模块 2 和模块 3,潘华英编写模块 4 和模块 5 和实验部分,黄晓英编写模块 6、模块 7 和模块 8,石慧编写模块 9、模块 10 和附录,李明梅编写模块 2,丁秋玲编写模块 6,张新胜编写模块 4,郝丽娜编写模块 3,庞芬只编写模块 10,周琳编写模块 7,李丽、刘存瑞编写附录,杨斌、吴斐编写实验部分。

在本教材编写过程中,得到了各位编者所在单位和华中科技大学出版社的大力支持,在此表示衷心的感谢!另外在本教材编写过程中参阅了国内外的有关资料,谨向有关的作者一并致谢!

限于编者的水平,教材中疏漏和不妥之处在所难免,恳请使用本教材的师生批评指正,以便不断修改,使本教材更臻完善。

编者

目录

MULU

绪论	/1
模块 1 物质结构	/3
单元 1 原子结构	/3
单元 2 分子结构	/13
单元 3 分子间的作用力和氢键	/19
模块 2 烃	/22
单元 1 有机化合物概述	/22
单元 2 烷烃	/28
单元 3 烯烃	/35
单元 4 二烯烃	/41
单元 5 炔烃	/44
单元 6 脂环烃	/47
单元 7 芳香烃	/50
模块 3 烃的衍生物	/61
单元 1 卤代烃	/61
单元 2 醇、酚、醚	/68
单元 3 醛、酮、醌	/82
单元 4 羧酸、羟基酸和酮酸	/92
单元 5 羧酸衍生物	/104
单元 6 含氮有机化合物	/115
模块 4 立体化学基础	/132
单元 1 立体结构	/132
模块 5 天然有机化合物	/146
单元 1 油脂和磷脂	/146
单元 2 杂环化合物和生物碱	/151
单元 3 糖类	/164
单元 4 氨基酸和蛋白质	/177
单元 5 萜类和甾体化合物	/188
模块 6 溶液	/198
单元 1 分散系	/198
单元 2 溶液组成的表示方法	/199
单元 3 胶体溶液	/203
单元 4 稀溶液的依数性	/207
单元 5 电解质溶液	/210
模块 7 化学反应速率和化学平衡	/226
单元 1 化学反应速率	/226
单元 2 化学平衡	/230
模块 8 定量分析化学基础	/236

单元 1	分析化学概述	/236
单元 2	分析天平与称量方法	/238
单元 3	定量分析的一般步骤与误差	/241
单元 4	分析数据的处理与分析结果的表示方法	/246
模块 9	化学分析法	/254
单元 1	滴定分析法概论	/254
单元 2	酸碱理论与酸碱平衡	/264
单元 3	沉淀溶解平衡和沉淀滴定法	/282
单元 4	配位平衡和配位滴定法	/290
单元 5	氧化还原反应与氧化还原滴定法	/304
模块 10	仪器分析法	/321
单元 1	电位分析法	/321
单元 2	紫外-可见分光光度法	/327
单元 3	原子吸收分光光度法	/341
单元 4	经典色谱法简介	/347
单元 5	气相色谱法	/359
单元 6	高效液相色谱法	/366
实验部分		/374
实验 1	乙酰苯胺的熔点测定	/374
实验 2	常压蒸馏及沸点测定	/375
实验 3	减压蒸馏	/376
实验 4	葡萄糖溶液旋光度的测定	/378
实验 5	乙酸乙酯的制备	/379
实验 6	乙酰水杨酸的合成	/380
实验 7	从茶叶中提取咖啡因	/382
实验 8	常见有机官能团性质验证实验	/383
实验 9	电解质溶液	/384
实验 10	溶液的配制	/386
实验 11	同离子效应和缓冲溶液	/387
实验 12	电子分析天平称量练习	/388
实验 13	滴定分析仪器基本操作练习	/389
实验 14	盐酸滴定液的配制和标定	/391
实验 15	氢氧化钠滴定液的配制和标定	/391
实验 16	药用硼砂含量的测定	/392
实验 17	食醋中总酸度的测定	/393
实验 18	氯化钠注射液中氯化钠的含量测定	/394
实验 19	EDTA 滴定液的配制、水的总硬度的测定	/395
实验 20	硫代硫酸钠滴定液的配制与标定	/396
实验 21	维生素 C 片中抗坏血酸含量的测定	/397
实验 22	直接电位法测定溶液的 pH 值	/397
实验 23	KMnO ₄ 吸收曲线的绘制	/398
实验 24	药用 KMnO ₄ 的含量测定(UV-VIS 法)	/399
实验 25	L-抗坏血酸中铜的含量测定(AAS 法)	/400
实验 26	氢化可的松中甾体的薄层色谱	/401
实验 27	地西泮注射液的含量测定(HPLC 法)	/402
实验 28	诺氟沙星胶囊的含量测定(高效液相色谱法)	/403

附录	/405
附录 A 常用实验试剂的配制	/405
附录 B 常用基准物质的干燥温度和应用范围	/406
附录 C 弱碱的解离常数(18~25℃)	/407
附录 D 无机弱酸和某些有机弱酸的解离常数(25℃)	/407
附录 E 难溶电解质的溶度积常数	/408
附录 F 常用元素的相对原子质量表	/409
附录 G 常见化合物的相对分子质量表	/410
附录 H 常见电对标准电极电位表(25℃)	/411
附录 I 元素周期表	/413
主要参考文献	/414

绪 论

一、药用基础化学研究的对象和目的

药用基础化学是一门为药学专业提供相关化学知识的专业基础课。它不是为培养化学专业人才而开设的系统课程,而是药学与化学相结合的一门交叉课程,是围绕药学专业培养目标来培养学生基本化学素养的重要基础课程。

人类生活在千变万化的物质世界之中。化学以人类周围的物质作为研究对象,把物质的化学变化及应用作为它的主要研究课题。因此化学是一门在原子、分子或离子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的相关理论和技术的一门学科。药用基础化学的内容包括:有机化学、基础化学和分析化学中与药学相关的三部分内容。有机化学部分主要介绍与药物相关的有机化合物的组成、结构、性质、合成、应用以及它们之间的相互转变和内在联系;基础化学部分包括溶液的组成、性质、表示方法等知识;分析化学部分介绍的是研究物质化学组成的分析方法、基础理论和分析技术。

天然资源丰富多样,人类为了更好地利用这些资源,就必须运用化学方法对有用的物质进行提取和加工。由此可见,研究药用基础化学的目的就是通过研究物质化学变化的规律和过程去指导药品工业生产,以更好地开发自然、利用自然、满足人类的需要,促进人类社会的健康发展。

二、药用基础化学与药学

药物是用于治疗、预防和诊断疾病所用的化学物质的总称。根据目前所使用的药物来源可分为三大类:天然来源的植物药、矿物药及来源于动物组织的药物;微生物来源的药物,如抗生素等;化学合成的药物,也就是所谓的化学药物或西药。目前大多数药物是通过化学合成的;有些来源于天然的药物或微生物也可通过化学合成的方法制得;也有些是以天然产生为主要原料进行修饰后制得的。尽管有些药物的有效成分还不清楚,或化学结构尚未阐明,但无论如何它们均属于化学物质。所以说“药物是特殊的化学品”。

人类应用动物、植物和矿物等天然产物预防和治疗疾病已有数千年的历史,而药物与化学的最早结合则来源于古代炼丹术。在古代中国、欧洲与阿拉伯,都有炼丹家们制备各种富有争议和神奇色彩药物的记录。炼丹术为人类利用化学方法制备药物起到了奠基石的作用,但这只是原始的而且缺乏科学依据。

19世纪以后,随着自然科学技术的发展,化学在药物科学的应用得到了广泛的发展。当时,主要是利用化学的方法提取天然药物中的有效成分,许多药物开始涌现,如吗啡、可卡因、奎宁、阿托品等,通过对天然药物中的有效成分的研究,不仅可以更准确地进行药理实验和临床应用,而且还能更精确地测定其理化性质、化学结构以及确定其合理用量等,从而为以后的大量化学合成制备化学药物奠定基础。

药用基础化学是根据药学专业需要,结合专业特点介绍基础化学知识、化学理论和技能的学科,它在药专业中的作用如下:利用药用基础化学知识对药物的组成、结构和成分进行分析;利用相关理论和技术对药物效能进行分析;选择合理的路线进行药物的合成和研制;利用合理的技术和相应的分析方法对药物进行鉴定;根据物质的性质提出药品的保存方法等。

三、药学专业学习药用基础化学的意义

药用基础化学是药专业的专业基础课,它为后续课程提供必要的基础知识和技术技能。药学科学是生命科学的一部分,其任务是研制预防和治疗疾病、促进身体健康、保护劳动力的药物,并揭示药物与人体及病原体间相互作用的规律。药物是一类具有特定用途的物质,而化学正是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。无论是药物的合成、天然药物成分的提取和分离,还是药理学、病理学和药剂学研究,都依

赖于化学知识和技能。因此,在学习药学专业课之前就必须掌握必要的化学知识。

通过对药用基础化学的学习,有助于获得从化学角度发现问题、分析问题和解决问题的能力,这对于毕业后从事与药学相关专业工作是十分必要的。尽管计算机技术正在迅速提高理论计算在化学中的地位,但就其本质而言,化学仍然是一门以实验为主的科学。化学家采用实验与理论相结合的方法研究物质的微观结构与宏观性质的关系;对于药物来说,也就是药物分子的结构与药效的关系。无论是无机药物还是有机药物,无论是合成药物还是天然药物,只有充分了解它们的结构与性质,才能合理地使用药物和称职地从事药物的研制、生产、分析、管理等工作。

在生活中也离不开化学。如果用煤气做饭时不注意通风,室内的 CO_2 过多,就会导致大脑供氧不足,使人容易疲劳、注意力不集中;由碳酸盐、可溶性磷酸盐和蛋白质构成缓冲系统维持血液的酸碱平衡,如果血液的 pH 值过低或过高则产生酸中毒或碱中毒而危害健康;我们生活的环境质量是否会对人体健康产生影响、如何健康饮食、如何保健、食品药品以及衣物等的存放等都离不开化学知识。如果了解一些化学知识,就可以提高自己的生活品质。

此外,在学习包括药用基础化学在内的自然科学的过程中,会逐渐形成一种理性思维方式,且该种思维方式会深刻而持久地影响你的生活和工作。

四、如何学好药用基础化学

要学好药用基础化学,首先要了解该课程的特点和化学知识的结构特点。

药用基础化学是一门以实践为基础的自然科学。它具有高度的抽象性和严密的逻辑性,如物质结构理论、化学动力学和化学热力学等;又具有生动的形象性和趣味性,如物质性质的描述、反应现象的观察、化学实验的操作等。因此对药用基础化学的学习既要学好理论知识,又要重视实践技能的培养。

化学知识结构不仅有着普遍性和特殊性的联系,又有着相似性和递变性的联系。如在元素性质的介绍中,通过对同一主族元素(如卤素)从其单质、氧化物、氧化物的水化物等方面,对这些物质的存在、制取、结构、性质、用途等方面的学习,推广到其他同族元素的学习之中。在这个基础上,总结出共性(即普遍性),区别出个性(即特殊性),元素周期律则体现了相似性和递变性这一化学知识结构的特点。在有机物质知识的学习中同样体现了相应的特点。

物质的结构、性质、用途、存在和制法,有着密不可分的联系:结构→性质→用途;性质→存在→制法。因此以性质为中心,抓住这两条线索,应用元素周期律、有机化合物结构特征,就很容易使药用基础化学的学习内容规律化和系统化。

在药用基础化学的学习中,还要注意联系实际,尤其要联系专业、联系社会、联系生活,做到学以致用。

学好药用基础化学,有助于培养药学专业学生科学的逻辑思维能力和科学的世界观。与其他学科一样,还应把学习药用基础化学知识与提高自身的综合素质有机地结合在一起,提高自身的人文素养和人格品质,崇尚科学精神,自觉抵制伪科学,为建立人与自然和谐共处的绿色文明做出自己应有的贡献。

模块 1 物质结构

自然界的物质种类繁多,其性质各不相同,而物质在宏观上的性质差异是由物质的内部微观结构不同引起的。许多物质结构呈现多个层次,其最小的结构单元以特定的方式构成了高级结构。例如,从宏观层面上看,构成人体的包括各种器官;从微观层面看,它们又是由细胞所组成的。细胞是维持物体生命活动的最小结构单元,保持物质化学性质的最小微粒则是分子,而分子又是由原子组成的。细胞内外有各种各样的大分子和小分子物质,如蛋白质、核酸、脂类、糖类、电解质等。要深入了解生理和病理现象,揭示疾病的发生和发展过程,以便研制出有效的预防和治疗药物。我们研究和开发药物,无论是从天然物质中提取和分离有效成分,还是进行化学合成,都离不开结构鉴定;对于药物的作用靶点也需要从分子水平上进行研究,因此就需要深入认识分子的结构和组成。



单元 1 原子结构

单元目标

- ※ 掌握原子的组成和同位素的概念。
- ※ 掌握原子核外电子的排布和元素周期律。
- ※ 熟悉原子核外电子的运动状态。
- ※ 了解同位素在医学上的用途。
- ※ 会运用元素周期律判断元素的性质。

化学变化异彩缤纷,新物质层出不穷。虽然自然界或人工合成的化合物数目庞大,而且还在迅速增加,但都是由九十余种稳定元素中的某些原子按一定种类、数目和连接方式组成。物质的性质由分子决定,而分子结构又取决于构成分子的原子的种类、数目和连接方式。只有充分了解原子结构,才能更好地认识分子结构,从而认识物质的性质。

1. 原子的组成

(1) 原子的组成

原子一词来自希腊文,意思是不可分割的。公元前 4 世纪,古希腊物理学家德谟克利特提出这一概念,并把它当作物质的最小单元,但是差不多同时代的亚里士多德等人却反对这种物质的原子观,他们认为物质是连续的,这种观点在中世纪占优势,但随着科学的进步和实验技术的发展,物质的原子观在 16 世纪之后又为人们所接受,著名学者伽利略、笛卡儿、牛顿等人都支持这种观点。到 19 世纪初,英国物理学家约翰·道尔顿(J. Dalton)提出原子说。他认为物质是由不可再分的原子组成的,19 世纪的人们几乎都认为原子是不能再分的了。直到 19 世纪末,电子和放射性的发现,才使人们舍弃原子不能再分的传统观念,打开了原子结构的大门。20 世纪初,英国物理学家卢瑟福(E. Rutherford)利用 α 粒子散射实验确认了原子核的存在,建立了原子结构的行星模型:电子绕原子核运动,这就好比太阳系中的行星运动那样。通过众多科学家的不断探索,人们认识了原子的内部结构:原子(atom)是由带正电荷的原子核和核外带负电荷的电子构成的。原子核位于原子的中心,电子在核外作高速运动。由于原子核所带的正电量和核外电子所带的负电量相等,因此,整个原子是电中性的。原子很小,其直径约为 10^{-10} m,而原子核的直径更小,约为原子直径的万分之一,



而它的体积只占原子体积的几千亿分之一。

原子核(atomic nucleus)由质子和中子构成。每个质子(proton)带 1 个单位的正电荷,中子(neutron)是电中性的,因此,核电荷数由质子数决定。按核电荷数由小到大的顺序给元素编号,所得的序号称为该元素的原子序数(atomic number)。显然,原子序数在数值上等于这种原子的核电荷数。在原子中存在以下关系:

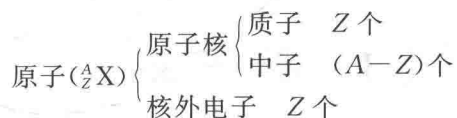
$$\text{原子序数} = \text{核电荷数} = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

例如,8 号氧元素,氧原子的核电荷数为 8,原子核内有 8 个质子,核外有 8 个电子。

质子的质量为 $1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$,中子的质量为 $1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。由于质子、中子的质量很小,计算不方便,所以通常用它们的相对质量。相对原子质量衡量的标准为 ^{12}C 原子质量的 $\frac{1}{12}$,其质量为 $1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。质子和中子对它的相对质量分别为 1.007 和 1.008,取近似整数值为 1。由于电子的质量很小,约为质子质量的 $\frac{1}{1836}$,所以在原子的质量中,电子的质量可以忽略不计,因此原子的质量主要集中在原子核上。将原子核内所有的质子和中子的相对质量取近似整数相加,所得的数值称为原子的质量数(mass number)。用符号 A 表示质量数,用符号 N 表示中子数,用符号 Z 表示质子数,则

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

如以 ^A_ZX 代表一个质量数为 A 、质子数为 Z 的原子,则构成原子的粒子间的关系可以表示如下:



例如, $^{39}_{19}\text{K}$ 表示钾原子的质量数为 39,质子数为 19,中子数为 20,核外电子数为 19,钾是第 19 号元素; $^{16}_8\text{O}$ 表示氧原子的质量数为 16,质子数为 8,中子数为 8,核外电子数为 8,氧是第 8 号元素。

原子失去电子成为阳离子,原子得到电子成为阴离子。因此,同种元素的原子和离子间的区别只是核外电子数不同。

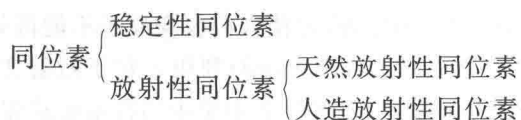
例如, $^{23}_{11}\text{Na}^+$ 表示带一个单位正电荷的钠离子的质量数为 23,质子数为 11,中子数为 12,核外电子数为 10,钠是第 11 号元素; $^{37}_{17}\text{Cl}^-$ 表示带一个单位负电荷的氯离子的质量数为 37,质子数为 17,中子数为 20,核外电子数为 18,氯是第 17 号元素。

(2) 同位素

元素是具有相同核电荷数(即质子数)的同一类原子的总称。具有一定数目质子和一定数目中子的一种原子称为核素。同种元素原子都具有相同的质子数。若在同种元素的原子核里含有不同数目的中子,则形成多种核素。如氢元素有三种不同的原子,即有三种核素,分别为氕(^1_1H)、氘(^2_1H)、氚(^3_1H),它们的原子核内都只有 1 个质子,但中子数不同,分别为 0、1、2,是质量不同的三种氢原子。像这种质子数相同而中子数不同的同种元素的一组核素互称为同位素(isotope)。

同一元素的各种同位素原子,它们的核电荷数(质子数)相同,核外电子数相同,而中子数不同,质量数不同,它们物理性质有差异,但化学性质几乎完全相同。大多数元素都有同位素,氢元素的同位素有 ^1_1H 、 ^2_1H 、 ^3_1H ;碳元素的同位素有 $^{12}_6\text{C}$ 、 $^{13}_6\text{C}$ 和 $^{14}_6\text{C}$,人们把 $^{12}_6\text{C}$ 的质量的 $\frac{1}{12}$ 作为相对原子质量标准的碳原子,通常表示为 ^{12}C ;钴元素的同位素有 $^{59}_{27}\text{Co}$ 、 $^{60}_{27}\text{Co}$;碘元素的同位素有 $^{127}_{53}\text{I}$ 、 $^{131}_{53}\text{I}$ 等。

同位素可分为稳定性同位素和放射性同位素两类。放射性同位素能自发地放出不可见的 α 、 β 或 γ 射线,这种性质称为放射性。稳定性同位素没有放射性。放射性同位素又分为天然放射性同位素和人造放射性同位素。



可以用灵敏的探测仪器测定出放射性同位素的原子放出的射线的踪迹,所以放射性同位素的原子又称为“示踪原子”。放射性同位素在科学研究和医学上被广泛应用。例如,用 ^3_1H 、 $^{14}_6\text{C}$ 放射性同位素作示踪原子,可研究药物的作用机制、药物的吸收和代谢; $^{131}_{53}\text{I}$ 用于甲状腺功能亢进的诊断和治疗; $^{60}_{27}\text{Co}$ 放出的射线能

深入组织,对癌细胞有破坏作用;通过对 ^{14}C 含量的测定可推算文物或化石的“年龄”等。近年来,放射性同位素的应用得到迅速发展,如放射性同位素扫描,已成为诊断脑、肝、肾、肺等病变的一种安全、简便的方法。

2. 核外电子的运动状态

(1)电子云

电子云是原子核外电子运动的一种形象化比喻。电子在原子核外空间的某区域内出现,好像带负电荷的云笼罩在原子核的周围,人们形象地称它为“电子云”。电子是一种微观粒子,在原子如此小的空间(直径约 10^{-10} m)内作高速运动,核外电子的运动与宏观物体的运动不同,没有固定的运动方向和运动轨迹,只能用电子云描述它在原子核外空间某处出现机会的多少。这种机会的多少,在数学上称之为概率。图 1-1 为氢原子的 1 s 电子在原子核外出现的概率分布图,用小黑点表示氢原子外一个电子在核外某空间单位体积内出现概率的大小,离核近处,黑点密度大,电子出现概率大,离核远处,电子出现概率小。但要注意,氢原子核外只有一个电子,所以决不能将电子云图中每一个小黑点理解为一个电子。电子云只是原子核外电子行为统计结果的一种形象化的比喻。因此把电子出现概率相等的地方连接起来,作为电子云的界面,这个界面所包括的空间范围称为原子轨道。由此可见,原子轨道实际上就是电子经常出现的区域,与宏观的轨道有着完全不同的含义。

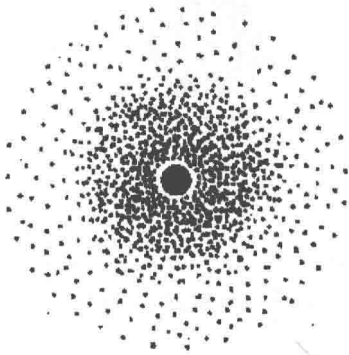


图 1-1 氢原子的电子云示意图

电子云有不同的形状,分别用符号 s 、 p 、 d 、 f 表示, s 电子云呈球形,在半径相同的球面上,电子出现的机会相同, p 电子云呈纺锤形(或哑铃形), d 电子云是花瓣形, f 电子云更为复杂。

(2)核外电子的运动状态

电子在原子核外一定区域内作高速运动,具有一定的能量。实验证明,电子离核越近,能量越低;离核越远,能量越高。电子离核的远近,反映出电子能量的高低。对于多电子原子,其核外电子的运动状态比较复杂,需要从电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子的自旋四个方面来描述。

A. 电子层

在含有多电子的原子中,电子的能量并不相同。能量低的电子,通常在离核近的区域运动;能量较高的电子,通常在离核较远的区域运动。根据电子的能量差异和通常运动区域离核的远近不同,可以将核外电子分成不同的电子层。电子层及其符号见表 1-1。

表 1-1 电子层及其符号

电子层(n)	1	2	3	4	5	6	7
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

电子层 n 值越大,电子离核越远,电子的能量越高。因此,电子层数 n 不仅表示电子离核距离的远近,也是决定电子能量高低的主要因素。

必须指出,电子层并不是指电子固定在某些地方运动,只不过表示电子在这些地方出现的概率较大而已。

B. 电子亚层和电子云的形状

研究发现,在同一电子层中,电子的能量还稍有差别,电子云的形状也不相同。根据这个差别,又可以把同一电子层分成一个或几个亚层,分别用 s 、 p 、 d 、 f 等符号来表示。每一电子层中所包含的亚层数等于其电子层数。

- $n=1$ 有一个亚层: $1s$ 亚层;
- $n=2$ 有两个亚层: $2s$ 亚层、 $2p$ 亚层;
- $n=3$ 有三个亚层: $3s$ 亚层、 $3p$ 亚层、 $3d$ 亚层;
- $n=4$ 有四个亚层: $4s$ 亚层、 $4p$ 亚层、 $4d$ 亚层、 $4f$ 亚层;
-

s 亚层的电子称为 s 电子, p 亚层的电子称为 p 电子,依此类推。在同一电子层中,亚层电子的能量按 s 、 p 、 d 、 f 的顺序依次增大,即 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。由此可知,电子亚层是决定电子能量高低的次要因素。

不同的亚层其电子云的形状也不相同。s 亚层的电子云是以原子核为中心的球形。p 亚层的电子云为哑铃形。d 亚层、f 亚层的电子云形状比较复杂,这里不作介绍。

C. 电子云的伸展方向

电子云不仅有一定的形状,而且在空间有一定的伸展方向。s 电子云是球形对称的,在空间各个方向上伸展的程度相同(图 1-2)。p 电子云在空间有三种互相垂直的伸展方向(图 1-3)。d 电子云有五种伸展方向。f 电子云有七种伸展方向。

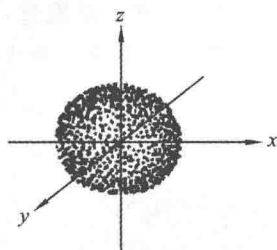


图 1-2 s 电子云

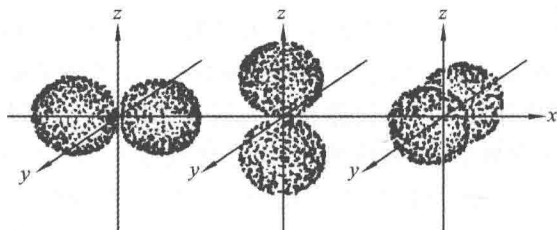


图 1-3 p 电子云的三种伸展方向

把在一定电子层上,具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个原子轨道(orbital)。那么 s、p、d、f 四个亚层就分别有 1、3、5、7 个原子轨道。这样各电子层可能有的最多轨道数如下:

电子层(n)	亚层	原子轨道数
n=1	1s	1=1 ²
n=2	2s、2p	1+3=4=2 ²
n=3	3s、3p、3d	1+3+5=9=3 ²
n=4	4s、4p、4d、4f	1+3+5+7=16=4 ²
.....		

由此可知,每个电子层中可能有的最多原子轨道数为 n^2 。

D. 电子的自旋

原子中的电子在围绕原子核旋转的同时,还在作自旋运动。电子自旋有两种状态,既顺和反两种方向。通常用向上箭头“↑”和向下箭头“↓”表示。实验证明,自旋方向相同的两个电子相互排斥,不能在同一个原子轨道内运动,而自旋方向相反的两个电子相互吸引,能在同一个原子轨道内运动。由此可得,每个原子轨道最多可以容纳自旋方向相反的两个电子。

综上所述,原子核外每个电子的运动状态都要由它所处的电子层、电子亚层、电子云在空间的伸展方向和自旋状态四个方面来决定,缺一不可。

知识拓展

量子数与原子核外电子的运动状态

奥地利物理学家薛定谔从电子的波粒二象性出发,提出了一个描述核外电子运动状态的数学表达式即薛定谔方程,表达式如下:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

该方程的合理解受到三个量子数 n 、 l 、 m 的限制,当这三个量子数的取值一定时,就确定了一个原子轨道。这三个量子数与原子核外电子运动状态的关系如下:

(1) 主量子数 n ——电子层 主量子数 n 是用来表示核外电子运动离核远近的数值,它是决定能量的主要因素,对应于能层(电子层),它可以取任意正整数,即 1, 2, 3, ..., 每个数值对应于一个电子层,常用符号 K、L、M、N、O、P、Q。 n 越小,能量越低。

(2) 角量子数 l ——电子亚层 角量子数决定原子轨道的形状,它的取值受主量子数限制,只能取小于 n 的正整数,即 0, 1, 2, ..., $(n-1)$, 其对应的电子亚层为: s、p、d、f。

(3) 磁量子数 m ——电子云的伸展方向 磁量子数 l 决定原子轨道的空间取向。它的值受角量子数 l 的限制,可以取 $-l$ 到 $+l$ 的 $2l+1$ 个值,即 0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$ 。

(4)自旋量子数 m_s ——决定电子的自旋方向 电子的自旋方向只有“顺时针”和“逆时针”两种,因此自旋量子数只有两个,即 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。

因此,确定四个量子数就可以确定电子在原子核外的运动状态,其中: n 、 l 、 m 三个量子数确定原子轨道,即电子层、电子亚层和电子云的伸展方向; m_s 确定电子的自旋状态。因此要描述电子的运动状态必须有四个量子数,缺一不可。



3. 原子核外电子的排布

(1)原子核外电子的排布规律

人们根据原子光谱实验和量子力学理论,总结出原子核外电子的排布遵循以下三个规律。

A. 泡利(Pauli)不相容原理

1925 年奥地利物理学家泡利(W. Pauli)提出,每个原子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。或者说,在同一原子中,没有运动状态完全相同的电子存在,这就是泡利不相容原理。

根据这个原理,可以推算出各电子层中最多可容纳的电子数为 $2n^2$ 。1~4 电子层可容纳电子的最大数目见表 1-2。

表 1-2 1~4 电子层可容纳电子的最大数目

电 子 层	1(K)		2(L)		3(M)			4(N)		
电子亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
亚层中的轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
亚层中的电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
电子亚层中最多可容纳电子的数目($2n^2$)	2×1^2		2×2^2		2×3^2			2×4^2		

B. 能量最低原理

在不违背泡利不相容原理的前提下,核外电子总是优先占有能量最低的轨道,只有当能量最低的轨道占满后,电子才依次进入能量较高的轨道,这个规律称为能量最低原理,即电子在原子中所处的状态总是要尽可能使体系的能量最低,这样的体系才最稳定。

鲍林(Pauling)根据光谱实验的结果,总结出多电子原子中原子轨道能量由低到高的—般顺序(图 1-4)。图中所示是根据能量最低原理,基态的多电子原子中,随着原子序数的递增,核外新增加的电子逐个按图中箭头所指顺序填充,以保证原子体系能量最低。

C. 洪特(Hunt)规则

原子中能量相等的轨道称为等价轨道或简并轨道,如同一亚层的 3 个 p 轨道。根据大量的光谱实验,德国科学家洪特总结出—条规则:在同一亚层的各个轨道(即简并轨道)中,电子尽可能分占不同的轨道,且自旋方向相同。这个规则称为洪特规则。

洪特规则特例:在简并轨道(等价轨道)中,当电子全充满(p^6 、 d^{10} 、 f^{14})、半充满(p^3 、 d^5 、 f^7)或全空(p^0 、 d^0 、 f^0)的状态都是能量较低的稳定状态。这就解释了第 24 号元素铬的电子排布式为什么是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ 。

书写电子结构式时还要注意:电子填充是按近似能级图自能量低向能量高的轨道排布的,但在书写电子结构时,要把同一电子层的轨道写在一起。如铬的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ 。

(2)原子核外电子排布的代表方法

原子核外电子排布除在初中学过的原子结构示意图外还有几种不同的表示方法。现介绍如下:

A. 电子式

用元素符号表示原子核和内层电子,并在元素符号周围用“·”或“×”表示原子最外层的电子。第 11~

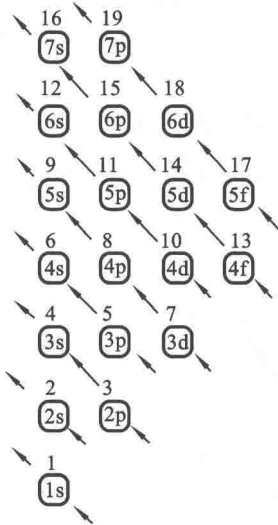
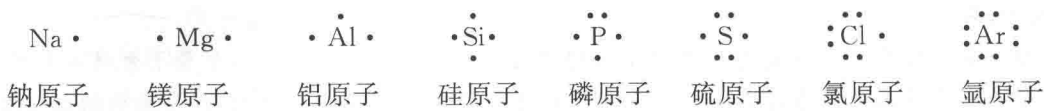


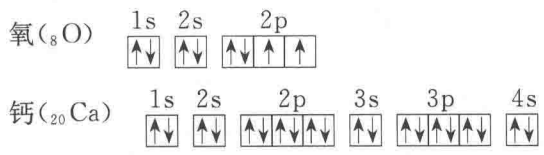
图 1-4 电子填入原子轨道的顺序

18 号元素原子的电子式如下：



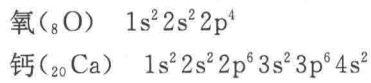
B. 轨道表示式

用方框表示原子轨道，方框内箭号的数目表示该轨道中的电子数，箭头的指向表示电子的自旋方向，并在轨道的上方标明相应的亚层。电子填充的顺序按原子核外电子的排布规律进行。如：



C. 电子排布式

电子排布式用来表示原子核外电子在各亚层中的分布情况。在书写电子排布式时，按照电子的填充顺序由左向右进行，并标明各亚层的符号，将各亚层中的电子数标在各相应亚层符号的右上角。如：



D. 原子实表达式

在书写电子排布式时，为避免电子排布式书写过长，通常把内层已达到稀有气体电子层结构的部分，用稀有气体的元素符号加方括号表示，并称为原子实。如₈O 和₂₀Ca 的电子排布式可以分别写成[He] 2s²2p⁴ 和[Ar]4s²。

E. 价层电子构型

电子最后填入的能量最高的能级组中的轨道合称为价电子层，价电子层上的电子分布称为价层电子构型。在化学反应中原子实部分的电子排布并不发生变化，只是价层电子的排布发生变化，所以常用价层电子构型来表示原子核外电子排布的情况。如₈O 和₂₀Ca 的价层电子构型分别为 2s²2p⁴ 和 4s²。

例 1-1 试写出第 19 号元素钾的电子排布式和价层电子构型。

解 第 19 号元素钾原子核外共有 19 个电子，根据能量最低原理和泡利不相容原理，1s 轨道中填 2 个电子；2s 轨道中填 2 个电子；2p 有 3 个轨道，应填 6 个电子；3s 轨道填 2 个电子；3p 有 3 个轨道，应填 6 个电子；剩下的 1 个电子应填入 4s 轨道，因为 4s 能量比 3d 低。其电子排布式为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹ 或 [Ar]4s¹。价层电子构型为 4s¹。

4. 元素周期表和元素性质的周期性

(1) 元素周期律

为了认识元素间的相互关系和内在规律，将原子序数为 3~18 的元素原子的价层电子构型、原子半径、电负性、金属性、非金属性和主要化合价等性质列表(表 1-3)，并加以讨论。

表 1-3 元素性质随原子序数(核电荷数)的变化情况

原子序数(元素符号)	3(Li)	4(Be)	5(B)	6(C)	7(N)	8(O)	9(F)	10(Ne)
原子半径/pm	152	111	88	77	70	66	64	160
价层电子构型	2s ¹	2s ²	2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
电负性	0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
金属性和非金属性	活泼金属	两性元素	不活泼非金属	非金属	活泼非金属	很活泼非金属	最活泼非金属	稀有气体元素
最高正化合价、 负化合价	+1	+2	+3	+4 -4	+5 -3	-2	-1	

续表

原子序数(元素符号)	11(Na)	12(Mg)	13(Al)	14(Si)	15(P)	16(S)	17(Cl)	18(Ar)
原子半径/pm	186	160	143	117	110	104	99	191
价层电子构型	3s ¹	3s ²	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
电负性	0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
金属性和非金属性	很活泼金属	活泼金属	两性元素	不活泼非金属	非金属	活泼非金属	很活泼非金属	稀有气体元素
最高正化合价、 负化合价	+1	+2	+3	+4 -4	+5 -3	+6 -2	+7 -1	

由表 1-3 可以看出,元素的原子随着原子序数的递增,各种性质都呈现出一种周期性变化,即每间隔一定数目的元素之后,又出现了与前面元素相类似的性质。将这种周期性变化的规律总结如下:

A. 原子半径的周期性变化

由表 1-3 可见,原子序数从 3~10 的元素,即从锂到氖,随着原子序数的递增,原子半径由大逐渐变小。原子序数从 11~17 的元素,即从钠到氯,随着原子序数的递增,原子半径也是由大逐渐变小。即随着原子序数的递增,元素的原子半径呈现周期性的变化(稀有气体元素的原子半径比邻近非金属元素原子半径大,这是由于稀有气体元素的原子半径为范德华半径)。

B. 原子核外电子排布的周期性变化

原子序数从 3~10 的元素,即从锂到氖,有 2 个电子层,价层电子排布由 2s¹到 2s²2p⁶,最外层电子数从 1 个递增到 8 个,达到稳定结构。原子序数从 11~18 的元素,即从钠到氩,有 3 个电子层,价层电子排布由 3s¹到 3s²3p⁶,最外层电子数也从 1 个递增到 8 个,达到稳定结构。即随着原子序数的递增,元素原子的价层电子排布呈现周期性的变化。

C. 元素电负性的周期性变化

电负性是指元素的原子在分子中吸引成键电子的能力。电负性越大,原子在分子中吸引成键电子的能力越强,反之就越弱。从锂到氟,随着原子序数的递增,电负性逐渐增大。再从钠到氯,随着原子序数的递增,电负性也逐渐增大。即随着原子序数的递增,元素的电负性呈现周期性的变化。

D. 元素主要化合价的周期性变化

元素最高正化合价周期性地从+1 价依次递变到+7 价(氧、氟例外),非金属元素的负化合价周期性地从-4 价依次递变到-1 价。并且,非金属元素的最高正化合价与最低负化合价绝对值之和等于 8。

E. 元素金属性和非金属性的周期性变化

元素的金属性是指原子失去电子成为阳离子的趋势。原子越容易失去电子,则生成的阳离子越稳定,该元素的金属性越强。元素的非金属性是指原子得到电子成为阴离子的趋势。原子越容易得到电子,则生成的阴离子越稳定,该元素的非金属性越强。

从锂到氖,随着原子序数的递增,元素的性质从活泼的金属逐渐过渡到活泼的非金属,最后是稀有气体。再从钠到氩,随着原子序数的递增,元素的性质又重新从活泼的金属逐渐过渡到活泼的非金属,最后是稀有气体,产生相似的循环。

如果对第 18 号以后的元素继续讨论,同样会发现与前面 18 种元素有相似的变化规律。

由此可得:元素的性质随着原子序数的递增呈现周期性变化的规律,称为元素周期律(periodic law)。

元素周期律深刻揭示了原子结构和元素性质的内在联系,元素性质的周期性变化是元素原子核外电子排布周期性变化的必然结果。但应该指出,元素性质所呈现的这种周期性变化,并不是简单地、机械地重复,而是在不断地变化和发展。

(2)元素周期表

根据元素周期律,把现在已知的 112 种元素中电子层数相同的各种元素,按原子序数递增顺序从左到右排成横行,再把不同横行中最外电子层上电子数相同、性质相似的元素,按电子层数递增顺序由上至下排成纵行,这样制成的表称为元素周期表(periodic table)。元素周期表是元素周期律的具体表现形式,它反映了元素之间相互联系和变化的规律。

A. 元素周期表的结构

a. 周期(period)

元素周期表中,具有相同电子层数而又按照原子序数递增的顺序从左到右排列成一横行的一系列元素,称为一个周期。每个横行为一个周期,共有 7 个横行,即 7 个周期,依次用 1,2,⋯,7 表示。周期的序数等于该周期元素原子具有的电子层数。

第 1 周期(短周期):2 种元素。

第 2 周期(短周期):8 种元素。

第 3 周期(短周期):8 种元素。

第 4 周期(长周期):18 种元素。

第 5 周期(长周期):18 种元素。

第 6 周期(长周期):32 种元素(包含 57~71 的镧系元素)。

第 7 周期(不完全周期):预计约 32 种元素(包含 89~103 的锕系元素)。

b. 族(group)

元素周期表中共有 18 个纵行,分 16 个族。

主族:由短周期元素和长周期元素共同构成的族。共有 7 个主族,在族序数后标“A”,如 I A, II A, ⋯, VII A。同一主族元素的价层电子构型相同,主族的族序数=最外层电子数。

副族:完全由长周期元素构成的族。共有 7 个副族,在族序数后标“B”,如 I B, II B, ⋯, VII B。副族元素价层电子构型比较复杂,不仅包括最外层,还包括次外层和倒数第三层。

VIII 族:由长周期元素第 8、9、10 三个纵行构成的族称为 VIII 族。通常把 VIII 族和副族元素称为过渡元素,其中的镧系元素和锕系元素又称为内过渡元素。

0 族:由稀有气体元素构成的族。0 族元素原子的价层电子构型为稳定结构,它们的化学性质很不活泼,在通常情况下难以发生化学反应,把它们的化合价看作 0,因而称 0 族。

c. 元素周期表中元素的分区

元素周期表中的元素,除了按周期和族划分外,还可以根据原子的价层电子构型划分为 s 区、p 区、d 区、f 区。

s 区元素:最后一个电子填在 ns 上,价层电子构型为 $ns^1 \sim ns^2$,包括 I A 和 II A 族元素,它们是活泼的碱金属和碱土金属(H 除外)。

p 区元素:最后一个电子填在 np 上,价层电子构型为 $ns^2 np^1 \sim 6$,包括 III A~VII A 族和 0 族元素,该区有金属元素、非金属元素和稀有气体(除 He 以外)。

d 区元素:最后一个电子填在 nd 上,价层电子构型为 $(n-1)d^1 \sim 10 ns^1 \sim 2$,包括 I B~VII B 族和 VIII 族元素,d 区元素又称为过渡元素,它们都是金属元素,常有多种化合价。

f 区元素:包括镧系和锕系元素,价层电子构型是 $(n-2)f^1 \sim 14 (n-1)d^0 \sim 2 ns^2$,它们的最外层电子数目相同,次外层电子数目也大部分相同,只有倒数第三层的 f 轨道上的电子数目不同,所以镧系和锕系元素的化学性质极为相似,都是金属元素,又称它们为内过渡元素。

B. 元素周期表中元素性质的递变规律

a. 原子半径

原子半径的数值是通过实验测定组成物质的相邻两个原子的原子核之间的距离(核间距)得到的,核间距通常看作是相邻两个原子的半径之和。由于各元素原子之间的成键类型不同,得到原子半径的数据也不相同。

从元素周期表中的数据可以看出,元素的原子半径随着原子序数的递增呈现周期性的变化。对于主族元素,同周期元素的原子半径从左到右逐渐减小,同主族元素的原子半径从上到下逐渐增大。

副族元素的原子半径的变化趋势不如主族明显,这里不作讨论。

b. 元素的电负性

元素的电负性是指原子在分子中吸收成键电子的能力。电负性的概念首先是由鲍林在 1932 年提出的。鲍林指定氟的电负性为 4.0,通过对比可求出其他元素的电负性数值。

根据电负性的大小,可以判断元素的金属性和非金属性的强弱。一般说来,非金属元素的电负性大于金