

高职高专医学及相关专业系列规划教材

◎ 供专科医学及相关专业用

安徽省高等教育“十一五”规划教材

WUJI JI FENXI HUAXUE

无机及分析化学

主 编 / 周建庆
副主编 / 孙 坤 朱道林

APSTIME
时代出版传媒股份有限公司
安徽科学技术出版社

时代出版传媒股份有限公司
安徽科学技术出版社

1406690

安徽省高等教育“十一五”规划教材

九江学院图书馆



1414611

WUJI JI FENXI HUAXUE

无机及分析化学

主 编 周建庆

副主编 孙 坤 朱道林

编 者 (以姓氏笔画为序)

孙 坤 (安庆医药高等专科学校)

许玉芳 (安徽医学高等专科学校)

朱道林 (巢湖职业技术学院)

吴 晟 (安徽中医药高等专科学校)

陆广新 (安徽安科生物工程股份有限公司)

李国喜 (安徽医学高等专科学校)

郑 权 (安庆医药高等专科学校)

周建庆 (安徽医学高等专科学校)

柯立良 (国家农业标准化与监测中心)

袁 青 (安庆医药高等专科学校)

梅 玉 (安徽农业大学)

九江学院图书馆
藏书章

不外借

时代出版

时代出版传媒股份有限公司
安徽科学技术出版社

061/
10007

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/周建庆主编. —合肥:安徽科学技术出版社, 2010. 9

ISBN 978-7-5337-4792-3

I. ①无… II. ①周… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 152574 号

无机及分析化学

周建庆 主编

出版人: 黄和平 选题策划: 何宗华 责任编辑: 何宗华
责任校对: 盛东 责任印制: 李伦洲 封面设计: 朱婧

出版发行: 时代出版传媒股份有限公司 <http://www.press-mart.com>
安徽科学技术出版社 <http://www.ahstp.net>
(合肥市政务文化新区圣泉路 1118 号出版传媒广场, 邮编: 230071)
电话: (0551)3533330

印制: 安徽联众印刷有限公司 电话: (0551)5661327
(如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂商联系调换)

开本: 787×1092 1/16 印张: 20.75 字数: 490 千
版次: 2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5337-4792-3

定价: 42.00 元

版权所有, 侵权必究

前言

本书是安徽省“十一五”规划教材。无机及分析化学是为高职高专类院校医学、药学、食品、环境、生物技术、化学制药、生物制药等专业的一门重要专业基础课,是培养上述各类专业技术人才的整体知识结构和综合能力的重要组成部分。本课程要求学生通过学习,掌握无机化学、分析化学的基本知识,基础理论和基本技能,使学生具备从事医学检验、药物分析、药品质量检测、药物制剂技术、生物技术、化学制药、生物制药工作所必需的无机化学和分析化学基本知识及基本技能,为学生今后学习专业课程奠定坚实的基础,同时也为学生增强继续学习和适应职业变化的能力打下基础。

本教材在编写过程中,力求体现高职高专的教育特色,特别注意以下几点:

1. 以就业为导向、能力为本位、学生为主体

高职高专的教育目标是培养高素质技能型专门人才,因此本教材编写侧重知识的应用、实践技能的训练,淡化学科意识。基础理论贯彻“实用为主,必需、够用和管用为度”的原则,基本知识广而不深,并把握好内容的深浅度,避免理论知识偏多、偏深、偏难。坚持下家检验法和为下家服务好的原则(基础课为专业基础课服务、专业基础课为专业课服务、专业课为岗位服务),不追求学科自身内容的系统、完整,简化理论知识的阐释或推导过程;加强理论联系实际,充实应用实例的内容,“以例释理”,将基础理论融入大量的例题中;把基本技能的培养贯穿于教材内容的始终,对学生后续的专业课程所需、将来的就业岗位所需知识和能力结构进行恰当的设计安排;重视学生主动参与意识的培养,给学生提供“自学的机会,动手的机会,表达的机会,创新的机会”,使学生在“学中做、做中学”,以充分发挥学生个人的能动性和主动性。

2. 符合行业和职业发展的实际,体现时代特征

本教材内容以介绍成熟稳定的、在实践中广泛应用的技术和国家标准为主,同时适当介绍新知识、新技术、新设备和课程内容发展的趋势,从而有效地为后续专业课程的学习打下广泛而坚实的基础。

3. 与获取职业资格证书(技能鉴定标准)密切衔接

本教材的编写与劳动部门颁发的职业资格证书或技能鉴定标准等有效衔接,使学生在具有必需的基础理论和专业知识的基础上,重点掌握从事专业领域实际工作的基本技能和高新技术。

4. 培养创新精神

工艺流程的革新、技术创新、管理方式的变革等,都需要创新精神。高素质技能型专门人才,不仅是执行者,同样也是技术的革新者、创造者。因此,在本教材编写中非常注重创新精神的培养。

5. 整体优化

本教材编写时不孤立地对某一门课程进行思考,而是从高职高专教育的特点去考虑,从实现高职高专人才培养目标着眼,把培养职业能力作为主线,并贯穿始终,对课程内容进行



恰当取舍,并处理好本课程与后续专业课程之间的衔接。

6. 注重培养学生基本操作技能

本教材内容为无机及分析化学实验的基本知识、基本操作原理和基本操作技术,旨在培养学生熟练地掌握各种实验方法和各项操作技能、培养学生观察和记录实验现象、处理实验结果及书写实验报告的能力,了解现代仪器的发展及其应用,为后续专业技能的培养打下良好基础。因此,本教材注重通过平时训练、作业(实验报告)、实验操作技能考核和考试等多种形式综合考评,以培养学生的知识水平和能力水平,使学生更好地适应今后职业岗位的需要。

本教材由周建庆主编,参加编写的有:周建庆(绪论、第九、十三章),许玉芳(第一、五、七章),郑权(第二章),李国喜(第三、六、十章),袁青(第四章),吴晟(第八章的第一、二、三节),陆广新(第八章的第四、五、六节),梅玉(第十一章),朱道林(第十二章的第一、二、三、四节),柯立良(第十二章的第五、六节)。全书由参编者互阅、讨论、修改,最后由周建庆通读、统稿后定稿。

在本教材编写的过程中,安徽医学高等专科学校的王润霞教授、宋海南教授对书稿进行了审阅,并对书稿提出了很多宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

绪 论	1
第一章 物质结构	5
第一节 核外电子运动状态	5
第二节 元素周期系和元素的基本性质	12
第三节 化学键	16
第四节 分子间作用力和氢键	22
第二章 元素化学	29
第一节 碱金属和碱土金属	29
第二节 非金属元素及其化合物	33
第三节 过渡元素及其化合物	43
第三章 溶液	51
第一节 分散系	51
第二节 溶液的组成标度	52
第三节 电解质溶液	55
第四节 稀溶液的依数性	56
第五节 胶体溶液	62
第六节 表面现象	66
实验一 化学实验基本操作	71
实验二 溶液的配制	75
实验三 药用氯化钠的制备	78
第四章 化学反应的速率与化学平衡	80
第一节 化学反应速率	80
第二节 影响化学反应速率的因素	83
第三节 化学反应的方向和限度	87
第四节 化学平衡的移动	91
第五章 化学定量分析基础	97
第一节 化学定量分析概述	97
第二节 定量分析误差	101
第三节 分析数据的统计处理	107
第四节 滴定分析法概述	112



第五节 滴定分析计算	116
实验四 分析天平的类型、构造及半自动电光天平的称量练习	123
第六章 酸碱平衡与酸碱滴定	129
第一节 酸碱质子理论	129
第二节 酸碱的解离平衡常数和酸碱的强度	131
第三节 酸碱水溶液酸度的计算	133
第四节 缓冲溶液	136
第五节 酸碱滴定法	140
实验五 滴定分析基本操作练习	153
实验六 酸碱标准溶液的配制和标定	159
实验七 药用硼砂含量的测定	161
实验八 苯甲酸的含量测定	162
第七章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	164
第一节 沉淀溶解平衡	164
第二节 沉淀滴定法	169
实验九 沉淀的生成和溶解	174
实验十 0.1 mol/L 的硝酸银标准溶液的配制和标定	175
实验十一 氯化钠含量的测定	176
第八章 配位化合物与配位滴定法	177
第一节 配位化合物的基本概念	178
第二节 配位平衡	181
第三节 螯合物	185
第四节 配位滴定法	186
第五节 配位滴定的基本原理	189
第六节 标准溶液	195
第七节 配位滴定法的应用示例	196
第八节 配合物在医药上的应用	198
实验十二 配位化合物	200
实验十三 直接法配制 EDTA 标准溶液	202
实验十四 乳酸钙含量的测定	203
第九章 氧化还原反应与氧化还原滴定法	204
第一节 氧化还原反应的基本概念	204
第二节 原电池与电极电位	207
第三节 氧化还原反应的方向和限度	211
第四节 氧化还原滴定法	212
实验十五 氧化还原反应	221
实验十六 维生素 C 含量的测定	223
实验十七 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	224



第十章 电位法及永停滴定法	226
第一节 电位法的基本原理	226
第二节 直接电位法	229
第三节 电位滴定法	232
第四节 永停滴定法	236
实验十八 盐酸普鲁卡因注射液 pH 的测定	239
实验十九 磺胺嘧啶含量的测定	240
第十一章 紫外-可见吸收光谱法	242
第一节 光谱分析法概述	242
第二节 紫外-可见吸收光谱法的基本原理	244
第三节 紫外-可见分光光度计	247
第四节 紫外分光光度法的测定方法及应用	249
实验二十 高锰酸钾吸收曲线的绘制及其含量的测定	254
实验二十一 维生素 B ₁₂ 注射液含量的测定	256
第十二章 色谱法	258
第一节 色谱法概述	259
第二节 柱色谱法	265
第三节 薄层色谱法	269
第四节 纸色谱法	272
第五节 气相色谱法	273
第六节 高效液相色谱法	278
实验二十二 两种混合染料的薄层色谱分离	286
实验二十三 APC 片剂的含量测定(高效液相色谱法)	287
第十三章 其他仪器分析法	289
第一节 红外分光光度法	289
第二节 原子吸收分光光度法	294
第三节 荧光分析法	301
第四节 核磁共振波谱法	303
第五节 质谱法	305
实验二十四 参观、见习核磁、质谱等仪器的实践	308
附录	310
参考文献	323

绪 论

一、化学及其研究对象

世界是由物质组成的,形形色色的物质处于永恒的运动之中。物质运动的形式,目前主要分为机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等。化学研究的内容主要是物质的化学运动,即物质的化学变化的发生。化学变化的过程实际上是分子、原子或离子等因核外电子运动状态的改变而发生变化的过程,同时伴有物理变化(如光、热、电、颜色、物态等)。因此,在研究物质化学变化的同时,也必须注意研究其相关的变化。

化学变化之后,原物质变成了新物质,但不涉及原子核的变化。由于物质的化学变化与物质的化学性质相关,而物质的化学性质同其组成和结构密切相关。因此,化学首先是研究物质本身的组成、结构以及它们的性质,其次是研究物质发生化学变化的外界条件,最终还要对化学变化本身的规律进行研究,即反应能否发生、程度如何,有哪些影响因素,如何实现化学反应等,并综合理解和应用。

综上所述,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、性质和变化的内在联系,以及外界条件对变化的影响和变化过程中的能量变化的科学。

二、化学的分支学科

化学是一门实用的中心科学,它的核心知识已经应用于自然科学的方方面面,它与数学、物理学等学科共同成为当代自然科学迅猛发展的基础,成为自然科学中的一级学科。

按照研究物质的化学运动的对象和方法不同,作为一级学科的化学,在其发展过程中,派出不同层次的许多分支学科。在 20 世纪 20 年代以前,化学传统地分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个分支,因此,人们习惯上把这四门化学称为“四大基础化学”。20 世纪 20 年代以后,由于化学键的电子理论和量子力学的诞生、电子技术和计算机技术的兴起,化学研究在理论上和实验技术上都获得了新的手段,使得这门学科飞跃发展,出现了崭新的面貌,化学的研究对象从微观世界到宏观世界,从人类社会到海洋、宇宙空间不断发展。化学在理论、研究方法、实验技术以及应用方面发生了巨大的变化,原来的四大基础化学学科已经容纳不下新的内容、新的发展,从而衍生出新的学科分支。例如:高分子化学、医学化学、药物化学、农业化学、生物化学、环境化学、食品化学、免疫化学等。现在把化学内容一般分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、生物化学、表面化学和核化学八大分支学科,这些分支学科大约包含 80 项三级学科。

随着化学在各方面的应用,化学与其他学科的结合日益密切,又陆续形成了许多新的分支学科和边缘学科,例如:地球化学、海洋化学、大气化学、环境化学、宇宙化学、星际化学等。



三、化学对医学和药学的重要作用

化学在医学、药学中的作用好像是水对于人体一样，一刻也离不开的。

美国化学家 Breslow R 指出，“考虑到化学在了解生命中的重要性和药物化学对健康的重要性，医务人员必须学好化学……今天的医生需要为化学在人类健康中起着更大作用的明天做好准备”。

现代化学和现代医学的关系十分密切。例如，研究生命活动和生理的生物化学就是从无机化学、有机化学和生理学发展起来的，它利用化学的原理和方法，研究人体各组织的组成、亚细胞结构和功能、物质代谢和能量变化等生命活动。21 世纪是生命科学的世纪，但现代生命科学须在分子水平层次上来研究，在分子水平上的研究方法之一就是化学方法。已经进入了分子生物学时代的现代医学，要求我们必须从分子、原子的水平来认识疾病的致病机制，寻求防病、治病和康复的最佳途径。如果有了深厚的化学理论、方法和实验基础，再去从事分子生物学和生命科学的研究，将会取得很大成功，这在中外的著名医学家、生物学家中有不少例子。

化学向生命学科的渗透趋势在未来将会更加显著，更多的化学工作者会投身到研究生命科学、医用材料等领域的队伍中去，并在化学与生物学、化学与材料等的交叉领域中大有作为，化学必将为解决基因组工程、蛋白质工程和医用材料等问题做出巨大的贡献。

因此，化学的学习不仅仅是单纯的为后续的生物化学、生理学、病理学等医学课程做铺垫，而是帮助医学专业的学生创建一个完整的知识体系，从化学角度来指导我们进行科学思维、科学研究的基本手段和方法的训练。更是帮助学生提高独立思考的能力，提供学生将来从事专业工作的更多思路和方法，启发学生的创新精神。一个医学院校的学生如果忽视化学学习，将来想在生理学或医学上有所突破是很困难的。

由此可见，化学是医学及医学检验等相关专业重要的基础课程之一，在医学院校学生的课程中具有十分重要的作用。医学院校学生要想学好医学，必须要有良好的化学基础。

化学和药学的关系密不可分，药物就是化学的产物。早在 16 世纪，欧洲化学家就提出化学要为医治疾病制造药物，1800 年，英国化学家 Davy H 发现了 N_2O 的麻醉作用。更加有效的乙醚麻醉作用被发现，使无痛外科手术和牙科手术成为可能，后来又发明了许多更好的麻醉剂。没有这些麻醉剂，现代外科手术是不可能实现的。1932 年德国科学家 Domagk G 找到一种偶氮磺胺染料，使一位患细菌性败血症的孩子得以康复。在此启发下，化学家制备了许多新型的磺胺药物，并开创了今天的抗生素领域。

没有化学，现在的药品就不可能有这么多，所有的药物都是化学物质，当今 95% 以上的药品来自于化学合成，因此可以毫不夸张地说，没有化学，就没有现代药物，也不会有现代药学和现代医学。

即便少数药品不是化学合成的，也需要用化学的方法来提取、分离和提纯。很多中成药也需要用化学方法才能完成，药品的检验、含量测定都需要用化学方法来完成。

无论是新药的研发、天然药物的提取，还是药物剂型、药理和毒理研究，都要依靠化学知识。用无机化学和有机化学的理论和方法可合成具有特定功能的药物，研究各种无机和有机化学反应以了解药物的结构-性质-生物效应关系。用化学分析和仪器分析的方法从动物、植物以至人体组织、体液中分离出有生物活性的物质或有治疗作用的成分，确定这些成



分的结构,检测它们在体内的代谢物。在药物生产中,分析原料药、药物中间体以及制剂中的有效成分及杂质需要应用化学的理论知识和分析技术。用化学的概念和理论解释病理、药理和毒理过程,提出治疗疾病的方法。利用化学知识,可以研究药物的组成和结构,研究药物的稳定性、生物利用度和药物代谢动力学,从本质上认识药物。

药学专业的很多专业课与化学有着不可分割的联系。例如,药物分析测试技术、药物合成、药物制剂,乃至病理学和药理学等专业基础课和专业课都需要一定的化学基础知识。如学习药理学必须了解药物在生物体内的代谢过程,这涉及生命体内的酸碱平衡以及各种代谢平衡,这些平衡都是以化学平衡理论为基础的,各种蛋白酶的作用则是催化剂原理的具体体现。

展望未来社会,化学将在克服疾病和提高人们生存质量等方面进一步发挥重大的作用。在攻克高病死率和高致残率的心脑血管病、肿瘤、癌症、糖尿病以及艾滋病的进程中,化学家将与医学、药学工作者一起不断创造和研究包括基因疗法在内的新药物和新方法。化学研究也将使人们从分子水平了解病理过程,提出预警生物标志物的检测方法。化学研究也将揭示中药的有效成分、揭示多组成分的协同作用机制方面发挥巨大作用,从而加速中医走向世界的进程。

药学专业的学生必须掌握现代化学的基本概念、基本原理、实验方法与技能,为后继课程的学习打下坚实基础。化学的学习不只是传授基础的和前沿的化学知识,更重要的是获取知识的思想和方法。通过化学的学习培养自己的创新意识和科学品质,使自己具有潜在的发展能力和基础,即继续学习的能力、表达和应用知识的能力、发展和创造知识的能力。

没有一个人能忽视化学,因为许多当代社会关注的热点问题,如环境污染、能源、健康、医药和营养等诸多问题都需要用化学的知识来理解和解决。

四、《无机及分析化学》课程的性质、任务与学习方法

对于医学、药学各专业的学生来说,《无机及分析化学》是一门重要的基础课程,它是在原无机化学和分析化学两门课程的基本理论、基本知识、基本操作的基础性和应用性基础上,进行优化整合、有机结合而形成的一门基础课程。它以无机物质的性质、组成、结构、反应和应用为主要线索,同时又适当介绍一些重要元素及其化合物,以加深理解单质和化合物的性质及其在周期系中的变化规律。在掌握无机化学基本理论、分析化学定量分析知识的基础上,逐渐展开化学定量分析法有关理论和实际应用的介绍,其中包括酸碱平衡与酸碱滴定法、配位化合物与配位滴定法、氧化还原化合物与氧化还原滴定法、沉淀溶解平衡与沉淀滴定法、现代仪器分析方法以及重要的化学分离方法。重点介绍化学基础理论和化学分析方法,突出化学基础理论及基本分析方法在医学、药物实际分析检测中的应用。

我们在学习过程中要注意基本概念和基本理论知识的理解和应用。首先注意物质的组成、结构、性质及变化规律等,弄清问题的提出,用什么理论、方法、概念或计算公式研究、分析和解决,从而抓住学习要领。

要培养自学能力,尽力做到课前预习,以利于主动学习。要学会听课,跟着老师授课的思维脉络,抓住课堂内容的主线、重点和疑难点,随堂记录老师讲课的纲目和要点。课后及时复习和做练习,选择阅读一些参考书和杂志。在学习过程中正确处理理解和记忆的关系,弄清楚概念、原理、公式和方法的含义、特点、联系和区别,尤其是应用条件及使用范围。在



理解的基础上记忆重要的基本概念、基本原理和计算公式,做到熟练掌握,将知识系统化。

21 世纪是终身学习的世纪,时代要求我们要学会学习,不断学习,具备潜在的发展能力和创新意识。因此,同学们要有勇气、有信心接受大学阶段学习的挑战。开设《无机及分析化学》这门课程的目的,就是要帮助同学们学好化学,培养分析问题、解决问题和继续学习的能力,掌握基础理论和基本实践的技能 and 操作方法,为将来学习专业课程和适应工作岗位的需求奠定坚实的基础。

同学们学习《无机及分析化学》这门课程的理由有许多,有些学生是因为他们已经发现并认识到化学在现代科学和社会中的作用;有些学生的学习,也许是勉强的,因为化学是他所学专业必须要学的。不管你们的学习目的是什么,本教材主要是帮助你学好这门课程,提供学习其他课程所需的化学知识和化学方法。希望通过本课程的学习,能发展你对化学的兴趣,让你理解化学在医学领域、药学领域和日常生活中是多么的重要。

第一章 物质结构

学习目的

1. 掌握电子云、电子亚层、能级和轨道等的含义。
2. 能运用泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则写出一般元素的原子核外电子排布式和价电子构型。
3. 理解原子结构和元素周期表的关系,元素若干性质(原子半径、电离能、电负性)与原子结构的关系。
4. 了解离子键理论的基本要点及离子键的特征,理解决定离子化合物性质的因素及离子化合物的特征。
5. 掌握电子配对法及共价键的特征。
6. 学会用杂化轨道理论来解释一般分子的构型。
7. 了解分子间力的概念;掌握分子极性与分子结构的关系,掌握相似相溶定律。
8. 了解氢键的形成和特征,会用氢键知识解释物质的性质。

能力要求

1. 根据原子轨道近似能级图和核外电子排布的规律,能熟练写出常见元素原子的核外电子排布。
2. 熟练应用原子结构的理论知识揭示元素周期律的本质,能解释元素周期性变化规律与元素原子的电子层关系。
3. 根据元素电子构型的特征,能确定元素在周期表中的位置。
4. 学会由元素原子价层电子结构推测元素的基本性质。

物质的性质是结构的反映,分子结构和原子结构是物质内部结构的基础。物质发生化学反应时,其原子核外的电子将发生得失或偏移。因此,要了解物质的性质及其变化规律,必须研究组成各种物质的分子或原子的内部结构。本章主要讨论原子核外电子的运动状态、核外电子排布、元素的基本性质及其周期性的变化规律、化学键、分子的结构和分子间作用力。

第一节 核外电子运动状态

一、核外电子运动状态

原子由原子核和核外电子组成,原子核的大小约为 10^{-15} m,相当于原子半径的 $1/10\,000$,是由带正电的质子和不带电的中子组成的;原子核对带负电的核外电子有一定的束缚作用,使得电子围绕中央的原子核在核外直径约为 10^{-10} m 的空间内绕核做高速圆周运



动。原子的结构组成如图 1-1 所示。

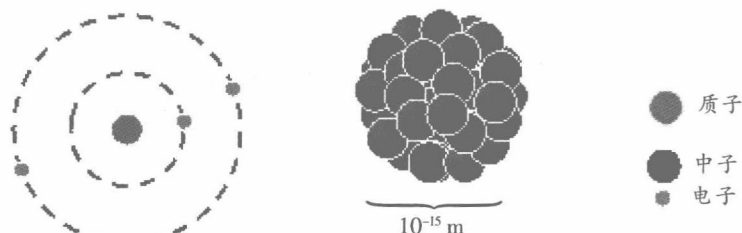


图 1-1 原子的结构示意图

在化学反应中,原子核并不发生变化(核反应例外),发生变化的只是核外电子。因此,要想知道物质的微观结构和化学反应的本质,必须首先了解核外电子的运动状态和排布规律。

(一)电子云的概念

汽车、飞机、宇宙飞船等宏观物体的运动,我们可以通过一定的方法准确地测定或计算出它们在某一时刻所处的位置,并能描绘出它们的运动轨迹。但是,在核外做高速运动的电子则不同,因为它的质量很小,运动速度很快(接近光速),因此,我们不能准确地测定或计算出它们在某一时刻所处的位置,也不能准确地描绘出它们的运动轨迹,只能用统计学的方法来描述电子在核外空间某个区域内出现的概率(可能性)。

为了便于理解原子核外电子的运动,我们以结构最简单的氢原子为例来进行说明。假想有一架特殊的照相机,可以用它来给氢原子照相。用“ $\oplus$ ”表示氢原子核,小黑点表示核外电子在某一瞬间所处的位置。给氢原子拍成千上万张照片,再把这些照片叠印,就会得到如图 1-2 所示的照片。从图中可以看出,电子在核外空间一定范围内出现,好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,我们形象地称之为“电子云”,也就是用小黑点的疏密程度形象地描述电子在原子核外空间出现的概率密度分布。因此,电子云表示电子在核外空间各个区域出现的概率大小,是电子在原子核外空间运动的具体图像。同时,氢原子照片叠印的张数越多,这个统计规律就越准确。由图 1-2(d)可以看出,氢原子的电子云图是球形对称的,离核越近,黑点越密,表明电子在这个区域出现的概率越大;相反,离核越远,黑点越疏,表明电子在这个区域出现的概率越小。电子云是一种形象化的比喻,而不是说电子可以分散成云状。

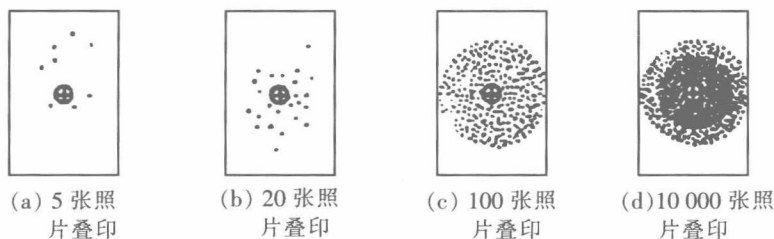


图 1-2 将若干张氢原子瞬间位置照片叠印的结果

对氢原子来说,在离核 53 pm 的球壳内电子出现的概率最大,球壳以外的地方,电子云密度就极低。因此我们把电子出现概率相等的地方连接起来,作为电子云的界面,如图 1-3 所示,这个界面所包括的空间范围叫做原子轨道。由此可见,原子轨道与宏观的轨道意义不

同,原子轨道实际上表现的是电子经常出现的区域。

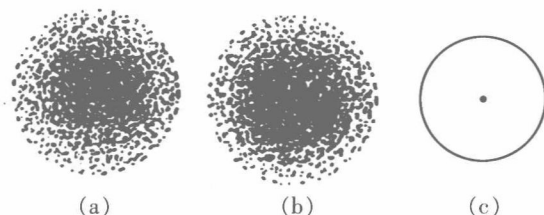


图 1-3 氢原子的球形电子云和它的界面图

(二)核外电子的运动状态

电子在原子核外一定区域内作高速的运动,具有一定的能量。实验证明,电子离核的远近,能反映出电子能量高低。电子离核愈近,能量愈低;离核愈远,能量愈高。氢原子核外只有一个电子,它在离核 53 pm 处出现的概率最大,这时的能量最低,称为基态。如果给氢原子增加能量,电子就会运动到离核较远的区域。由此可知,核外电子由于能量不同表现为分层运动,对于其他元素的原子来说,核外电子比氢原子的电子多得多,这些电子在核外的运动状态更复杂,有一系列可能的运动状态。电子具有波粒二象性,表现出量子化的特性,根据实验结果和理论推算,其运动状态需用四个参数来描述,它们各自反映着电子不同的运动状态及能量关系。这四个参数通常用 n 、 l 、 m 、 m_s 表示。

1. 主量子数(n)——电子层

主量子数 n 是决定核外电子的能量和电子离核平均距离的参数。 n 值越大,电子离核的距离越远,电子的能量愈高。例如 $n=1$, 表示电子离核最近,即能量最低的第一电子层; $n=2$, 表示电子离核稍远,即能量稍高的第二电子层,以此类推。 n 值可取零以外的正整数($n=1, 2, 3, \dots$), 其中每一个 n 值代表一个电子层,在光谱学上用拉丁字母(K, L, M, N, O, P, Q)表示电子层,其对应关系如下:

主量子数(n) 1 2 3 4 5 6 7...

电子层符号 K L M N O P Q...

必须指出,电子层并不是指电子固定地在某些地方运动,而是指电子在那些地方出现的概率最大。对于单电子原子例如氢原子,电子的能量完全由 n 决定;而对于多电子原子来说,电子的能量除与 n 的取值有关外,还与电子亚层即电子云的形状有关。

2. 角量子数(l)——电子亚层和电子云形状

角量子数又称副量子数,它决定原子轨道和电子云的形状,并在多电子原子中和 n 一起决定电子的能量。

n 确定后,角量子数 l 可取 0 到 $n-1$ 的正整数,即 $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。例如, $n=1$, l 只能取 0; $n=2$, l 可取 0, 1 两个值。

电子亚层常用光谱符号表示如下:

角量子数(l) 0 1 2 3

亚层光谱符号 s p d f

每一个数值表示一种形状的原子轨道或电子云,代表一个电子亚层或能层。例如 $l=0$, 表示球形的 s 电子云或 s 原子轨道; $l=1$, 表示哑铃形的 p 电子云或 p 原子轨道; $l=2$, 表示



花瓣形的 d 电子云或 d 原子轨道。如图 1-4、图 1-5 所示。

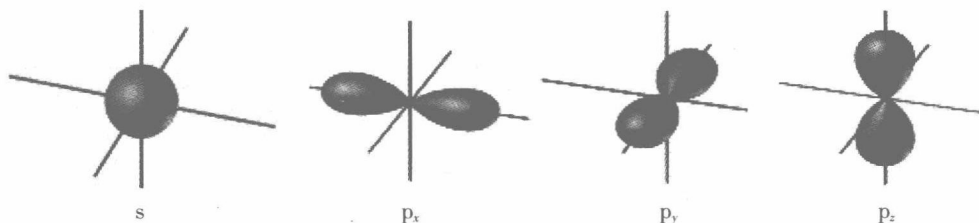


图 1-4 s 电子云示意图和 p 电子云示意图

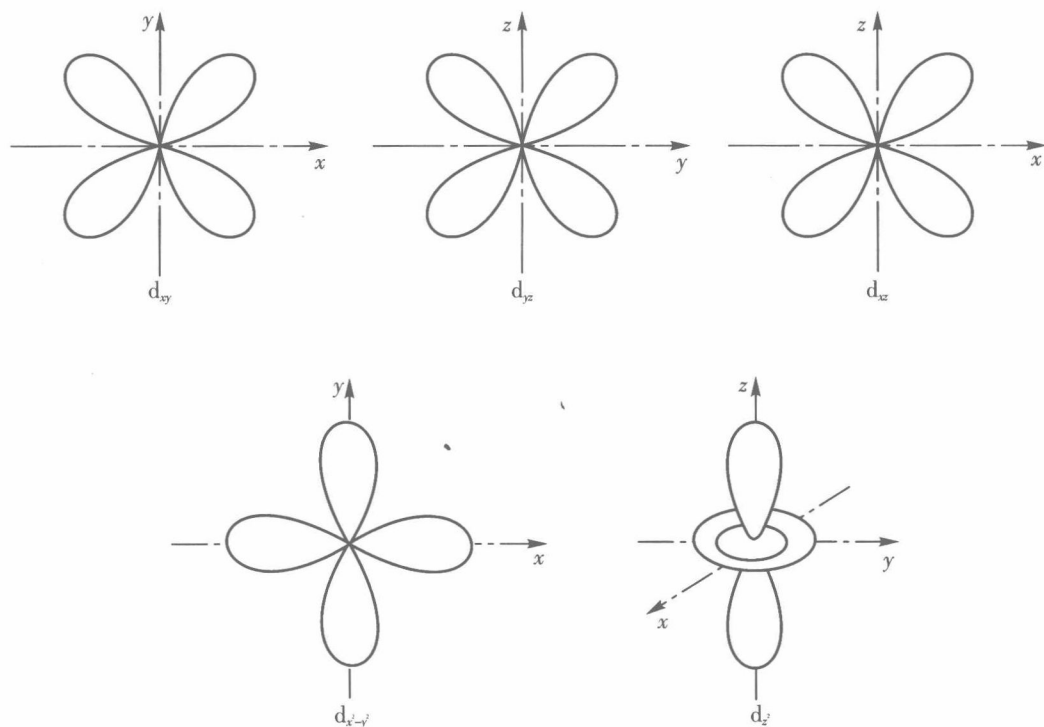


图 1-5 d 电子云示意图

对于多电子原子来说,同一电子层中的 l 值越小,该电子亚层的能级越低。例如,3s 能级低于 3p 的能级,3p 的能级低于 3d 的能级。

3. 磁量子数(m)——电子云的伸展方向

磁量子数 m 的取值受 l 的限制,当 l 一定, m 可取 $0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$,共有 $2l+1$ 个值。

磁量子数决定原子轨道在空间伸展的方向。 m 的每一个数值表示具有某种空间伸展方向的原子轨道。每一个亚层中, m 有几个取值,其亚层就有几个不同伸展方向同类原子轨道。

$l=0$ 时, $m=0$,只有 1 个 s 亚层是球形对称的。

$l=1$ 时, $m=-1, 0, +1$,有 3 个值,p 亚层有 3 个分别以 y, z, x 轴为对称轴的 p_y, p_z, p_x 原子轨道,这三个轨道的伸展方向互相垂直。

$l=2$ 时, $m=0, \pm 1, \pm 2$,有 5 个值,即 d 亚层有 5 个不同伸展方向的轨道。



磁量子数 m 与电子能量无关。 l 相同,不同的原子轨道(即形状相同、空间取向不同的原子轨道)其能量是相同的,这些能量相同的原子轨道称为简并轨道或等价轨道,简并轨道的数目称为简并度。

如:亚层	简并轨道	简并度
p	3 个 p 轨道	3
d	5 个 d 轨道	5
f	7 个 f 轨道	7

4. 自旋量子数(m_s)

原子中的电子除了绕核运动外,还可自旋。用于描述电子自旋方向的数值称为自旋量子数,用符号 m_s 表示, $m_s = \pm 1/2$;它们代表电子自旋的两个相反方向,即顺时针和逆时针方向,通常分别用向上或向下的箭头表示,即“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”。

自旋量子数表明了每一个原子轨道最多能容纳的电子数为 2 个。

根据各电子层的原子轨道数目可知,第一电子层可容纳 2 个电子,第二电子层可容纳 8 个电子,第三电子层可容纳 18 个电子,第 n 电子层可容纳 $2n^2$ 个电子,见表 1-1。

表 1-1 量子数与原子轨道及填充电子数

n	1	2	3	4	$\cdots n$
电子层	K	L	M	N	$\cdots$
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	0, $\cdots n-1$
轨道符号 (电子亚层)	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f	$n_s, n_p, \cdots$
m	0	0; 0, ± 1	0; 0, ± 1 ; 0, $\pm 1, \pm 2$	0; 0, ± 1 ; 0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	0, $\cdots \pm 1$
m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$; $\pm 1/2$	$\pm 1/2$; $\pm 1/2$; $\pm 1/2$	$\pm 1/2$; $1/2$; $\pm 1/2$; $\pm 1/2$	$\pm 1/2 \cdots$
电子层轨道数	1	4	9	16	n^2
电子运动状态 总数	2	8	18	32	$2n^2$
最多电子数	2	8	18	32	$2n^2$
电子排布符号	$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$	$ns^2, np^6 \cdots$

二、原子核外电子排布

(一) 多电子原子轨道近似能级图

原子中的核外电子是分层排布的,电子离核越近,能量越低;离核越远,能量越高。对于单电子体系,电子的能量只取决于主量子数;对于多电子体系,电子的能量除由 n 决定外, l 也是一个重要因素。鲍林根据光谱实验,总结出多电子原子轨道的能量高低顺序,称为原子轨道近似能级图,以表示各原子轨道之间的能量高低顺序,并把能量相近的原子轨道归为一个能级组,如图 1-6 所示。每个小圆圈“O”表示一个原子轨道,纵坐标为能量,所以小圆圈