

高职高专“十一五”规划教材

医药化学基础

李明梅	主 编
商传宝 张 威 刘德秀	副主编
邬瑞斌	主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材将无机化学、物理化学、有机化学和分析化学等基础化学类知识进行优化整合,精选以下基本教学内容:原子结构与分子结构,化学反应的热力学和动力学,溶液的有关知识,胶体溶液和表面现象,有机化合物的结构、性质及用途,酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定、氧化还原滴定。同时根据医学类各专业的需要,介绍了光谱分析的基本概念、紫外-可见分光光度法的工作原理和应用。

本书内容精炼,层次分明,适用性强,可作为高职高专医药及相关技术专业的教学用书,也可供相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

医药化学基础/李明梅主编. —北京:化学工业出版社, 2009.8
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-06232-1

I. 医… II. 李… III. 医用化学-高等学校:技术学校-教材 IV. R313

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第112620号

责任编辑:旷英姿 陈有华
责任校对:陈静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张23 1/4 彩插1 字数619千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书是根据以“前期趋同、后期分化”为特色的“专业群”培养模式，组织编写的医药相关专业基础化学课程配套教材。主要适用于高职医药及相关技术专业，也可供本科层次的医学相关技术专业选用。

1. 编写思路

根据淡化学科、服务专业、提升素质的专业基础课程开发原则，明确基础课程为职业技能服务的目标，对医药相关类高职各专业所必备的无机化学、物理化学、有机化学和分析化学等基础化学类知识进行优化整合，在重点服务于专业课程学习的同时，从广度和深度上体现职业素质培养的要求。

2. 教材内容

按照医药相关技术专业对知识、能力和素质结构的要求，精选以下基本教学内容：原子结构和分子结构；化学反应的热力学和动力学；溶液组成的表示方法、溶液的制备；胶体溶液和表面现象；有机化合物的结构、性质及用途；酸碱指示剂、酸碱滴定；沉淀溶解平衡、沉淀滴定；配位平衡、配位滴定；氧化还原、氧化还原滴定等知识。还根据医学类各专业的需要，介绍了光谱分析的基本概念、紫外-可见分光光度法的工作原理和应用。

3. 特色创新

(1) 本教材紧扣医药高职高专的需求，能够体现现代医药化学的思想理念，突出医药学专业学生的针对性。

(2) 打破传统化学学科界限，以知识的内在联系和高职层次学生能力特点为依据，有机融合相关知识，穿插知识链接和知识拓展，体现内容的联系性，实用性，拓展性。更加适合教师讲授、学生学习。

(3) 教材开发团队由长期从事医药类高职有机化学、无机化学、分析化学、物理化学、药物化学、药物分析等课程教学的基础课程和专业课程教师组成，具有显著的专业服务特色。

(4) 创新课程体系，将原化学类学科体系中各门课程的有关内容整合为《医药化学基础》和《化学实验技能》两门课程，知识、技能各有侧重，同步强化。

本书由盐城卫生职业技术学院李明梅主编并统稿，淄博科技职业学院商传宝、江苏健康职业学院张威和苏州卫生职业技术学院刘德秀担任副主编，中国药科大学邹瑞斌担任主审。具体编写分工为朱建华编写第一章，高前长编写第二章，李明娟编写第三章，李明梅编写第四、第十六章，孟姝编写第五章，唐智宇编写第六、第十四章，张立虎编写第七、第八章，陈钧编写第九、第十章，刘德秀编写第十一、第十二、第十三章，张威、梅小亮编写第十七

章，许小青编写第十八章，袁兰兰编写第十五章，商传宝编写第十九章，林锐编写第二十章，陈中芹编写第二十一章，石云编写第二十二章。本教材配有电子教案以方便教师教学。

本书在编写过程中，得到了化学工业出版社及各编者所在单位的大力支持和帮助，在此表达由衷的感谢。另外本书的编写参阅了国内外的有关资料，谨向有关文献资料的作者一并致谢。

限于编者的水平和能力，书中疏漏和不妥之处在所难免，希望广大读者不吝赐教，及时提出宝贵意见，以期今后进一步完善。

编 者
2009 年 6 月

目 录

第一章 原子结构与分子结构	1	三、溶胶的稳定性和聚沉	33
第一节 微观粒子运动的特殊性	1	第五节 表面现象	35
一、微观粒子的波粒二象性	1	一、表面张力和表面能	35
二、测不准原理	1	二、吸附现象	35
三、核外电子运动状态的描述	2	三、表面活性剂	36
第二节 核外电子排布和元素周期表	4	习题	37
一、多电子原子的能级	4	第三章 化学热力学与化学动力学	40
二、核外电子排布规律	5	第一节 化学热力学基础	40
三、元素周期表	6	一、基本概念和热力学第一定律	40
第三节 元素基本性质的周期性	7	二、焓和热化学方程式	42
一、原子半径	7	三、标准反应热	44
二、电离能	8	四、吉布斯函数	46
三、电子亲和能	9	第二节 化学反应的限度和化学平衡	49
四、电负性	9	一、化学反应的限度与标准平衡常数	50
第四节 离子键理论	9	二、经验平衡常数	50
一、离子键的形成	9	三、可逆反应进行的方向和限度的判断	51
二、离子键的特征	10	四、化学平衡的有关计算	51
三、离子晶体的特点	10	五、化学平衡移动	52
第五节 共价键理论	10	第三节 化学反应速率	54
一、现代价键理论	10	一、化学反应速率的概念及表示方法	55
二、杂化轨道理论	12	二、碰撞理论简介	56
第六节 分子间作用力	14	三、基元反应速率方程与反应分子数	56
一、键的极性与分子的极性	14	四、一般反应速率方程与反应级数	57
二、分子间偶极矩	14	五、简单级数反应	57
三、分子间作用力	15	六、影响化学反应速率的因素	59
四、氢键	15	习题	60
习题	16	第四章 电解质溶液	63
第二章 溶液和胶体溶液	19	第一节 酸碱质子理论	63
第一节 分散系	19	一、酸碱的定义	63
第二节 溶液组成的表示方法及配制	20	二、酸碱反应的实质	64
一、溶解和溶解度	20	第二节 溶液的酸碱平衡	65
二、溶液组成的表示方法及换算	21	一、水的质子自递平衡与 pH	65
三、溶液的制备	24	二、质子转移平衡与平衡常数	66
第三节 稀溶液的依数性	25	第三节 弱电解质溶液 pH	67
一、溶液的蒸气压下降	25	一、一元弱酸(碱)溶液 pH 的近似	
二、溶液的沸点升高	26	计算	67
三、溶液的凝固点降低	27	二、同离子效应和盐效应	68
四、溶液的渗透压	27	三、多元弱酸(碱)溶液 pH 的近似	
第四节 胶体	31	计算	70
一、溶胶的性质	31	四、两性物质溶液 pH 的计算	70
二、胶团的结构	33	第四节 缓冲溶液	71

一、缓冲溶液的概念及作用原理	71	第一节 卤代烃的分类和命名	113
二、缓冲溶液 pH 的计算	73	一、卤代烃的分类	113
三、缓冲溶液的选择和配制	74	二、卤代烃的命名	114
四、缓冲溶液在医学上的应用	75	第二节 卤代烃的性质	115
习题	75	一、卤代烃的亲核取代反应	115
第五章 脂肪烃	77	二、消除反应	116
第一节 烷烃	77	三、与格氏试剂的反应	116
一、烷烃的通式与同分异构现象	77	四、重要的卤代烃	117
二、烷烃的结构	78	习题	118
三、烷烃的命名	78	第八章 醇、酚、醚	119
四、烷烃的性质	81	第一节 醇	119
五、烷烃的来源和重要的烷烃	83	一、醇的结构、分类和命名	119
第二节 环烷烃	84	二、醇的性质	121
一、环烷烃的结构与分类	84	三、重要的醇	122
二、环烷烃的命名	85	四、硫醇	123
三、环烷烃的性质	86	第二节 酚	124
第三节 烯烃	87	一、酚的结构	124
一、烯烃的结构与同分异构现象	87	二、酚的分类和命名	124
二、烯烃的命名	88	三、酚的性质	124
三、烯烃的性质	88	四、重要的酚	125
四、诱导效应	91	第三节 醚	126
五、重要的烯烃——乙烯	92	一、醚的结构、分类和命名	126
第四节 二烯烃	92	二、醚的性质	126
一、二烯烃的分类和命名	92	三、重要的醚	127
二、共轭二烯烃的结构	93	四、硫醚	128
三、共轭体系和共轭效应	93	习题	129
四、共轭二烯烃的化学性质	94	第九章 醛、酮、醌	132
第五节 炔烃	94	第一节 醛和酮	132
一、炔烃的结构与同分异构现象	94	一、醛和酮的结构、分类及命名	132
二、炔烃的命名	95	二、醛、酮的性质	134
三、炔烃的化学性质	95	三、重要的醛、酮	139
四、重要的炔烃——乙炔	97	第二节 醌	140
习题	97	一、醌的结构和命名	140
第六章 芳香烃	100	二、醌的性质	141
第一节 单环芳烃	100	三、重要的醌	141
一、苯的结构	100	习题	142
二、苯及其同系物的命名	101	第十章 羧酸及其衍生物	145
三、芳烃衍生物的命名	102	第一节 羧酸	145
四、苯及其同系物的性质	103	一、羧酸的分类和命名	145
五、苯环上取代基的定位效应及应用	106	二、羧酸的性质	146
第二节 稠环芳烃	108	三、重要的羧酸	149
一、萘	108	第二节 羟基酸	150
二、蒽和菲	109	一、羟基酸的结构、分类和命名	150
三、致癌芳烃	110	二、羟基酸的化学性质	151
习题	110	三、重要的羟基酸	152
第七章 卤代烃	113	第三节 酮	154

一、酮酸的结构和命名	154	习题	195
二、酮酸的性质	154	第十三章 杂环化合物和生物碱	197
三、重要的酮酸	155	第一节 杂环化合物分类和命名	197
第四节 羧酸衍生物	156	一、杂环化合物的分类	197
一、羧酸衍生物的命名	156	二、杂环化合物的命名	197
二、羧酸衍生物的生成	157	第二节 杂环化合物的结构和性质	199
三、羧酸衍生物的性质	158	一、五元杂环化合物的结构与芳香性	199
四、重要的羧酸衍生物	161	二、六元杂环化合物的结构与芳香性	200
第五节 碳酸衍生物	162	三、五元杂环化合物的性质	200
一、碳酸酐	163	四、六元杂环化合物的性质	202
二、碳酸胺	163	五、重要的杂环化合物	203
三、胍	164	第三节 生物碱	206
习题	164	一、生物碱概述	206
第十一章 立体化学	168	二、生物碱的一般性质	207
第一节 顺反异构	168	三、医学上常见的生物碱	208
一、顺反异构产生的条件	169	习题	209
二、顺反异构体的命名	169	第十四章 糖类化合物	211
三、顺反异构体在性质上的差异	170	第一节 单糖	211
第二节 对映异构	171	一、单糖的结构	211
一、偏振光和旋光性	171	二、单糖的性质	215
二、旋光度与比旋光度	172	三、重要的单糖	217
三、分子的手性、对称性和旋光性	173	第二节 双糖	218
四、含有一个手性碳原子的化合物	174	一、蔗糖	218
五、含两个手性碳原子化合物的对映异构	176	二、麦芽糖	218
六、旋光异构体的性质	177	三、乳糖	219
七、外消旋体的拆分	178	第三节 多糖	219
第三节 构象异构	179	一、淀粉	219
一、乙烷的构象	179	二、糖原	222
二、正丁烷的构象	179	三、纤维素	222
三、环己烷的构象	180	四、右旋糖酐	223
习题	181	习题	223
第十二章 含氮有机化合物	182	第十五章 脂类	224
第一节 硝基化合物	182	第一节 油脂	224
一、硝基化合物的定义和命名	182	一、油脂的组成和结构	224
二、硝基化合物的性质	183	二、油脂的物理性质	225
第二节 胺	185	三、油脂的化学性质	225
一、胺的结构和分类	185	第二节 类脂	226
二、胺的命名	186	一、类脂的分类	226
三、胺的性质	187	二、磷脂	227
四、季铵盐和季铵碱	191	第三节 甾体化合物	228
五、重要的胺	192	一、甾体化合物的基本结构	228
第三节 重氮和偶氮化合物	192	二、甾体化合物的命名	229
一、重氮盐的生成	193	三、重要的甾体化合物	230
二、重氮盐的性质	193	习题	231
三、偶氮化合物	194	第十六章 蛋白质和核酸	233
		第一节 蛋白质的化学组成	233

一、蛋白质的元素组成	233	第四节 应用与示例	278
二、蛋白质结构的基本单位	233	一、直接滴定法	278
第二节 蛋白质及其衍生物	236	二、间接滴定法	279
一、蛋白质的结构和性质	236	第五节 非水溶液酸碱滴定法	281
二、酶	240	一、均化效应和区分效应	282
第三节 核酸	240	二、溶剂的分类及其选择	282
一、核酸的化学组成	240	三、非水溶液酸碱滴定的类型及应用	283
二、核苷与核苷酸	241	习题	288
三、核酸的分子结构	242	第十九章 沉淀滴定法	290
习题	243	第一节 溶度积	290
第十七章 滴定分析法概述	245	一、溶度积概念	290
第一节 分析方法的分类	245	二、沉淀-溶解平衡的移动	292
一、定性分析、定量分析和结构分析	245	第二节 沉淀滴定法	294
二、无机分析和有机分析	245	一、铬酸钾指示剂法	295
三、化学分析与仪器分析	245	二、铁铵矾指示剂法	297
四、常量、半微量、微量与超微量	246	三、吸附指示剂法	299
分析	246	四、基准物质与标准溶液	300
第二节 定量分析的一般步骤与误差	246	习题	301
一、定量分析的一般过程	246	第二十章 配位滴定法	303
二、误差类型及表示方法	248	第一节 配位化合物的基本概念	303
三、准确度与精密度	248	一、配位化合物的定义和组成	303
四、提高分析结果准确度的方法	250	二、配位化合物的命名	304
第三节 有效数字及分析数字的统计处理	251	三、螯合物	305
知识	251	第二节 配位滴定法概述	305
一、有效数字的记录、修约及运算	251	一、配位滴定分析条件	305
规则	251	二、EDTA与金属离子反应的特点	306
二、分析数据的统计处理基本知识	253	第三节 配位平衡	306
第四节 滴定分析法的基础知识	258	一、配位平衡常数	306
一、滴定分析法的基本术语及条件	258	二、配位平衡的移动	307
二、滴定分析法的滴定方法与滴定	258	三、配合物的稳定常数	308
方式	258	四、配位反应的副反应系数	309
三、基准物质与滴定液	259	五、配合物的条件稳定常数	310
四、滴定分析计算	260	第四节 配位滴定的基本原理	311
习题	264	一、滴定曲线	311
第十八章 酸碱滴定法	268	二、滴定条件的选择	312
第一节 酸碱指示剂	268	三、金属指示剂	313
一、指示剂的变色原理	268	第五节 滴定液	315
二、指示剂的变色范围	269	一、EDTA滴定液的配制和标定	315
三、影响指示剂变色范围的因素	270	二、锌滴定液的配制和标定	315
四、混合指示剂	271	第六节 应用与示例	315
第二节 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	273	一、直接滴定法	315
一、强酸强碱的滴定	273	二、其他滴定法	316
二、一元弱酸弱碱的滴定	275	习题	317
第三节 酸碱滴定液的配制和标定	277	第二十一章 氧化还原滴定法	319
一、标准碱溶液	277	第一节 氧化还原反应方程式的配平	319
二、标准酸溶液	278	一、氧化数	319

二、氧化还原反应方程式的配平	320	二、吸光系数	342
第二节 原电池与电极电势	322	三、吸收光谱	342
一、原电池	322	四、紫外-可见分光光度计	343
二、电极电势和标准电极电势	324	第三节 紫外-可见分光光度法的应用	344
第三节 影响电极电势的因素	325	一、定性分析	344
一、能斯特方程	325	二、定量分析	345
二、各种因素对电极电势的影响	326	习题	347
三、电极电势的应用	327	附录	348
第四节 氧化还原滴定法	328	一、元素的相对原子质量	348
一、概述	328	二、物质的摩尔质量	349
二、常见的氧化还原滴定法	330	三、质子的电离常数	352
习题	336	四、羧酸配位剂与金属离子配合物的稳定常数 $\lg K$	356
第二十二章 紫外-可见分光光度法	338	五、金属离子配合物的稳定常数 $\lg \beta$	356
第一节 概述	338	六、难溶化合物的溶度积	360
一、光谱分析的基本概念	338	七、半反应的标准电极电势	361
二、光谱分析的分类	340	八、单质和化合物的热力学函数	365
三、紫外-可见分光光度法的特点	340	参考文献	369
第二节 紫外-可见分光光度法的基本原理	341	元素周期表	
一、光的吸收定律	341		

第一章 原子结构与分子结构

学习目标

- 了解微观粒子的波粒二象性、测不准原理、微观粒子运动的统计性规律。
- 掌握用四个量子数描述电子的运动状态。
- 掌握核外电子排布和元素周期律。
- 了解化学键的本质及共价键键长、键角等概念。
- 熟悉杂化轨道理论，能用该理论判定某些分子的空间构型。
- 了解分子间力对物理性质的影响。

第一节 微观粒子运动的特殊性

微观粒子的运动，不能用经典力学（牛顿力学）来描述，因为微观粒子的运动具有特殊性。要研究微观粒子，首先要了解其运动的特殊性。

一、微观粒子的波粒二象性

20 世纪 20 年代，通过电子衍射实验证明了凡是微观粒子，无论是光子，还是电子，都会呈现出波粒二象性。波粒二象性是微观粒子的基本属性之一。

1924 年，法国物理学家德布罗意在光具有波粒二象性的启发下，提出了微观粒子也具有波粒二象性，而且预言微观粒子的波长 λ 符号下列关系式：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-1)$$

$$\text{动量 } p = mv \quad (1-2)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-3)$$

式中， p 为粒子的动量； m 为质量； v 为粒子的运动速度； λ 为粒子波波长； h 为普朗克常数。式左边电子的波长 λ 表明它的波动性的特征，右边是动量，代表它的粒子性，通过普朗克常数把微观粒子的粒子性和波动性定量地联系起来了。故上式体现了波粒二象性。

1927 年戴维逊和杰莫用已知能量的电子在晶体上的衍射实验证明了德布罗意的预言。

二、测不准原理

电子既然是具有波粒二象性的微观粒子，那么能否像经典力学中确定宏观物体的运动状态一样，用位置和速度的物理量来准确地描述电子的运动状态？海森堡作出了否定的回答，他认为微观粒子的位置与动量之间应有以下测不准关系：

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h \quad (1-4)$$

由测不准关系式可知，微观粒子位置测定准确度越高（ Δx 越小），则其动量或速度的测得准确度就越差（ Δp 或 Δv 越大），反之亦然。

三、核外电子运动状态的描述

按照经典力学，物体运动有确定的轨道。而对于微观粒子，却不能同时测得准确的位置和动量，所以，不能用经典力学的方法描述电子的运动。那么如何来研究原子中电子的运动状态呢？微观粒子的运动规律可以用量子力学来描述，即表达它在空间出现的概率及其他特征。

1. 电子云

(1) 电子云 我们在描述核外电子的运动时，只能指出它在原子核外空间某处出现机会的多少，也就是电子运动具有统计的规律。电子云是概率密度分布的形象化表示。假如能够



图 1-1

深入到原子内部，对氢原子的一个电子在核外运动的情况进行观察，并用照相机拍下该电子在核外空间每一瞬间出现的位置，会发现在每张照片上电子出现的位置是偶然的，但是若把大量的照片，以原子核位置为中心重叠起来就可以发现明显的统计规律。如图 1-1 所示，在离核较近的地方黑点密集，说明电子在这些区域出现的机会多，即电子在这些区域出现的概率大，反之，离核较远的区域黑点较稀疏，说明电子在这些区域出现的机会少，即概率小。该图形象地反映了电子在原子中的概率分布情况，其形状就像一团带负电荷的云雾笼罩在原子核周围，人们形象地称之为电子云。

应当指出，电子云实际上并不存在，而是表示在某一瞬间电子在该位置出现过，是电子在核外空间出现几率密度分布的形象化描述。

只有一个电子的氢原子的电子云是球形对称的。多电子原子内电子云形状比较复杂，除球形外，还有哑铃形和梅花瓣形等。图 1-2 为 s、p、d 电子云模型图。

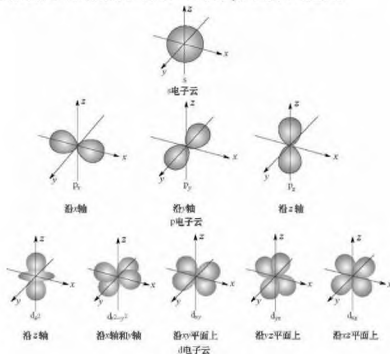


图 1-2 s、p、d 电子云模型图

(2) 波函数和四个量子数 1926年,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,被命名为薛定谔方程。薛定谔方程为一个二阶偏微分方程:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1-5)$$

式中, m 为电子的质量; E 为电子的能量; V 为电子的势能; Ψ 为波函数; h 为普朗克常数。

求解薛定谔方程也就求出了描述核外电子运动状态的波函数 Ψ 。 Ψ 不是一个具体的数值,而是一个包含 n, l, m 三个常数项的数学函数式。只有当 n, l, m 的取值符合一定要求时,薛定谔方程的解 Ψ 才能表示电子的一种空间运动状态。在量子力学中把确定波函数的这类特定常数 n, l, m 叫做量子数。这三个量子数的取值和它们之间的关系如下。

① 主量子数——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)。可以取任意正整数,即 $1, 2, 3, \dots$ 。 n 越小,能量越低。在一个原子内,具有相同主量子数的电子,近乎在同样的空间范围运动,所以,称主量子数相同的电子为一个电子层,常用符号 K、L、M、N、O、P、Q 表示 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 等电子层。

② 角量子数——电子亚层。角量子数 l 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 的正整数和零,即 $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$,共可取 n 个值,给出 n 种不同形状的轨道。

对于多电子原子, l 还是决定电子能量的因素之一。当 n 给定,即在同一电子层中, l 越大,原子轨道能量越高。按光谱学习惯,电子亚层用下列符号表示:

电子亚层	s	p	d	f	g	h
l	0	1	2	3	4	5

某电子层中的亚层或能级,需用主量子数和亚层符号表示,如 $2s$ 是指 $n=2, l=1$ 的电子亚层或能级。

③ 磁量子数。磁量子数 m 决定原子轨道的空间取向。它的取值受角量子数的限制,可以取 $-l$ 到 $+l$ 的 $2l+1$ 个值,即 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 到 $\pm l$ 。

例如 $l=0$ 时, m 只有一个取值: 0

$l=1$ 时, m 有三个取值: $0, \pm 1$

$l=2$ 时, m 有五个取值: $0, \pm 1, \pm 2$

s 电子云是球形对称的,无方向性问题。p 轨道有三种空间取向,或这个亚层有 3 个 p 轨道,即 p_x, p_y, p_z 。因此, s、p、d、f 能级的轨道数有 1, 3, 5, 7 个。同一能级下的原子轨道能量是相同的,称为等价轨道(简并轨道)。由此可以推出,每个电子层的轨道总数为 n^2 。

④ 自旋量子数。自旋量子数 m_s 不是由解薛定谔方程得到的,它是根据实验结果而引入的。 m_s 决定电子的自旋方向,电子的自旋方向只有“顺时针”、“逆时针”两种,因此自旋量子数的值只有两个,即 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。

综上所述,明确了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 确定了电子所在的电子层; l 确定了原子轨道的形状; m 确定了原子轨道的空间伸展方向。 n 和 l 共同决定了电子的能量。 n, l, m 三个量子数确定了电子所处的原子轨道。 m_s 确定了电子的自旋状态。因此要完整地描述电子的运动状态必须有四个量子数,缺一不可。四个量子数与核外电子运动的可能状态数如表 1-1 所示。

表 1-1 核外电子运动的可能状态数

主量子数 n	角量子数 l	原子轨道符号	磁量子数 m	能级中轨道数	电子层中总轨道数	自旋量子数 m_s	各能层状态数
1(K)	0	1s	0	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	2
2(L)	0	2s	0	1	4	$\pm \frac{1}{2}$	8
	1	2p	-1, 0, 1	3			
3(M)	0	3s	0	1	9	$\pm \frac{1}{2}$	18
	1	3p	-1, 0, 1	3			
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5			
4(N)	0	4s	0	1	16	$\pm \frac{1}{2}$	32
	1	4p	-1, 0, 1	3			
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5			
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7			

第二节 核外电子排布和元素周期表

一、多电子原子的能级

1. 原子轨道近似能级图

美国著名结构化学家 Pauling (鲍林), 经过计算, 将能量相近的原子轨道组合, 形成能级组, 按这种方法, 他将整个原子轨道划分成 7 个能级组:

第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组	第七组
1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

特点: ①能级能量由低到高。②组与组之间的能量差大, 同组内各轨道之间能量差小, 且 n 逐渐增大, 这两种能量差随能级组的增大逐渐变小。③第一能级组, 只有一个 1s 轨道, 其余均为两个以上, 且以 ns 开始, 以 np 结束。④能级组与元素的周期相对应。将 7 个能级组按能量由低到高排列可得近似能级图 (见图 1-3)。

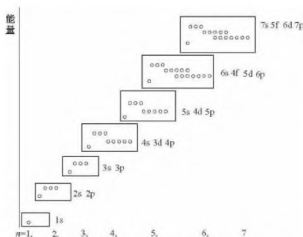


图 1-3 近似能级图

对于单电子,其能量为: $E = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2}$, 单位 eV。即单电子体系, 轨道 (或轨道上的电子) 的能量, 由主量子数 n 决定, 但在多电子原子中, 电子不仅受核的吸引, 还能受其他电子的排斥。而电子之间排斥作用产生的效果, 恰与原子核对电子的吸引作用相反, 前者使电子远离原子核, 后者则使电子靠近原子核。因此, 在多电子原子中, 原子核对某一指定电子的吸引作用, 总是由于其他电子的存在而被削弱, 这种现象称为屏蔽效应。屏蔽效应使得核对该电子的吸引力减小, 因而电子具有的能量增大。

因屏蔽效应而抵消的核电荷数通常用屏蔽常数 σ 来表示, σ 的大小体现了屏蔽效应的程度。屏蔽效应抵消一部分 σ 后, 所剩余的正电荷称为有效核电荷, 以 Z^* 表示, 即 $Z^* = Z - \sigma$ 。有效核电荷越大, 核对该电子的吸引力越大, 电子的能量越低; 有效核电荷越小, 核对该电子的吸引力越小, 电子的能量越高。

2. 比较能级组中轨道能量

(1) 角量子数 l 相同时 主量子数 n 越大, 轨道的能量 (或能级) 越高。例如:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \cdots$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \cdots$$

这是因为 n 越大, 电子离核越远, 核对该电子的吸引力越小的缘故。

(2) 主量子数 n 相同时 角量子数 l 越大, 轨道的能量 (或能级) 越高。例如:

$$E_{2s} < E_{2p}$$

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

(3) 主量子数和角量子数同时变动时 从图 1-3 可知, 轨道的能级变化比较复杂。当 $n \geq 3$ 时, 可能发生主量子数较大的某些轨道的能量反而比主量子数小的某些轨道能量低的“能级交错”现象。例如:

$$E_{1s} < E_{3d} < E_{4p}$$

$$E_{3s} < E_{4d} < E_{5p}$$

【例 1-1】 对于多电子原子体系, 能量高低由什么因素决定?

解 由 n 和 l 同时决定:

① l 相同, n 大的能量高, 即 $E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$, 因为依次受屏蔽作用增大, Z^* 依次下降, 所以能量依次升高。

② n 相同, l 大的能量高, $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$, 因为依次受屏蔽作用增大, 自身钻穿作用依次减小, 均使能量升高。

③ n 和 l 均不同, 则 $n+0.7l$ 大的能量高。如: $4s$ 的能量为 $4+0.7 \times 0=4$, $3d$ 的能量为 $3+0.7 \times 2=4.4$, $E_{3d} > E_{4s}$ 。

二、核外电子排布规律

1. 能量最低原理

能量最低原理是: 原子核外的电子总是尽先占有能量低的原子轨道, 只有当能量较低的轨道被占满后, 电子才依次进入能量较高的轨道, 以使原子处于能量最低的稳定状态。

基态原子的核外电子总是从最低的能级依次向高能级填充。填充的顺序基本按图 1-4 所示。

2. 保利 (Pauli) 不相容原理

每个原子轨道中只能容纳两个自旋方向相反的电子, 也就是说在同一原子中没有运动状态完全相同的电子, 亦即无四个量子数完全相同的电子。所以 s 、 p 、 d 、 f 四个亚层最多能容纳的电子数分别为 2、6、10、14 个。每一个电子层中原子轨道的总数是 n^2 , 所以, 各电

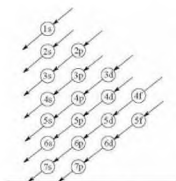


图 1-4 电子填充顺序

子层最多可容纳的电子数是 $2n^2$ 。

3. 洪德 (Hund) 规则

洪德根据大量的光谱实验总结出一条规律：等价轨道上的电子尽可能分占不同轨道，且自旋方向相同。

洪德规则特例：在等价轨道上当电子分布为全充满 p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ，半充满 p^3 、 d^5 、 f^7 ，全空 p^0 、 d^0 、 f^0 时是相对稳定的。

例如：Cr 的电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 而不是 $3d^4 4s^2$ 。

书写电子结构式时还要注意：

① 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，但书写电子结构式时，要把同一主层 (n 相

同) 的轨道写在一起，如

29 号 Cu 铜 填充电子为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

而书写时为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ 即不能将同层的原子轨道分开书写，且保证 n 最大的轨道在最右侧。

② 原子实表示电子排布时，内层已经达到稀有 (惰性) 气体原子的结构。如：

24 号 Cr 的结构式为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ，内层 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ，为 Ar 的电子结构式，则可写成： $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 。

三、元素周期表

1. 周期

周期表中共有 7 个横行，每一行上的元素组成一个周期。周期表中共有 7 个周期。

第 1 周期：2 种元素——短周期；

第 2 周期：8 种元素——短周期；

第 3 周期：8 种元素——短周期；

第 4 周期：18 种元素——长周期；

第 5 周期：18 种元素——长周期；

第 6 周期：32 种元素——长周期；

第 7 周期：预计 32 种元素——不完全周期。

周期数 = 能级组数 = 电子层数

周期与能级组的关系见表 1-2。

表 1-2 周期与能级组的关系

能级组			周期		
序数	能级	填充电子数	周期	原子序数	元素数
1	1s	2	1	1~2	2
2	2s2p	8	2	3~10	8
3	3s3p	8	3	11~18	8
4	4s3d4p	18	4	19~36	18
5	5s4d5p	18	5	37~54	18
6	6s4f5d6p	32	6	55~86	32
7	7s5f6d(未完)	未填满	7	87~	未完成

2. 族

周期表中元素分为 16 个族：八个主族 I A~Ⅶ A，八个副族 I B~Ⅶ B。

主族元素的族数=最外层的电子数；例最外层电子数=6，则为Ⅵ A 族元素。

3. 分区

(1) s 区 ns^{1-2} 最后的电子填在 ns 上，包括 I A、Ⅱ A、属活泼金属，为碱金属和碱土金属。

(2) p 区 $ns^2 np^{1-6}$ 最后的电子填在 np 上，包括Ⅲ A~Ⅶ A，为非金属和少数金属。

(3) d 区 $(n-1) d^{1-10} ns^{1-2}$ 最后的电子填在 $(n-1)d$ 上，包括Ⅲ B~Ⅶ B，为过渡金属。

(4) ds 区 $(n-1) d^{10} ns^{1-2}$ $(n-1)d$ 全充满，最后的电子填在 ns 上，包括 I B~Ⅱ B，过渡金属。

(5) f 区 $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^0 ns^2$ 包括镧系和锕系元素，称为内过渡元素或内过渡系。

例 Cr 的电子结构为 $Cr[Ar]3d^5 4s^1$ ，判断 Cr 所在的周期数？

由于最后一个电子填在最高的能级组 $n=4$ 的 $4s$ 轨道上，所以，Cr 为第四周期的元素。

第三节 元素基本性质的周期性

一、原子半径

1. 概念

(1) 共价半径 同种元素的两个原子，以两个电子以共价单键相连时，核间距的一半，为共价半径。如： H_2 、 X_2 等同核单键双原子分子，均可测得其共价半径。



$$r_{\text{共价}} = d/2$$

(2) 金属半径 金属晶体中，金属原子被看作刚性球体，彼此相切，其核间距的一半，为金属半径。



$$r_{\text{金属}} = d/2$$

对于金属 Na: $r_{\text{共价}} = 154\text{pm}$, $r_{\text{金属}} = 188\text{pm}$

$$r_{\text{金属}} > r_{\text{共价}}$$

(3) 范德华半径 单原子分子 (He , Ne 等)，原子间靠范德华力，即分子间作用力结合 (未成键)，在低温高压下形成晶体，核间距的一半为范德华半径。



$$r_{\text{范德华}} = d/2$$

注意：原子间未相切，所以三种半径以 $r_{\text{范德华}}$ 为最大

2. 原子半径的周期性变化规律

对于短周期元素，从左到右，原子半径明显减小。这是因为电子依次填充到最外层上，而同层电子的屏蔽作用较小，因而有效核电荷 Z^+ 增加速度较快。对于长周期的过渡元素，从左到右，原子半径减小的较为缓慢，这是因为电子依次填充到次外层的 d 轨道上，对最外层电子的屏蔽作用大，而使有效核电荷增加的速度变慢。至于镧系元素，原子半径减少更为缓慢。这是因为电子依次填充在倒数第三层的 $4f$ 轨道上，因而对最外层电子的屏蔽作用更大，使有效核电荷递增极小，致使整个镧系元素的原子半径减小非常缓慢。镧系元素的原子半径随原子序数的递增而逐渐减小的现象，称为镧系收缩。其结果使Ⅳ B 族到Ⅰ B 族的第五

周期与第六周期同族元素的原子半径相差不大, 它们的外层电子构型也相同, 因而化学性质极为相似, 以至于很难分离它们。例如:

第三周期	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
r/pm	154	136	118	117	110	104	99	154

从 Na~Cl, 7 种元素, r 下降了 55pm, 相邻元素之间, 平均下降值为 $55/6=9.16\text{pm}$ 。(Ar 为范德华半径, 所以比较大)

第四周期	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
r/pm	203	174	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125	126	122	121	117	114	169

从 Sc~Ni, 8 种元素, r 下降了 29pm, 相邻元素之间, 平均下降值为 $29/7=4.14\text{pm}$ 。(Cu, Zn, Ga 为 d^{10} 结构, 对外层电子斥力大, 对核的屏蔽作用强, 所以 r 不但没减小, 反而有所增加。同样, Kr 为范德华半径, 所以比较大。)

同一主族的元素, 从上到下, 原子半径逐渐增大, 这与电子层数逐渐增多有关。虽然核电荷数也增加了, 有使原子半径缩小的作用, 但由于内层电子的增多, 对外层电子的屏蔽作用较大, 使其有效核电荷增加不多, 因而电子层数增多使原子半径增大的因素起到了主导作用。

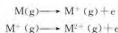
总之, 原子半径随原子序数的递增而变化的情况, 具有明显的周期性, 其原因是有效核电荷变化的周期性。

二、电离能

1. 电离能的定义

一个基态的气态原子失去电子成为气态正离子时所需要的能量。符号 I , 单位常用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于多电子原子, 失去一个电子成为 +1 价气态正离子所需的能量称为第一电离能 (I_1), 由 +1 价正离子再失去一个电子形成 +2 价正离子时所需的能量称为第二电离能 (I_2), 依此类推。



各级电离能大小顺序是: $I_1 < I_2 < I_3$, 因为离子的正电荷越高, 半径越小, 有效核电荷明显增大, 核对外层电子的吸引力增强, 失去电子逐渐变得困难, 需要的能量就依次增大。

在元素的电离能中, 第一电离能具有特殊的重要性, 可作为原子失电子难易的衡量标准。第一电离能越小, 表示该元素原子越容易失去电子。反之, 第一电离能越大, 则原子失电子就越困难。原子失电子的难易体现了元素金属活泼性的强弱。

2. 电离能的周期性变化

同周期中, 从左向右, Z 增大, r 减小, 核对电子的吸引增强, 愈来愈不易失去电子, 所以 I 增大。例如:

主族元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	520	900	801	1086	1402	1314	1681	2081

B 的电子结构为: $[\text{He}]2s^2 2p^1$, 失去 $2p^1$ 的一个电子, 达到 $2s^2$ 全充满的稳定结构, 所以, I_1 比较小。

N 的电子结构为: $[\text{He}]2s^2 2p^3$, $2p^3$ 为半充满结构, 比较稳定, 不易失去其上的电子, I_1 突然增大。