

军医专业五年制试用教材

医用基础化学

(上册)

化学教研室編

中国人民解放军第一军医大学

目 录

第一章 原子结构

第一节 原子核的组成·····	1	期系·····	19
一、原子核的电荷·····	1	一、元素周期律·····	19
二、原子核的组成·····	2	二、核外电子层结构和周期表的关	
三、同位素·····	3	系·····	20
第二节 波尔学说·····	5	第五节 元素的性质与原子结构的	
第三节 原子核外电子层结构·····	8	关系·····	22
一、电子云的初步概念·····	8	一、原子半径·····	22
二、核外电子的运动状态·····	9	二、金属性与非金属性·····	24
三、核外电子的排布规律·····	13	三、元素的电负性·····	25
第四节 原子的电子层结构与元素周			

第二章 分子结构

第一节 离子键·····	29	五、极性键与非极性键·····	38
一、离子键的形成·····	29	第三节 配价键·····	40
二、离子键的特征·····	31	第四节 极性分子和非极性分子·····	40
三、离子电荷和离子半径·····	32	第五节 分子极化和分子间的作用力·····	43
第二节 共价键·····	34	一、分子的极化·····	43
一、共价键的形成(电子配对法)·····	34	二、分子间的作用力·····	44
二、共价键的特征·····	35	第六节 分子缔合与氢键·····	46
三、杂化轨道理论·····	36	第七节 分子轨道理论简介·····	49
四、氧化数·····	37		

第三章 化学反应速度和化学平衡

第一节 化学反应速度·····	54	第二节 反应的活化能·····	56
一、均相体系和非均相体系·····	54	一、活化分子和活化能·····	56
二、化学反应速度·····	54	二、活化能与反应热·····	57

第三节 浓度对化学反应速度的影响	58	二、化学平衡	66
第四节 温度对化学反应速度的影响	60	三、平衡常数	67
第五节 催化剂对反应速度的影响	61	第七节 化学平衡的移动	71
一、催化作用的特点	62	一、浓度对化学平衡的影响	71
二、催化作用理论	63	二、压力对化学平衡的影响	73
三、生物体内的催化剂——酶	65	三、温度对化学平衡的影响	74
第六节 化学平衡	65	四、吕·查德里原理	75
一、不可逆反应与可逆反应	65		

第四章 溶 液

第一节 分散系	77	二、百分浓度	89
一、粗分散系	77	三、摩尔浓度	89
二、胶体分散系	77	四、当量浓度	91
三、分子分散系	78	第五节 有关浓度计算及换算	94
第二节 溶解过程	78	一、溶液浓度的换算	94
一、溶解过程	78	二、溶液的稀释	99
二、水化理论	79	三、溶液的混合	100
第三节 物质的溶解度	80	第六节 溶液的渗透压	101
一、溶解度	80	一、渗透现象和渗透压	101
二、影响溶解度的因素	86	二、溶液的渗透压与浓度、温度的关系	102
三、分配定律	87	三、等渗、低渗和高渗溶液	104
第四节 液溶的浓度	88	四、晶体渗透压和胶体渗透压	107
一、比例浓度	88		

第五章 电 解 质 溶 液

第一节 电解质及其电离	110	二、多元酸的分级电离	120
一、电解质与非电解质	110	三、稀释定律	120
二、电离学说	111	第四节 同离子效应	123
三、电解质的电离过程	111	第五节 强电解质溶液	125
第二节 电离度	113	一、强电解质溶液的离子互吸学说	126
一、电离度	113	二、活度与活度系数	127
二、影响电离度的因素	115	三、离子强度与活度系数	128
第三节 弱电解质溶液	118	第六节 溶度积原理	130
一、弱电解质的电离平衡	118	一、溶度积	130

二、沉淀的生成和溶解·····132	第七节 酸硷质子理论·····134
三、溶度积的计算·····133	

第六章 pH 值 和 緩 冲 溶 液

第一节 溶液的酸硷性·····138	三、酸式盐的水解·····151
一、水的电离·····138	四、水解的抑制和利用·····153
二、溶液的酸硷性·····139	第四节 缓冲溶液·····153
三、溶液的 pH 值·····140	一、缓冲作用·····153
四、总酸度、有效酸度和潜在酸度··142	二、缓冲溶液的组成·····154
第二节 酸硷指示剂·····142	三、缓冲溶液的作用原理·····154
一、酸硷指示剂的变色原理·····143	四、缓冲溶液的 pH 值——亨德森——哈塞尔巴赫方程式·····157
二、酸硷指示剂的变色域·····143	五、缓冲容量·····160
第三节 盐的水解·····145	六、缓冲溶液的配制·····161
一、盐的水解·····145	
二、水解常数与盐溶液的 pH 值···147	

第七章 氧 化 还 原 和 电 极 电 位

第一节 氧化还原方程式的配平·····164	第三节 电位法测定 pH·····181
一、离子——电子法·····164	一、以氢电极为指示电极测定溶液的 pH 值·····181
二、氧化数法·····166	二、以醌氢醌电极为指示电极测定溶液的 pH 值·····182
第二节 电极电位·····167	三、以玻璃电极为指示电极测定溶液的 pH 值·····184
一、原电池·····167	
二、电极电位和参比电极·····168	
三、影响电极电位的因素·····174	
四、标准电极电位的应用·····176	

第八章 络 合 物

第一节 络合物的基本概念·····187	二、络离子的配位数和几何构型···193
一、络合物的概念·····187	第三节 溶液中络合物的稳定性·····194
二、络合物的组成·····188	一、络离子的离解平衡·····194
三、络合物的命名·····189	二、络合平衡移动·····196
第二节 络离子的结构与几何构型··190	第四节 内络合物——螯合物·····198
一、络离子的结构·····190	

第九章 容量分析

第一节 容量分析的计算方法·····201	第三节 中和滴定法·····206
一、基本公式·····201	一、酸碱指示剂的选择及几种类型
二、准确度与精密度·····202	滴定·····207
三、有效数字·····203	二、中和法的应用示例·····212
四、容量分析的误差·····204	第四节 氧化还原滴定法·····214
第二节 标准溶液的配制及其浓度表示方法·····205	第五节 络合滴定法·····216
一、标准溶液的配制·····205	一、EDTA的性质及其络合物·····217
二、标准溶液的标定·····205	二、EDTA络合物的稳定性·····218
三、溶液浓度的表示方法·····206	三、滴定原理与指示剂·····221
	四、EDTA法的应用·····224

第十章 比色分析和色层分析

第一节 比色分析的基本原理·····226	一、色层分析的基本原理·····235
一、有色物质的颜色与光的关系·····226	二、色层分析在化学上的应用·····237
二、比色分析的定量基础——朗伯—比尔定律·····227	第六节 柱层析·····237
第二节 比色分析的测定方法·····229	一、吸附剂·····237
一、光电比色法·····229	二、装柱·····238
二、可见分光光度法·····232	三、加样·····238
第三节 比色分析条件的选择·····233	四、洗脱·····239
一、显色条件的选择·····233	第七节 薄层层析·····239
二、比色条件的选择·····234	一、吸附剂·····240
第四节 比色分析法应用示例·····234	二、铺板·····240
一、原理·····234	三、点样·····240
二、操作步骤·····235	四、展开·····240
第五节 色层分析基本原理及其应用·····235	五、显色·····241
	六、比移值 (R_f 值) ·····242

第一章 原子结构

在化学变化中，原子是最小的物质单位。然而，在原子论的初创时期，误认为原子是绝对不可分割的“最后”粒子。直到十九世纪以后，从电子的发现，X-射线及放射现象的研究中证明了原子是可分的。是由带正电和带负电的粒子组成的。

卢瑟福（Rutherford）用 α 质点（带正电的氦离子）轰击金属薄片时，发现大部分 α 质点穿过金属薄片，一部分 α 质点改变了原来的方向，极少数 α 质点（万分之一）好象碰到了“障碍物”而被弹回。卢瑟福认为这个“障碍物”就是带正电的原子核。是它阻止了带正电的 α 质点前进。于是他在1911年提出了原子的核模型——在原子中心有一个带正电荷的核，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。以后对原子的深入探讨都进一步证明了原子是由原子核和电子组成的。

第一节 原子核的组成

一、原子核的电荷

原子核带正电荷，那么原子核所带的正电荷数与该元素的原子序数有什么关系呢？这个问题直到摩斯莱（Moseley）在1913~1914年研究了Al至Au间各元素的X-射线谱以后，才得到了回答。

在X-射线管中用不同固体金属做对阴极，当阴极射线（高速运动的电子）碰撞到对阴极时，就发射出X-射线。X-射线中包括一系列波长的不同射线，但其中有几条射线特别强；这几条较强射线的波长随所用对阴极不同而不同。这就是说，各种元素各有其特征性的X-射线。摩斯莱发现，当元素的原子序数增加时，它的特征性X-射线波长的变化是有规律的，并求得元素原子序数与特征性X-射线波长之间有如下的关系：

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

式中 λ 为波长， Z 为元素的原子序数， a 和 b 为常数。图1—1表明，各种元素的原子序数 Z 和它们特征性X-射线波长 λ 的倒数的平方根成直线关系，这种关系称为摩斯莱定律。摩斯莱认为这个直线关系是由于元素中有一特征性的基本数量（特征性量），有

规律地在增加着，而这个数量只能是该元素的核电荷，这个核电荷显然就是上式中的原子序数 Z 。例如砷的原子序数为33，它的原子核有33个单位正电荷。

我们知道核外电子带负电荷，并且一个电子带一个单位负电荷，而整个原子是电中性的，因此，核外的电子数也必然等于原子序数，即

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

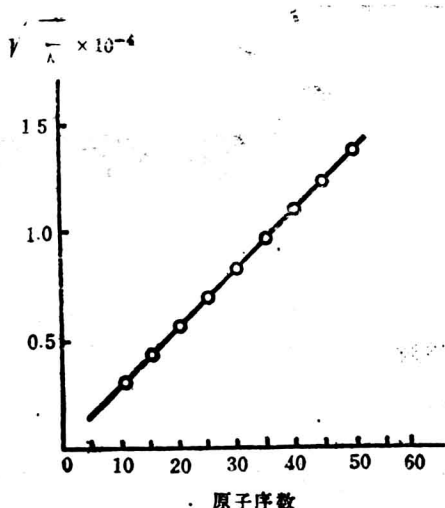
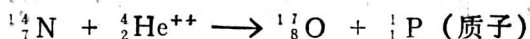


图 1—1 X—射线波长与原子序数的关系

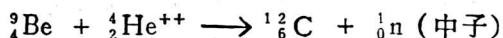
二、原子核的组成

1919年卢瑟福用高速的 α 质点轰击氮原子，使氮原子转变成氧原子，并放出一个带有单位正电荷，质量近似等于氢原子的微粒，称为质子。



以后用其它原子反复实验，没有发现比质子更小的带有正电荷的微粒从原子核中发散出来。说明质子是组成原子的基本微粒。

如前所述，原子的重量几乎全部集中在核上。并且质子的质量和氢原子质量近似相等。但是，大多数元素原子的质量近乎是原子序数即质子数的2倍。这说明在原子核的基本组成中，除质子以外，还应该有其微粒存在。这个问题直到1931年查德维克 (Chadwick) 发现中子后才得到解决。查德维克用 α 质点轰击铍时，放出一种不带电而质量几乎与质子完全相等的微粒，因为不带电，称为中子。



1932年伊凡宁柯 (Д. И. Иваненко) 提出了关于原子核组成的质子中子理论。他认为原子核是由质子和中子组成的。质子和中子在原子核内紧密地结合在一起，统称为核子。

因为原子的质量几乎全部集中在核上，而原子核是由质子和中子组成的，并且质子和中子的质量各为一个碳单位，因此原子的质量数 (A) 与质子数和中子数存在着如下的关系：

原子的质量数(A) = 质子数 + 中子数

因为 质子数 = 核电荷数(Z) = 原子序数 = 核外电子数

所以 中子数 = 原子的质量数(A) - 核电荷数(Z)

中子数 = 原子的质量数 - 原子序数

例如, 由实验测得核电荷是6的碳原子在自然界中有两种, 一种的质量数是12, 另一种是13。前者叫碳12, 后者叫碳13。在这两种原子的原子核中有6个质子, 原子核外都有6个电子。但它们原子核中的中子数是不相同的, 碳12的原子核中有6个中子, 而碳13的原子核中却有7个中子。

三、同 位 素

元素是具有相同质子数(即核电荷数)的一类原子的总称。早在1910年时发现, 铀(U)、钍(Th)、锕(Ac)三种元素经一系列裂变后, 得到三种不同的铅原子, 即 $^{206}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{208}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{207}_{82}\text{Pb}$ 。三种铅原子质量不同, 分别为206、208、207, 但原子序数即质子数相同, 在周期表中占同一位置, 并且具有相同的化学性质。这种原子序数相同而质量数不同的同一元素的不同原子互称为同位素。

为了区分同一元素的各个同位素, 把同位素的质量数写在该元素符号的左上角, 原子序数写在左下角。

现在知道, 绝大部分元素都有几种同位素。这些元素都是以同位素混合物的形式存在于自然界内。例如, 氯元素有 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 、 $^{37}_{17}\text{Cl}$ 两种同位素, 氢有 ^1_1H 、 ^2_1H 、 ^3_1H 三种同位素, 铅有 $^{204}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{206}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{207}_{82}\text{Pb}$ 、 $^{208}_{82}\text{Pb}$ 四种同位素等等。这些元素的原子量都是同位素混合物的平均原子量。常见原子量之所以不是整数, 正是因为它们都是一些平均数值。

例如, 自然界中含有75.4% $^{35}_{17}\text{Cl}$, 24.6% $^{37}_{17}\text{Cl}$, 因此氯元素的原子量为:

$$(35 \times 0.754) + (37 \times 0.246) = 35.492$$

同位素按其来源可分为天然同位素和人工制造的同位素; 按其性质可分为稳定性同位素和放射性同位素。

放射性同位素能自动放射出 α 、 β 、 γ 三种射线。 α 射线又叫甲种射线。甲种射线是由两个质子和两个中子组成的, 带有两个正电荷的氦原子核, 速度为 2×10^9 厘米/秒。通常把它称之为 α 粒子。 β 射线又叫乙种射线, 是高速运动的电子流, 速度接近于光速(3×10^{10} 厘米/秒)。通常把它叫做 β 粒子。 γ 射线又叫丙种射线, 是高速运动不带电的光子流, 速度和光速相等。波长为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 厘米。

由于 α 粒子带正电荷， β 粒子带负电荷， γ 光子不带电，因此这三种射线在电场中就可以分裂开（图1—2）。这三种射线的穿透能力有很大差别，按甲种、乙种、丙种射线的顺序，它们穿透能力的比率是1:100:10000。丙种射线穿透能力最大，当其穿过30厘米厚的铁板后，仍可发现它的存在。乙种射线穿透能力比较小，只能穿透约3厘米厚的铅板。甲种射线的穿透能力最小，0.1厘米厚的铅板，就可以把它隔住。

这三种射线用肉眼无法看见，但当射到能发生荧光的化学物质，例如硫化锌的荧光屏上时可以产生荧光。因此，我们可以用硫化锌的荧光屏检查其存在。

放射性同位素在工农业生产、科学研究和医药上有着广泛的应用。现将它们在医药上的应用简单介绍如下：

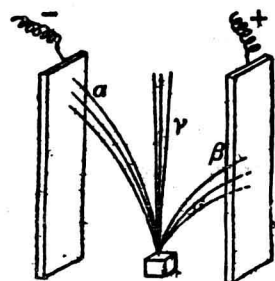


图1—2 射线在电场里偏转示意图

（一）用于治疗

放射性同位素放射出来的射线具有破坏细胞组织的作用，可用来进行治疗疾病。例如用放射性 $^{131}_{53}\text{I}$ 治疗甲状腺机能亢进；用放射性 $^{32}_{15}\text{P}$ 治疗神经性皮炎；用放射性 $^{60}_{27}\text{Co}$ 治疗某些肿瘤等。所有这些都是在利用放射线对有害细胞的破坏作用，而使有害细胞死亡，以达到治疗的目的。但大剂量的射线照射时，会使正常细胞受到严重损伤，甚至会产生放射病，严重时可危及生命安全。因此应用放射性同位素时，要严格控制照射部位和剂量，以免对正常细胞产生较大的破坏作用，而影响身体健康。

（二）用于诊断

利用放射性同位素射线的示踪作用，可以诊断某些疾病。例如，正常的甲状腺吸收碘的量是一定的。若甲状腺机能亢进，吸收碘量显著增加，若甲状腺机能减退，吸收碘量显著减少。让病人服用少量含有放射性 $^{131}_{53}\text{I}$ 的制剂，然后探测仪器在甲状腺附近测量 $^{131}_{53}\text{I}$ 放出射线的强弱，可以诊断出甲状腺的病情。此外，以射线示踪作用为基础，而发展起来的同位素扫描检查，可以诊断肝、脑、肾、肺等脏器的病变，特别是对脏器肿瘤诊断有着重要的意义。所谓同位素扫描检查，就是患者服用或注射微量的放射性同位素或其化合物后，用扫描仪测量放射性物质聚集的器官，将脏器情况印成扫描图；根据图形所显示的脏器的形态，大小、位置及放射性物质的分布，便可以诊断出脏器有无病变。

（三）用于研究

利用放射性同位素射线的示踪作用，研究药物或食物在体内的吸收分布和代谢的途径。例如，我们要知道磷在人体内的代谢过程，可以将含有放射性磷的制剂引入体内，由于放射性磷和普通磷具有相同的化学性质，因此它们在体内的代谢过程是完全一样的。某些器官或组织吸收了放射性磷以后，磷在里面不断放出射线，用探测仪可以追踪出来。根据射线出现的迟早，及射线的强弱，可以知道磷在体内吸收、分布和代谢的情况。

第二节 波 尔 学 说

按照卢瑟福的原子结构理论，电子周围原子核高速旋转时所产生的离心力与核对电子的吸引力相平衡，因此原子处于相对稳定状态。但根据经典电动力学理论，电子围绕原子核旋转时应有辐射能放出，电子放出辐射能后，失掉一部分能量，使其能量越来越小。因此电子应该不断地向核靠近，最后落到原子核上而使原子毁灭。同时由于电子越转离核越近，电子旋转的速度将连续地改变，原子放出的能量越来越大。因此它放出的能量（电磁波）应该形成一个连续光谱，也就是说，原子光谱中应该包括着与一切可能波长相应的谱线。但事实上，原子未被毁灭，并且所有的原子光谱都是线状光谱。

光谱是按一定顺序排列的不同波长的光带。由分子发光形成的光谱称为分子光谱，分子光谱是一条连续的色带，所以又称连续光谱。原子在高热时发光形成的光谱称为原子发射光谱，它是由许多间断的线条（被暗区间隔开的一系列孤立的颜色线条）组成的，所以称为线状光谱或不连续光谱。例如，在可见光区，钾原子有两条红线和一条紫线；氢原子有红、青、紫、紫等四条谱线（图 1—3）。

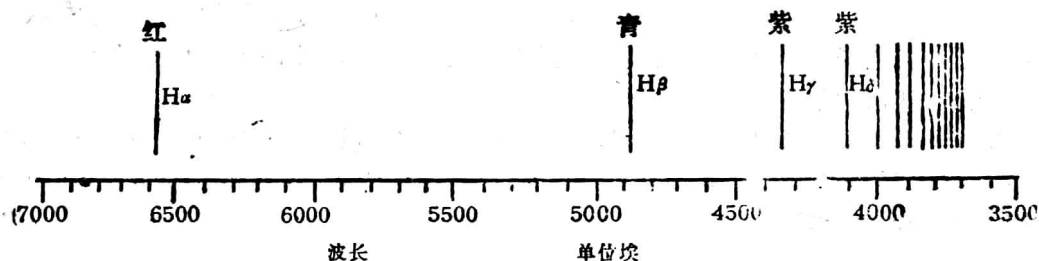


图 1—3 氢原子的可见光谱

为了解决上述矛盾，丹麦物理学家波尔（Bohr）在1913年发表了他的理论，提出经典的电动力学已不适于原子世界。波尔在他自己的理论中应用了普朗克（planck）量子论。量子论的基本概念认为辐射能的发射或吸收是不连续的*，而是以一个很小的量，

*所谓“连续性或不连续性”的意思就是量的变化有没有一个最小单位。有些物理量的改变是没有最小单位的，象长度、面积、体积、时期、速度等。但有些物理量是有最小单位的，它的变化必须是整数个单位（最小单位的整数倍）。如1、5、28等个单位，而不能是1.5、3.68、0.479等个单位。例如，电量的最小单位是一个电子的电量，即 4.80×10^{-10} 绝对静电单位，因而电量的改变不能小于此数，必须是这个数的整数倍。即电量的改变是跳跃的，不连续的。物理量的不连续性有时只在微观世界里才有重要意义，也就是说不连续性是微观世界的主要特征。而在宏观世界中，电量的变化仍以电子的电量为单位是没有意义的，宏观世界中电量以库伦为单位，在这种情况下可以认为电量的变化是连续的。

即量子为单位（量子是辐射能的最小单位），一个量子一个量子地发射或吸收的。一个量子的辐射能 E 与它的频率 ν 间的关系为：

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中 h 为普朗克常数，等于 6.624×10^{-27} 尔格·秒。从上式看出，每个量子的能量等于它的频率和普朗克常数的乘积。可见如果频率不同，则量子的能量也不同。因此对于各种辐射体来说，各种量子的能量是不同的，有大有小。但对于频率一定的辐射来说，它所吸收或放出的总能量是每个量子能量的整数倍。

爱因斯坦 (Einstein) 在量子论的基础上提出了光子学说，认为光是由具有一定能量的光子流所组成的。光也是一个光子一个光子辐射和吸收的，其能量和频率之间的关系也符合上述规律。

波尔把量子论与卢瑟福的行星式原子模型结合起来，提出以下几个假定：

第一，在原子中，电子围绕原子核作圆周运动。电子绕核运动的轨道是不连续的，而是一个个具有一定半径的同心圆，相互间隔一定的距离。换句话说，轨道的变化是“量子化”的（“量子化”就是物理量“不连续”的同义词）。电子在这些轨道上运转时是稳定的，并不辐射能量，是处于定态的。

第二，在一定轨道上运动的电子，具有一定的能量。不同的轨道代表不同的能级，离核越近的轨道，电子的能量越低，离核越远的轨道，电子的能量越高。在正常状态下，原子中各电子都尽可能在离核较近的轨道上运转，这时原子所含的能量最低，处于稳定状态，叫做“基态”。

第三，当原子从外界吸收能量时，电子就可从离核较近的轨道跳到离核较远的轨道上去。这时原子所含的能量就增高，原子就处于“激发”状态，叫做“激发态”。激发的原子很快恢复到稳定状态，即电子跳回到能量较低的轨道。这时原子发射能量，放出光子。光子的能量及其频率决定于下式：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1-3)$$

式中， E_1 ——电子在离核较近的轨道上时原子具有的能量；

E_2 ——电子在离核较远的轨道上时原子具有的能量；

ΔE —— E_1 和 E_2 的能量差；

ν ——放出或吸收的光子频率。

从上式可知，电子跳动前后的两个轨道相距越远，其能量差越大，放出的光子的频率也越高。

波尔根据自己的理论，推导出氢原子核外各种可能的轨道半径为：

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} n^2 \quad (1-4)$$

式中， h ——普朗克常数，等于 6.624×10^{-27} 尔格·秒；

e ——单位电荷，等于 4.80×10^{-10} 绝对静电单位；

m ——电子质量，等于 9.11×10^{-28} 克；

n ——为正整数。

$$\text{当 } n = 1 \text{ 时, } r_1 = \frac{(6.624 \times 10^{-27})^2}{4 \times (3.1416)^2 \times (4.80 \times 10^{-10})^2 \times 9.11 \times 10^{-28}} \times 1^2$$

$$= 0.529 \times 10^{-10} (\text{厘米}) = 0.529 \text{ \AA} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

$$\text{当 } n = 2 \text{ 时, } r_2 = 0.53 \text{ \AA} \times 2^2 = 2.12 \text{ \AA}$$

$$n = 3 \text{ 时, } r_3 = 0.53 \text{ \AA} \times 3^2 = 4.77 \text{ \AA}$$

⋮

$$n = n \text{ 时, } r_n = 0.53 \text{ \AA} \times n^2 = n^2 \times 0.53 \text{ \AA}$$

所以, 氢原子各可能轨道半径之比为:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$$

在氢原子中, 电子在 $n = 1$ 的轨道上运转时, 不辐射能量, 原子不会遭到毁灭。当氢原子吸收能量时, 电子从 $n = 1$ 的轨道跳到 $n = 2, 3, 4, \dots$ 的轨道上去, 这时原子所含的能量增高, 氢原子是处于“激发”状态。当电子再跳回到能量较低的轨道时, 就发射出不同频率的光子。由于各轨道的能级是不连续的, 所以发出的辐射频率也不是连续的, 得到的不是连续光谱, 而是线状光谱。

在氢原子中, 电子从 $n = 2, 3, 4, 5, 6$ 等轨道跳回到 $n = 1$ 的轨道上时, 产生紫外光区的谱线。电子从 $n = 3, 4, 5, 6$ 等轨道跳回到 $n = 2$ 的轨道上时, 产生氢原子的可见光谱。电子从较高能级跳回到 $n = 3, n = 4, n = 5$ 的轨道上时, 产生氢原子的红外光谱 (图 1—4)。

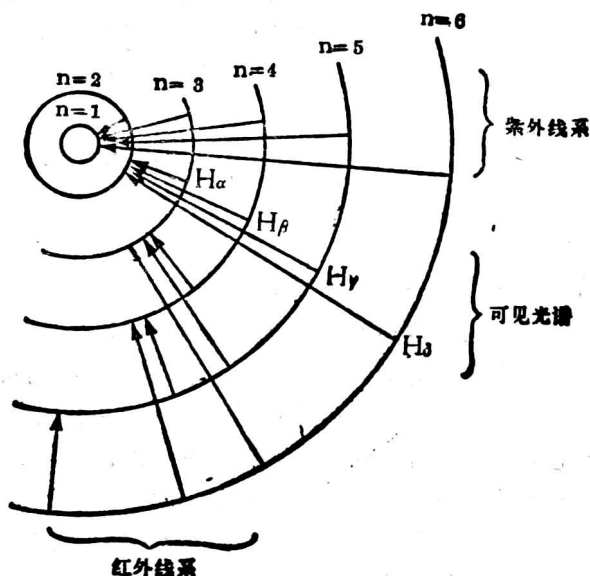


图 1—4 氢原子光谱的产生

应当注意, 在某一时刻一个氢原子只能辐射一个光子, 即一条谱线。大量氢原子才能辐射出各种不同频率的谱线。通常在实验中观察到的是大量氢原子受激发辐射的光

子，所以在可见光区能观察到全部谱线。

此外波尔还推导出计算氢原子可见光谱线波长的公式：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 109,677 \text{厘米}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-5)$$

式中c为光速。n=3时，即得H α 谱线的波长；n=4、5……时，即得H β ，H γ ……谱线的波长。计算值与测定值非常一致，如表1—1所示。

表 1—1 氢 原 子 可 见 光 谱 的 波 长

谱 线	H α (红)	H β (青)	H γ (紫)	H δ (紫)
实验值	6562.79	4861.33	4340.47	4101.74
计算值	6562.80	4861.38	4340.51	4101.78

波尔理论成功地解释了氢原子光谱，并且提出电子在核外是分层排布的，使原子结构理论又前进了一步。

第三节 原子核外电子层结构

原子是由原子核和电子组成的。原子核所带的正电荷数等于核外电子数，也就是说，随着核电荷数的增加核外电子也在增加。那么核外的电子是如何配布的呢？它们的运动状态是否相同？这一节我们就要讨论这些问题。

一、电子云的初步概念

恩格斯说：“运动是物质存在的形式”。自然界中一切物质都处于不停的运动中。原子也在不停地运动。同样，原子核和电子也在不停地运动。但是，在一般的化学反应中，原子核不变，起变化的只是核外电子，因此必须着重讨论核外电子的运动状态。

我们知道，地球沿着固定轨道围绕太阳运动，地球的卫星(月亮或人造卫星)也以固定的轨道绕地球运转。这些宏观物体运动的共同规律，就是有固定的轨道，我们可以在任何时间内同时准确地测出它们所在的位置。对于电子来说，它的质量特别小，而运动速度却非常快。因此电子的运动和宏观物体的运动不同。电子具有微粒的性质(具有质量和速度)；同时电子的运动和光波的传播一样，具有波动的性质(具有一定的波长)。因此，电子的运动具有微粒性和波动性的双重性质，这就是电子运动在微观世界的特殊性。因而不能用看待地球，人造卫星等宏观物体的眼光去看待电子，电子运动没有固定的轨道，我们不能确定某一瞬间电子在核外的确切位置。但是用统计的方法，可以知道电子在某一区域内出现的机会的大小。机会在数学上又叫几率。电子在原子核外

空间各区域出现的几率是不同的。在一定时间内，在某些地方电子出现的几率较大，而在另一些地方出现的几率较小。例如，氢原子，它只有一个电子，这个电子在核外空间各处都有出现的可能，但在各处出现的几率不同。如果用小黑点的多少来表示电子在核外各处出现的几率大小，黑点多的地方，是电子出现几率大的地方；黑点少的地方，就是电子出现几率小的地方。如图 1—5 所示。象这样用小黑点的多少来形象地描述电子在原子核外空间的几率分布的图象叫电子云。

从图 1—5 中可见，氢原子的电子云是球形的，离核越近的地方其电子云密度越大。但是由于离原子核越近，球壳的总体积越小，因此在这一区域内黑点的总数并不多。而是在半径为 $0.53 \text{ \AA}$ 附近的球壳中黑点的总数最多。这是说，在正常情况下，氢原子中的电子在半径为 $0.53 \text{ \AA}$ 附近的球壳中出现的几率最大，这是氢原子最稳定状态。但是电子也会出现在离核较远或较近的地方。为了方便起见，通常我们可以用电子云的界面图（图 1—6）来表示原子中电子云的分布情况。所谓界面，是指电子在这界面内出现的

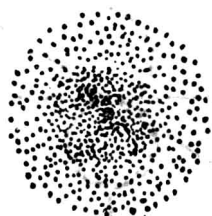


图 1—5 氢原子的电子云

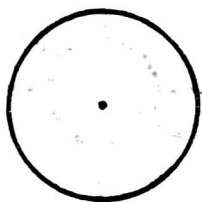


图 1—6 氢原子电子云界面图

几率很大（90%以上），而在界面外出现的几率很小（10%以下）。电子云界面图所包括的空间范围叫“原子轨道”或“电子轨道”。但这里所说的“轨道”不同于波尔所说的平面固定的轨道。这里所说的轨道，是指电子在核外空间出现几率最大的那个区域。

二、核外电子的运动状态

氢原子中只有一个电子。而对于多电子的原子来讲，其电子的运动和排布就复杂得多了。下面从四个方面，即电子层、电子云的形状、电子云的伸展方向、电子的自旋来描述核外电子的运动状态。

（一）电子层

在多电子原子中，电子与电子相互排斥，电子与原子核之间相互吸引，这种排斥和吸引的结果使各电子在核外出现几率最大的区域离核远近不同。有些离核近些，有些离核远些。我们把这些离核远近不等的电子出现几率最大的区域称为电子层。于是在原子核外出现了不同的电子层，换句话说，电子在核外是分层排布的。我们用 n 表示电子层数， n 的数值可取 1、2、3、4、5、6、7 等数字，相应地可用 K、L、M、N、O、P、Q 等符号表示。如 $n=1$ ，是离核最近的一层，称为第一层，或 K 层。 $n=2$ ，是第

二层或L层，依此类推。现在已知的最复杂的原子不超过七层。在正常状态下，氢原子中的一个电子就在第一层上，即氢原子中电子在离核 $0.53 \text{ \AA}$ 球壳上出现的几率最大。

实验证明，不同电子层上的电子，具有的能量是不同的。电子离核越近（即 n 的数值越小），能量越低；电子离核越远，能量越高。因此说电子层数是决定电子能量的主要因素。

（二）电子云的形状

精细的实验进一步证明，同一电子层中电子运动的状态和形成的电子云形状不完全相同。有些电子在离原子核一定距离的各个方向出现的机会相同，形成了以原子核为中心的球形分布的电子云，这就是s电子云（图1—7），而有些电子在距离原子核一定距离的各个方向出现的机会并不相同，电子沿着某一个轴的方面出现的机会最多，形成哑铃形电子云，或者说是8字形电子云，这就是p电子云（图1—8）。

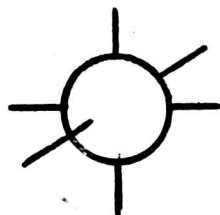


图 1—7 s电子云

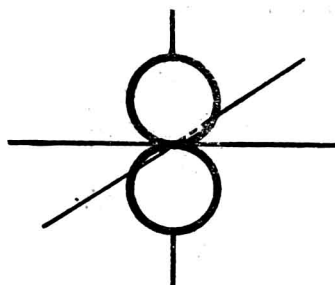


图 1—8 p电子云

这样，在同一电子层中由于电子运动形成的电子云形状不同，又分为一个或几个电子亚层（电子组）。通常我们用s、p、d、f、g等符号表示电子亚层。所谓电子亚层也是形象的说法，实际上是指几种电子云形状不同的电子轨道。即在同—个电子层中可能有一种或几种不同形状的电子云。那么不同电子亚层上的电子，电子云的形状究竟有什么不同呢？前已指出，s亚层的电子称为s电子，电子云是球形的；p亚层的电子称为p电子，电子云是哑铃形的；d、f亚层的电子分别称为d电子和f电子，它们的电子云形状就更为复杂了。

每一个电子层中所含有的电子亚层数目等于该电子层数目。例如，第一电子层（K层）， $n=1$ ，只有一个亚层，即s亚层；第二电子层（L层）， $n=2$ ，有两个亚层，即s亚层和p亚层；第三电子层（M层）， $n=3$ ，可以有三个亚层，即s亚层，p亚层和d亚层；第四电子层（N层）， $n=4$ ，有四个亚层，即s亚层，p亚层，d亚层，f亚层。直到目前为止，还没有一个原子在g亚层上填充过电子。为了区别不同电子层上的亚层，在亚层符号前面冠以电子层数。例如1s表示第一电子层上的s亚层，2s是第二电子层上的s亚层，3p是第三电子层上的p亚层……等。

电子层数 n 是决定电子能量的主要因素。但是在同一电子层中，不同电子所形成的电子云形状不同，因而处于不同轨道中的电子能量也有所不同。在同一电子层中，各电

子亚层的能量 E 依 s 、 p 、 d 、 f 的次序而增大。例如 $E_{2s} < E_{2p}$ ； $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 等。

(三) 电子云的伸展方向

电子云不仅具有一定的形状，而且象 p 电子的电子云在空间还具有一定的伸展方向，是有方向性的。电子云在空间的每一个伸展方向，简称为一个轨道。在同一个电子亚层中，电子云的形状是相同的，但在空间的伸展方向不同。因此按电子云伸展方向的不同，每一个电子亚层又可分为若干个电子轨道。如 s 电子云呈球形，对称地分布在核的四周，没有方向性，所以 s 亚层只有一个轨道，称为 s 轨道。 p 电子云是哑铃形的，有方向性，在空间可沿 x 、 y 、 z 轴三个互相垂直的方向伸展，所以 p 亚层有三个轨道，统称为 p 轨道，分别称为 p_x 轨道， p_y 轨道， p_z 轨道(图1—9)。 d 电子云有五个伸展方向， f 电子云有七个伸展方向，所以 d 亚层有五个轨道(即 d_{xy} ， d_{xz} ， d_{yz} ， $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} 图1—10)， f 亚层有七个轨道，分别称为 d 轨道或 f 轨道。

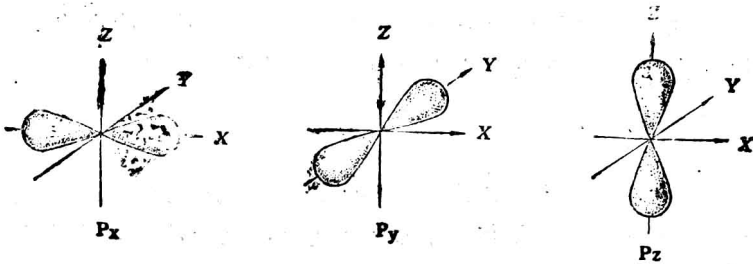


图1—9 p 电子云在空间的分布

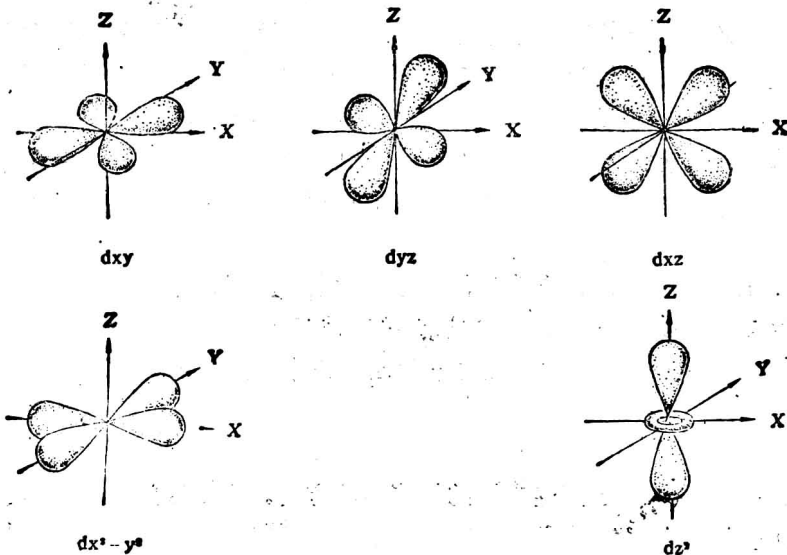


图1—10 d 电子云在空间的分布

同一亚层中的轨道能量是相同的。我们把能量相同的轨道称之为等价轨道。例如 p 亚层中的三个 p 轨道是等价轨道， d 亚层中的五个 d 轨道也是等价轨道。

· (四) 电子的自旋

电子在围绕着原子核旋转的同时, 还在作自旋运动, 正象地球绕太阳公转的同时还在自转一样。电子自旋的方向有两个, 一个是顺时针方向, 一个是逆时针方向。自旋相反的两个电子之间相互吸引, 可以在同一轨道内运动, 而自旋相同的两个电子之间相互排斥, 不能在同一轨道内运动。这是因为, 电子自旋如同沿闭合电路流动的电流一样, 要产生磁场。磁场的方向可以根据“右手螺旋规则”来确定。因为电子的自旋方向不同, 产生的磁场方向不同, 异极相吸。所以两个自旋方向相反电子能存在于同一轨道上。因而电子的自旋方向决定了每个轨道中能容纳的电子数。即在一个轨道中可以容纳两个自旋方向相反的电子。

(五) 简介几个量子数

根据波动力学的理论, 原子中每个电子的运动必须满足四个量子化条件。或者说, 电子的运动不是任意的, 在下列四个方面的状态来说, 其数值是确定的, 其变化是量子化的。即电子的运动状态要用四套数字来说明。这四套数字就是量子数。量子数是表明量子化条件的数字。

1. 主量子数 n

主量子数 n 是决定电子能量的主要因素。 n 相应于电子层数, 它的取值为 1、2、3、4、5、6、7……。 n 值越大, 电子与原子核距离越远, 能量越高电子所形成的电子云范围越大。

2. 付量子数 l

付量子数 l 又叫角量子数。决定电子云的形状。付量子数是决定电子能量的次要因素。当 n 给定时, l 可取值为 0、1、2、3……($n-1$)。即在每一个 n 值里面, l 值最大只能是 ($n-1$), n 是几最多有几个 l 值。例如, 当 $n=3$ 时, l 值可有 0、1、2。每一个 l 值代表一种电子云形状。即 l 的数值相应于电子的亚层。 $l=0$, 相应于 s 亚层; $l=1$, 相应于 p 亚层; $l=2$, 相应于 d 亚层, $l=3$, 相应于 f 亚层等。

3. 磁量子数 m_l

磁量子数 m_l 决定电子云在空间的伸展方向和电子轨道的个数。当 l 值一定时, m_l 可取值为 0, ± 1 , ± 2 …… $\pm l$ 。 m_l 的最大绝对值只能等于 l 值。例如, $l=1$, m_l 可以取 -1, 0, +1 三个值。这就是说 p 亚层有三个轨道, 即 p 电子云在空间有三种不同的取向。

4. 自旋量子数 m_s

自旋量子数 m_s 表示电子围绕自己的轴旋转的方向。电子自旋只有顺时针和逆时针两个方向。 m_s 也只有 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个数值。

因此, 原子中每个核外电子的运动状态是由四个量子数 n 、 l 、 m_l 、 m_s 来表明的。它们分别规定了电子属于哪一个电子层, 亚层, 轨道的伸展方向和电子自旋的方向。例如, 以 $n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s=+\frac{1}{2}$ 来描述氢原子的 1 个电子, 那就是说这个电子是 $1s$ 电子 (第一电子层上的 s 亚层), 轨道 (即 s 电子云) 和自旋的方向是确定的。如