

YAO HUAXUE JICHU



高职高专“十二五”规划教材

医药化学基础

李明梅 主编

邬瑞斌 主审

第二版

The Second Edition



化学工业出版社

YIYAO HUAXUE JICHU



高职高专“十二五”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

第二版

The Second Edition



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书将无机化学、有机化学和分析化学等基础化学类知识进行优化整合而成。主要包括：原子结构与分子结构、溶液和胶体溶液、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液；烃类化合物、卤代烃、烃的含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物和生物碱、糖类化合物、脂类和蛋白质等有机化合物的结构、性质及用途、立体化学；酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法的原理及应用。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。修订后附有课后题的参考答案。

本书内容精炼，层次分明，适用性强，可作为高职高专类药学、生物制药、药物制剂、药物分析技术、药品经营管理、临床医学、医学检验、医学口腔技术、营养与食品卫生等专业的学生用书，也可供相关专业技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

医药化学基础/李明梅主编. —2版. —北京：化学工业出版社，2015.8
高职高专“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-24373-7

I. ①医… II. ①李… III. ①医用化学-高等职业教育-教材 IV. ①R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 135676 号

责任编辑：旷英姿
责任校对：边 涛

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 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 彩插 1 字数 569 千字 2015 年 9 月北京第 2 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：42.00 元

版权所有 违者必究

编 审 人 员

主 编 李明梅

副主编 商传宝 张 威 刘德秀

主 审 邬瑞斌

编 者 (按姓名笔画排序)

石 云	盐城卫生职业技术学院
刘德秀	苏州卫生职业技术学院
许小青	江苏建康职业学院
李明娟	邵阳医学高等专科学校
李明梅	盐城卫生职业技术学院
邹春阳	辽宁医药职业学院
张 威	江苏建康职业学院
张立虎	盐城卫生职业技术学院
陈 钧	盐城卫生职业技术学院
陈中芹	江苏省盐城技师学院
林 锐	盐城卫生职业技术学院
孟 妹	盐城卫生职业技术学院
高前长	淄博职业学院
唐智宁	南京卫生学校
梅小亮	江苏建康职业学院
商传宝	淄博职业学院
裘兰兰	盐城卫生职业技术学院

前 言

本书的第一版于2009年9月由化学工业出版社出版后,得到了使用院校师生的认可。随着课程体系的改革和人才培养模式的变革,对知识结构和内容的需求也发生了很大变化,结合使用学校教师和学生的建议,我们对第一版教材进行了修订。

在本教材修订中,选择内容力求更符合高职高专医药基础化学教学大纲的要求。根据各专业教学要求和特点,保留第一版的主要内容,删除了内容陈旧的“知识链接”,使得教材体例上更简洁明了。目前,高职高专院校在讲解基础化学内容上更多地考虑与后期课程和岗位衔接,符合职业技术的培养目标。因此,化学热力学的内容不再讲授,故将第三章的化学热力学基础的内容删除。对其他章节的内容也作适当调整,将表面活性剂与脂类合并为一章。对课后习题也作了适当调整,删除了少数难度较大的习题,并将习题参考答案附于书后。

为教学方便,本书还配套有电子资源素材。

本书由盐城卫生职业技术学院李明梅主编,淄博职业学院商传宝、江苏建康职业学院张威、苏州卫生职业技术学院刘德秀副主编,中国药科大学邬瑞斌主审。参与本教材修订的有盐城卫生职业技术学院李明梅、石云、张立虎、陈钧、林锐、孟姝、裘兰兰,江苏建康职业学院许小青、张威、梅小亮,淄博职业学院商传宝、高前长,苏州卫生职业技术学院刘德秀,辽宁医药职业学院邹春阳,邵阳医学高等专科学校李明娟,江苏省盐城技师学院陈中芹,南京卫生学校唐智宁。修订过程中,得到了化学工业出版社和用书学校的大力支持与帮助,在此一并表示衷心的感谢!

鉴于编者水平有限,书中疏漏和不妥之处在所难免,望读者和同行多提宝贵意见,以期今后进一步完善。

编 者
2015年5月

第一版前言

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，淄博职业学院商传宝、江苏建康职业技术学院张威和苏州卫生职业技术学院刘德秀担任副主编，中国药科大学邬瑞斌担任主审。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，唐智宁编写第六、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，裘兰兰编写第十五章，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
第一节 核外电子的运动状态	1
一、电子云	1
二、核外电子运动状态的描述	1
第二节 核外电子排布和元素周期表	3
一、多电子原子的能级	3
二、核外电子排布规律	4
三、元素周期表	5
第三节 元素基本性质的周期性	6
一、原子半径	6
二、电离能	6
三、电子亲和能	6
四、电负性	7
第四节 离子键理论	7
一、离子键的形成	7
二、离子键的特征	7
三、离子晶体的特点	8
第五节 共价键理论	8
一、现代价键理论	8
二、杂化轨道理论	10
第六节 分子间作用力	12
一、键的极性与分子的极性	12
二、分子间偶极矩	12
三、分子间作用力	13
四、氢键	13
习题	14
第二章 溶液和胶体溶液	16
第一节 分散系	16
第二节 溶液组成的表示方法及配制	17
一、溶解度	17
二、溶液组成的表示方法及换算	17
三、溶液的制备	20
第三节 稀溶液的依数性	21
一、溶液的蒸气压下降	21
二、溶液的沸点升高	22
三、溶液的凝固点降低	23
四、溶液的渗透压	24
第四节 胶体	27
一、溶胶的性质	27
二、胶团的结构	29
三、溶胶的稳定性和聚沉	29
习题	30
第三章 化学反应速率和化学平衡	32
第一节 化学反应速率	32
一、化学反应速率的概念及表示方法	32
二、碰撞理论简介	33
三、基元反应速率方程与反应分子数	34
四、一般反应速率方程与反应级数	34
五、简单级数反应	35
六、影响化学反应速率的因素	37
第二节 化学平衡	38
一、可逆反应与化学平衡	38
二、化学平衡常数	39
三、可逆反应进行的方向和限度的判断	40
四、化学平衡的有关计算	40
五、化学平衡移动	41
习题	43
第四章 电解质溶液	46
第一节 酸碱质子理论	46
一、酸碱的定义	46
二、酸碱反应的实质	47
第二节 溶液的酸碱平衡	48
一、水的质子自递平衡与 pH	48
二、质子转移平衡与平衡常数	49
第三节 弱电解质溶液 pH	50
一、一元弱酸(碱)溶液 pH 的近似计算	50
二、同离子效应和盐效应	51
三、多元弱酸(碱)溶液 pH 的近似计算	53
第四节 缓冲溶液	53
一、缓冲溶液的概念及作用原理	54
二、缓冲溶液 pH 的计算	55
三、缓冲溶液的选择和配制	56
四、缓冲溶液在医学上的应用	57
习题	57
第五章 脂肪烃	59
第一节 烷烃	59
一、烷烃的通式与同分异构现象	59
二、烷烃的结构	60
三、烷烃的命名	60
四、烷烃的性质	63

第二节 环烷烃	65	第二节 酚	99
一、环烷烃的结构与分类	65	一、酚的结构	99
二、环烷烃的命名	66	二、酚的分类和命名	99
三、环烷烃的性质	67	三、酚的性质	100
第三节 烯烃	68	四、重要的酚	101
一、烯烃的结构与同分异构现象	68	第三节 醚	101
二、烯烃的命名	69	一、醚的结构、分类和命名	101
三、烯烃的性质	69	二、醚的性质	102
四、诱导效应	71	三、重要的醚	103
第四节 二烯烃	72	四、硫醚	103
一、二烯烃的分类和命名	72	习题	104
二、共轭二烯烃的结构	73	第九章 醛、酮、醌	106
三、共轭体系和共轭效应	73	第一节 醛和酮	106
四、共轭二烯烃的化学性质	74	一、醛和酮的结构、分类及命名	106
第五节 炔烃	74	二、醛、酮的性质	108
一、炔烃的结构与同分异构现象	74	三、重要的醛、酮	113
二、炔烃的命名	75	第二节 醌	114
三、炔烃的化学性质	75	一、醌的结构和命名	114
四、重要的炔烃——乙炔	77	二、醌的性质	115
习题	77	三、重要的醌	115
第六章 芳香烃	79	习题	116
第一节 单环芳烃	79	第十章 羧酸及其衍生物	118
一、苯的结构	79	第一节 羧酸	118
二、苯及其同系物的命名	80	一、羧酸的分类和命名	118
三、苯及其同系物的性质	82	二、羧酸的性质	119
四、苯环上取代基的定位效应及 应用	84	三、重要的羧酸	121
第二节 稠环芳烃	86	第二节 羟基酸	122
一、萘	86	一、羟基酸的结构、分类和命名	122
二、蒽和菲	88	二、羟基酸的化学性质	123
习题	88	三、重要的羟基酸	124
第七章 卤代烃	90	第三节 酮酸	126
第一节 卤代烃的分类和命名	90	一、酮酸的结构和命名	126
一、卤代烃的分类	90	二、酮酸的性质	126
二、卤代烃的命名	91	三、重要的酮酸	127
第二节 卤代烃的性质	92	第四节 羧酸衍生物	127
一、卤代烃的亲核取代反应	92	一、羧酸衍生物的命名	128
二、消除反应	93	二、羧酸衍生物的生成	129
三、与金属镁的反应	93	三、羧酸衍生物的性质	130
习题	93	四、重要的羧酸衍生物	132
第八章 醇、酚、醚	95	第五节 碳酸衍生物	133
第一节 醇	95	一、碳酰氯	133
一、醇的结构、分类和命名	95	二、碳酰胺	134
二、醇的性质	97	三、胍	135
三、重要的醇	98	习题	135
四、硫醇	99	第十一章 立体化学	138
		第一节 顺反异构	138

一、顺反异构产生的条件	139	第十四章 糖类化合物	177
二、顺反异构体的命名	139	第一节 单糖	177
三、顺反异构体在性质上的差异	140	一、单糖的结构	177
第二节 对映异构	141	二、单糖的性质	181
一、偏振光和旋光性	141	三、重要的单糖	183
二、旋光度与比旋光度	142	第二节 双糖	184
三、分子的手性、对称性和旋光性	143	一、蔗糖	184
四、含有一个手性碳原子的化合物	144	二、麦芽糖	185
五、含两个手性碳原子化合物的对映异构	146	三、乳糖	185
六、旋光异构体的性质	147	第三节 多糖	186
七、外消旋体的拆分	148	一、淀粉	186
第三节 构象异构	148	二、糖原	187
一、乙烷的构象	149	三、纤维素	187
二、正丁烷的构象	149	习题	187
三、环己烷的构象	149	第十五章 脂类	189
习题	150	第一节 油脂	189
第十二章 含氮有机化合物	152	一、油脂的组成和结构	189
第一节 硝基化合物	152	二、油脂的物理性质	190
一、硝基化合物的定义和命名	152	三、油脂的化学性质	190
二、硝基化合物的性质	153	第二节 磷脂	191
第二节 胺	155	一、甘油磷脂	191
一、胺的结构和分类	155	二、鞘磷脂	192
二、胺的命名	156	三、表面活性剂	193
三、胺的性质	157	第三节 甾体化合物	194
四、季铵盐和季铵碱	161	一、甾体化合物的基本结构	194
五、重要的胺	161	二、甾体化合物的命名	195
第三节 重氮和偶氮化合物	162	三、重要的甾体化合物	196
一、重氮盐的生成	162	习题	197
二、重氮盐的性质	162	第十六章 蛋白质	198
三、偶氮化合物	164	第一节 蛋白质的化学组成	198
习 题	164	一、蛋白质的元素组成	198
第十三章 杂环化合物和生物碱	166	二、蛋白质结构的基本单位	198
第一节 杂环化合物分类和命名	166	第二节 蛋白质及其衍生物	201
一、杂环化合物的分类	166	一、蛋白质的结构和性质	201
二、杂环化合物的命名	166	二、酶	205
第二节 杂环化合物的结构和性质	168	习题	205
一、五元杂环化合物的结构与芳香性	168	第十七章 滴定分析法概述	207
二、六元杂环化合物的结构与芳香性	169	第一节 分析方法的分类	207
三、五元杂环化合物的性质	169	一、定性分析、定量分析和结构分析	207
四、六元杂环化合物的性质	171	二、无机分析和有机分析	207
五、重要的杂环化合物	172	三、化学分析与仪器分析	207
第三节 生物碱	175	四、常量、半微量、微量与超微量分析	208
一、生物碱概述	175	第二节 定量分析的一般步骤与误差	208
二、生物碱的一般性质	175	一、定量分析的一般过程	208
习题	176	二、误差类型及表示方法	209

三、准确度与精密度	210	一、配位化合物的定义和组成	262
四、提高分析结果准确度的方法	212	二、配位化合物的命名	263
第三节 有效数字及分析数字的统计处理		三、螯合物	263
知识	213	第二节 配位滴定法概述	264
一、有效数字的记录、修约及运算		一、配位滴定分析条件	264
规则	213	二、EDTA 与金属离子反应的特点	264
二、分析数据的统计处理基本知识	214	第三节 配位平衡	264
第四节 滴定分析法的基础知识	219	一、配位平衡常数	264
一、滴定分析法的基本术语及条件	220	二、配位平衡的移动	265
二、滴定分析法的滴定方法与滴定		三、配合物的稳定常数	267
方式	220	四、配位反应的副反应系数	267
三、基准物质与滴定液	221	五、配合物的条件稳定常数	269
四、滴定分析计算	222	第四节 配位滴定的基本原理	269
习题	225	一、滴定曲线	269
第十八章 酸碱滴定法	228	二、滴定条件的选择	270
第一节 酸碱指示剂	228	三、金属指示剂	271
一、指示剂的变色原理	228	第五节 滴定液	273
二、指示剂的变色范围	229	一、EDTA 滴定液的配制和标定	273
三、影响指示剂变色范围的因素	230	二、锌滴定液的配制和标定	273
四、混合指示剂	231	第六节 应用与示例	273
第二节 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	232	一、直接滴定法	274
一、强酸强碱的滴定	233	二、其他滴定法	274
二、一元弱酸弱碱的滴定	235	习题	275
第三节 酸碱滴定液的配制和标定	237	第二十一章 氧化还原滴定法	277
一、标准碱溶液	237	第一节 氧化还原反应方程式的配平	277
二、标准酸溶液	237	一、氧化数	277
第四节 应用与示例	238	二、氧化还原反应方程式的配平	278
一、直接滴定法	238	第二节 原电池与电极电势	280
二、间接滴定法	239	一、原电池	280
第五节 非水溶液酸碱滴定法	241	二、电极电势和标准电极电势	282
一、均化效应和区分效应	241	第三节 影响电极电势的因素	283
二、溶剂的分类及其选择	242	一、能斯特方程	283
三、非水溶液酸碱滴定的类型及应用	243	二、各种因素对电极电势的影响	284
习题	247	三、电极电势的应用	285
第十九章 沉淀滴定法	250	第四节 氧化还原滴定法	286
第一节 溶度积	250	一、概述	286
一、溶度积概念	250	二、常见的氧化还原滴定法	288
二、沉淀-溶解平衡的移动	252	习题	293
第二节 沉淀滴定法	254	第二十二章 紫外-可见分光光度法	295
一、铬酸钾指示剂法	254	第一节 概述	295
二、铁铵矾指示剂法	256	一、光谱分析的基本概念	295
三、吸附指示剂法	258	二、光谱分析的分类	297
四、基准物质与标准溶液	260	三、紫外-可见分光光度法的特点	297
习题	260	第二节 紫外-可见分光光度法的基本	
第二十章 配位滴定法	262	原理	298
第一节 配位化合物的基本概念	262	一、光的吸收定律	298

二、吸光系数	299
三、吸收光谱	299
四、紫外-可见分光光度计	300
第三节 紫外-可见分光光度法的应用	301
一、定性分析	301
二、定量分析	302
习题	303
习题参考答案	305
附录	325
一、质子酸的电离常数 ($I=$	

0.298K)	325
二、羧酸配位剂与金属离子配合物的稳定常数 $\lg K^{\ominus}(\text{ML})$	329
三、金属离子配合物的稳定常数 $\lg \beta_i$ (298K)	329
四、难溶化合物的溶度积 (298K)	333
五、半反应的标准电极电势 (298K) ...	334
参考文献	339
元素周期表	

第一章 原子结构与分子结构

学习目标

- ◆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 核外电子的运动状态

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。

一、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。

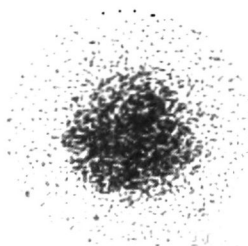


图 1-1 电子云示意图

假如能够深入到原子内部，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，还有无柄哑铃和梅花瓣形等。图 1-2 为 s、p、d 电子云模型图。

二、核外电子运动状态的描述

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：

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

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。

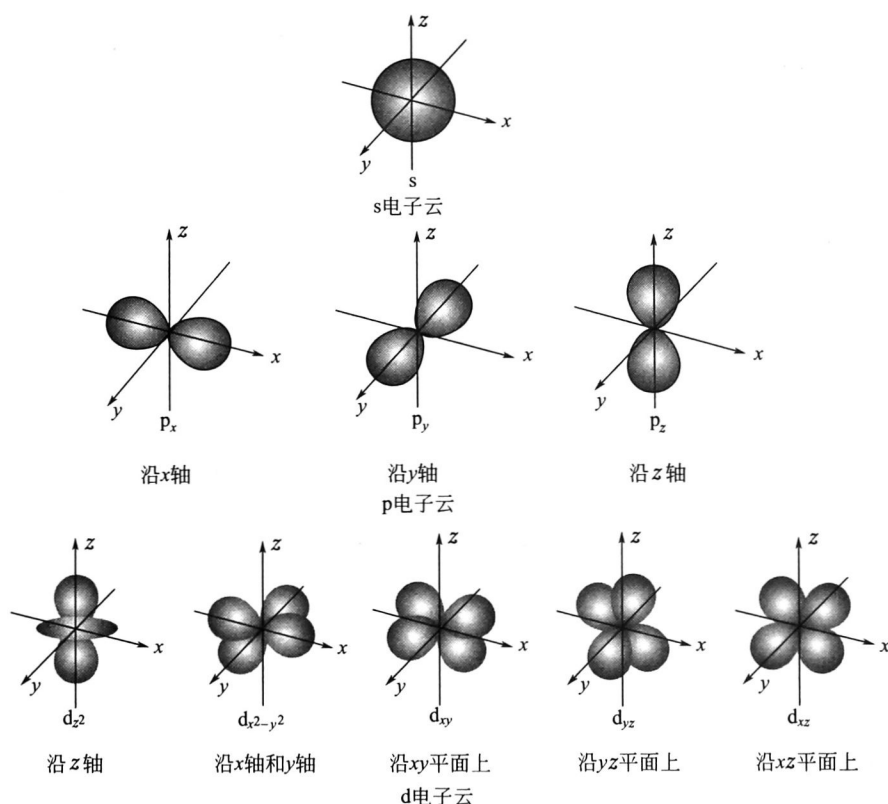


图 1-2 s、p、d 电子云模型图

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)。可以取任意正整数值, 即 1, 2, 3, ...。 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 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, ..., $(n-1)$, 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 $n=2$, $l=0$ 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 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

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 个、3 个、5 个、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 四个量子数与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）。

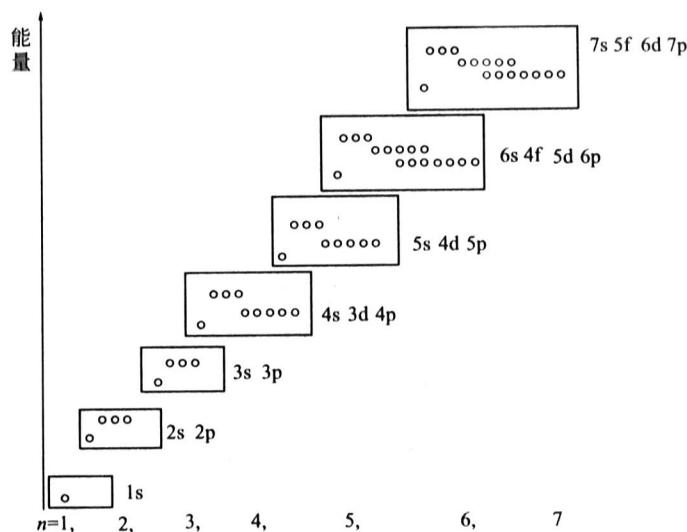


图 1-3 近似能级图

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：

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

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

【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 个、6 个、10 个、14 个。每一个电子层中原子轨道的总数是 n^2 , 所以, 各电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 电子填充是接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: $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 。

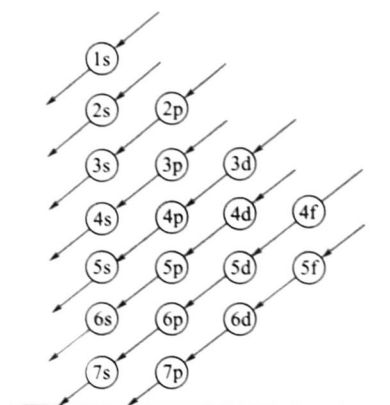


图 1-4 电子填充顺序

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

2. 族

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