

军医大学军医专业基本教材

医用基础化学

(上册)

第四军医大学编

军医大学军医专业基本教材

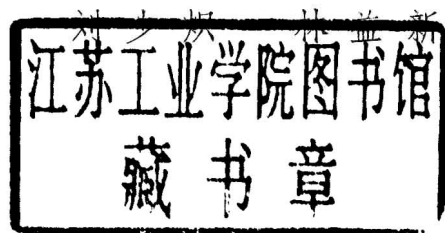
医用基础化学

(上册)

主 编

刘 少 炽

编 者



目 录

绪论	1
一、化学研究的对象	1
二、化学研究的方法	1
三、化学和军医的关系	2
第一章 原子结构	4
第一节 原子核的组成与同位素	4
一、原子核的组成	4
二、同位素	5
第二节 核外电子的配布	6
一、核外电子的运动	6
二、核外电子的配布	9
第三节 原子结构与元素周期系的关系	14
一、原子结构与元素周期系的关系	14
二、元素的性质与原子结构的关系	15
习题一	20
第二章 化学键与分子结构	21
第一节 离子键与离子化合物	21
一、离子键与离子化合物的形成	21
二、离子键的特征	22
三、离子半径	23
第二节 共价键与共价分子	24
一、共价键	24
二、共价分子——极性分子与非极性分子	28
第三节 分子间力与氢键	30
一、分子间的作用力	30
二、氢键	32
习题二	34
第三章 化学反应速度与化学平衡	35
第一节 化学反应速度	35
一、反应速度及其表示方法	35
二、影响反应速度的因素	37
第二节 化学平衡	45
一、化学平衡及其特征	45

二、影响化学平衡的因素·····	47
习题三·····	50
第四章 溶液 ·····	51
第一节 溶解过程与溶解度·····	51
一、溶解过程·····	51
二、溶解度·····	52
第二节 溶液的浓度·····	55
一、比例浓度·····	56
二、百分浓度·····	56
三、摩尔浓度·····	57
四、当量浓度与毫当量浓度·····	58
五、溶液浓度的换算·····	64
第三节 溶液的渗透压·····	68
一、渗透作用与渗透压·····	68
二、等渗、低渗和高渗溶液·····	71
三、晶体渗透压与胶体渗透压·····	72
习题四·····	73
第五章 电解质溶液 ·····	75
第一节 电离度与电解质分类·····	75
一、电离度·····	75
二、影响电离度的因素·····	75
三、强电解质与弱电解质·····	76
四、总酸度、有效酸度与潜在酸度·····	77
第二节 弱电解质溶液·····	77
一、弱电解质的电离平衡·····	77
二、分级电离·····	78
三、稀释定律·····	78
四、同离子效应·····	82
第三节 强电解质溶液·····	83
一、完全电离学说·····	83
二、活度与活度系数·····	84
三、离子强度·····	84
第四节 酸碱质子理论·····	86
一、酸碱质子理论的基本内容·····	86
二、共轭酸碱的强弱·····	88
习题五·····	89
第六章 pH 值与缓冲溶液 ·····	90
第一节 水的电离和溶液的 pH 值·····	90
一、水的电离·····	90

二、水的离子积及溶液的 pH 与 POH	91
三、pH 值在医学上的应用	93
第二节 酸碱指示剂	94
一、指示剂的变色原理	94
二、酸碱指示剂的变色范围(变色域)	95
第三节 盐类的水解	97
一、盐类的水解	97
二、盐类水解后溶液 pH 值的计算	99
第四节 缓冲溶液	100
一、缓冲作用与缓冲溶液	100
二、缓冲作用的机理	101
三、缓冲溶液的组成	102
四、缓冲溶液 pH 值的计算	103
五、缓冲容量	109
六、缓冲溶液的配制	111
七、缓冲溶液在医学上的意义	113
习题六	114
第七章 氧化还原和电极电位	116
第一节 氧化还原反应	116
一、氧化与还原	116
二、氧化剂与还原剂的内在联系	121
第二节 电极电位与氧化还原电位	124
一、原电池与电极电位	124
二、电极的种类和组成	125
三、标准电极电位	127
四、标准电极电位的应用	129
习题七	135
第八章 络合物	137
第一节 络合物及其组成	137
一、络合物的形成	137
二、络离子的配位数	138
三、络离子的电荷与络合物的命名	139
第二节 络离子中的化学键及其稳定性	140
一、络离子中的化学键	140
二、络离子的稳定性与电离平衡	141
第三节 内络合物	144
一、内络合物的结构特征	144
二、氨羧络合剂	144
习题八	147

第九章 容量分析	148
第一节 容量分析概述	148
一、容量分析的特点和方法	148
二、容量分析的操作程序	149
三、容量分析的计算方法	150
四、定量分析的误差	152
五、分析结果的准确度和精密度	153
第二节 酸碱滴定法	154
一、酸碱滴定法的基本原理	154
二、滴定曲线和指示剂的选择	154
三、酸碱滴定法的实验过程	159
四、酸碱滴定法的应用实例	159
第三节 氧化还原滴定法	160
一、概述	160
二、高锰酸钾法	161
三、碘量法	163
第四节 络合滴定法	166
一、络合滴定法的一般原理	166
二、金属指示剂	168
三、络合滴定法的实验过程	170
四、络合滴定法的应用实例	171
习题九	171
第十章 比色分析和色层分析	173
第一节 比色分析	173
一、比色分析的基本原理	173
二、比色分析的测定方法	176
三、比色分析条件的选择	179
四、比色分析法应用实例	179
第二节 色层分析	180
一、色层分析的基本原理及其在化学上的应用	180
二、柱层析	182
三、薄层层析	183
四、纸层析	186
五、气相层析	186
六、离子交换法和凝胶过滤法	188
习题十	189
附表：一、希腊字母表	190
二、度量衡单位表	191
三、四位对数表	194
四、元素周期表	196
五、常用的氧化剂和还原剂	197
六、弱电解质的电离常数	198
七、缓冲溶液的配制	199
习题答案	201

绪 论

一、化学研究的对象

人们生活在一个永远运动着，不断变化着的世界里，在长期的阶级斗争和生产斗争实践中，积累了丰富的知识。这些知识可分为两类，一类是阶级斗争的知识，如马列主义的哲学和政治经济学等，这类知识叫社会科学；另一类是生产斗争的知识，如化学、物理学、生物学和医学等，这类知识叫自然科学。

自然科学是研究自然界中物质的各种形态；物质运动的原因和规律，为使人们运用这些规律来控制自然、改造自然和利用自然。那么，什么是物质呢？

列宁曾经给物质下了一个最完善的定义，他写道：“物质是作用于我们的感官而引起感觉的东西；物质是我们感觉到的客观实在”（《列宁选集》）。宇宙之内，纷繁万物，无一不是物质。

物质的种类繁多，但总起来可分为两种形态。一种是具有静止质量（物质静止时衡量的质量）和体积的形态，处于这种形态的物质叫实物。常见的铁、铜、硫、水等都是实物，化学中研究的原子、分子、医学中研究的人体等也都是实物。另一种是不具有静止质量和体积的形态，以这种形态存在的物质叫场。引力场、电磁场、原子核内核力场等均属于场。实物和场是物质存在的两种基本形态，它们之间可以互相转化，但是物质不会被消灭，也不可能凭空创造出来。

物质处于不断运动之中，世界上没有不运动的物质，也没有脱离物质的运动。

物质运动的形式是多种多样的，例如物理运动（热运动、电运动、电磁运动和核子运动等）、化学运动（化合、分解、氧化、还原和水解等）、生物运动（生命现象）和社会运动（社会活动和思想活动）等。物质的各种运动形式不是孤立的，而是彼此联系的，并且在一定条件下可以互相转化。如热运动和电运动可以转化为化学运动；化学运动也可以转化为电运动等。

科学研究的对象是物质及其运动。化学是科学的一个重要方面，它研究物质的化学运动形式（化学变化）。即研究物质的组成、结构、性质和用途，以及它们间的相互联系与规律。化学研究的物质主要是实物不是场，但在研究物质的微观状态，如原子分子结构，也是与场的作用分不开的。

二、化学研究的方法

化学的研究，是从观察和记述现象开始。人类在生产活动中，逐渐地了解自然界的现象，物质的性质，把这些客观事实仔细而如实地记录下来，就是科学研究的开始。为了说明事实，

深入地观察和了解现象的本质，探究现象发生的原因，就要用人工的方法使现象重现，这就是实验。经过多次反复实验，将所得结果加以整理、比较、分析和综合，找出其中的规律，用简明的词句加以概括，这就成了定律。定律对于事实只有概括而无解释，只说明事实之必然而不说明其所以然。为了说明事实之所以然，说明现象的本质，常常要提出假说，以说明事实的因果关系。如果假说为实验所证实，不但可以解释现象，而且还能预见事实，那么，假说就成为学说或理论。如果假说与实验结果或客观事实不符，则必需进一步修正，甚至被抛弃。

根据学说或理论，人们不但可以更深刻、更正确地了解现象，预见事实，并可用于指导实践。在新的实践或研究中，又可发现新的事实和现象，导出新的学说或理论。再用于指导实践。这样，由实践到理论，又由理论到实践，循环往复，以至无穷，而每一循环都进入高一级的程度。这是研究科学的正确方法。

但是我们要记住实践是人们认识真理性的唯一标准。理论来源于实践而又服务于实践。离开实践无法得到正确的理论，理论的正确与否完全要看它是否经得起实践的检验。理论之所以可贵也在于它能指导实践。就是正确的理论，如果不和生产实际相结合，也成为无的放矢，空洞的理论了。因此在研究或学习中要注意理论联系实际的原则。

三、化学和军医的关系

人体组织是由许多种化学元素所组成。人体内不断地进行的新陈代谢作用，包含着极为复杂的化学变化。所以要掌握现代医学的基本理论，需要有一定的化学知识。例如人体需要食物作为组成人体组织和供给能量的原料，但所有食物都是物质，大都是借着它们在人体内所发生的化学变化而起作用的。当这些变化保持正常时，人体内的代谢才保持正常，人们才保持健康。由于某些原因，体内某些化学变化不能正常进行，则体内的代谢作用发生反常现象，人体就表现出病理状态。当然，不应该把人体的全部生理现象和病理现象归结为化学问题，但离开化学是不能很好地理解生理现象和病理现象的。

化学在疾病的预防方面有其重要的作用。利用化学药品如石炭酸、敌敌畏、乳酸等可杀虫灭菌，预防疾病。在公共卫生方面的饮水分析、食品检验，以及劳动保护方面的气体分析、粉尘分析、毒物检验等等，都是化学范围内的工作。

治疗必先诊断，化学在诊断学中也占着重要地位。在临床化验中，利用化学方法检查血、尿、便等以诊断疾病，决定治疗方法与步骤。例如，测定尿中糖的含量，不仅可诊断糖尿病，而且可确定胰岛素的用量。

治疗疾病的方法有多种，化学疗法应用最为广泛。例如氢氧化铝、碳酸钙等用于治疗胃病，磺胺用于治疗由微生物引起的疾病。只有对药物的组成、结构和性质有足够的认识，才能了解它们的药理作用，从而正确地选择药物以治愈疾病。

医学的进展，也与化学有着紧密的关系。例如，由于数学、物理学、化学和电子学等学科的发展，以及许多新技术的广泛应用，生物学已经深入到亚细胞结构，达到分子和量子水平，从而可能指望在不久的将来，全面揭开遗传、变异、繁殖、疾病、死亡等等生命过程的奥秘。近一、二十年来，药理学迅速吸取了分子生物学的新进展，并且应用红外光谱、核磁和顺磁共振谱、高分辨质谱、X射线衍射法、同位素技术等物理化学的新技术，因而在分析

药物在体内的作用方面，也深入到分子水平，研究药物与体内各种大小分子的相互作用，定量地说明药物的化学结构与生物活性间的关系。这类理论的阐明，将有助于解决若干重大疾病的防治问题。特别值得提出的是，我国成功地进行了胰岛素的全合成，并测定了胰岛素的晶体结构，达到了世界先进水平。还有，我国已人工全合成了前列腺素 $F_2\alpha$ ；生物合成了前列腺素 E_1 及 E_2 ，这些具有独特生理活性的物质，为我国有机化学及医药科学研究，展示了新的前景。

在继承祖国医药学遗产，创造中国统一的新医学、新药学的艰巨工作中，化学也担负着重要的任务。运用物理化学的原理和方法，分析研究中草药，是整理提高祖国医药学的一个重要组成部分。分离、提纯、鉴定中草药中的有效成分，提供药理实验和临床研究应用，总结研究结果，从而达到改进剂型，降低毒性，提高疗效的目的。例如，从黄连中分离提出抗菌消炎的有效成分小檗碱（即黄连素）；从颠茄中分离出阿托品。又如，从长春花中提取长春碱和长春新碱两种抗癌有效成分，比用粗制剂减低了毒性，提高了疗效。这些都说明化学对祖国医学的整理提高发挥了重要作用。此外，研究有效成分的化学组成和分子结构，以进行化学合成或结构改造。例如合成咖啡中的有效成分咖啡因；将古柯中的有效成分可卡因进行结构改造，得到的普鲁卡因，成为目前临床广泛使用的局部麻醉药等，也都是应用化学研究中草药所取得的成果。我国中草药资源丰富，中草药制剂的研究和使用，已相当普遍。这对于保护劳动人民健康，改变农村医药卫生状况均起着重大作用。

化学和军医的关系也是非常密切的。原子武器、细菌武器和化学毒剂，在过去的战争中都已用过。新的世界大战的危险仍然存在，做为一名军医，必须提高警惕，注意三防（防原子、防化学、防细菌武器）。为了做到有效的防御，必须对各种战剂的性质有所认识，才能采取适当的预防办法以及中毒后的治疗方法。例如，为了反细菌武器，就要使用消毒药和杀虫药，为了反化学毒剂，就要使用防毒面具和防护衣以及消除毒剂的一些化学药品，而有关这些方面的物质的制造、性质和使用都与化学知识密切相关。放射病预防及治疗药物的寻找，止痛药、止血药、抗休克药、血浆代用品等的合成与制备，都是目前军事医学中的重要问题。这些问题的研究中，也都需要化学知识。

军医是中国人民解放军里的重要组成部分，平时保证部队指战员的健康，战时实行救死扶伤。特别是在现代化的战争中，军医的任务是复杂而艰巨的，不仅要精通医学知识，而且要有丰富的军事医学知识。因此一个军医所需要的化学知识应更多些。

第一章 原子结构

原子是构成化学物质最基本的化学微粒，通常我们把核电荷数相同的一类原子称为一种化学元素。它的性质是由原子结构决定的。为了说明化学元素的性质和原子形成分子与离子的原因，就必须了解原子结构的基本知识以及原子结构与化学元素周期系的关系。

第一节 原子核的组成与同位素

一、原子核的组成

原子是由原子核与电子组成的。但是，原子的质量几乎全部集中在原子核上。例如，氢原子的原子核的质量约为氢原子质量的99.947%。对其它原子来说，这个百分数还要大一些。

虽然原子核的质量几乎等于原子的全部质量，但对整个原子来说，原子核所占的体积却非常小。它的半径只有原子半径的万分之一到百万分之一，约为 0.5×10^{-13} 厘米（即 0.5×10^{-5} 埃）左右。

“事物都是一分为二的。”原子核本身也具有复杂的结构。现在已经确定，原子核是由质子和中子组成的。

质子带一个正电荷，中子不带电荷，但它们质量几乎相等。质子比电子重1836倍，而中子比电子重1839倍。电子的质量为 9.108×10^{-28} 克，质子的质量为 1.672×10^{-24} 克，中子的质量为 1.675×10^{-24} 克。

正是由于原子核是由比电子重得多的质子和中子组成的，因此原子的质量几乎全部集中在原子核上。如果我们忽略了电子的质量和质子与中子在质量上的微小差别，并把它们的质量作为原子质量的单位，则原子的质子数和中子数之和可代表原子的质量，称为原子的质量数（A）。

$$\text{原子的质量数}(A) = \text{质子数} + \text{中子数}$$

另外，原子核的电荷数，即核电荷Z，应当等于原子核中的质子数，而原子核的电荷数又与核外的电子数相等。因此：

$$\text{质子数} = \text{核电荷数}(Z) = \text{核外的电子数} = \text{原子序数}$$

这样，如果我们知道了一个原子的质量数和核电荷数，就可以按下式求得原子核内的中子数：

$$\text{中子数} = \text{原子的质量数}(A) - \text{核电荷数}(Z)$$

或
$$\text{中子数} = \text{原子的质量数} - \text{原子序数}$$

例如，由实验测得核电荷数是6的碳原子在自然界有两种，一种的质量数是12，另一种是13。前者叫做碳12，后者叫做碳13。由此不难看出这两种原子的原子核中都有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。

二、同 位 素

从上面的讨论可以看出，同一元素的原子并不是完全相同的。例如自然界的碳原子有碳12和碳13两种。通常我们把同一元素的质量数不同的原子，称为这一元素的同位素。碳12和碳13就是碳在自然界存在的两种同位素。

同位素的主要标志是它们原子核中的质子数相同，而中子数却不同，例如碳12和碳13的原子核中都是6个质子，但碳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。

同一元素的各种同位素的共同特征是它们的原子核带有相同的正电荷，我们可以把核电荷数相同的一类原子称为一种化学元素。现在已知的化学元素共107种，它们的核电荷数分别从1到107。

为了区分同一元素的各个同位素，可以把同位素的质量数写在该元素符号的左上角，原子核的核电荷数写在左下角。例如碳12和碳13可以分别用同位素符号 $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ 来表示。

现在已经发现，在自然界(指地球上)大多数元素都是由几种甚至十几种同位素组成的。随着科学技术的发展，人们可用人工方法制造出许多自然界并不存在的新同位素。因此，我们可以把同位素分为天然同位素和人造同位素两类。例如， $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ 就是碳的天然同位素，而 $^{10}_6\text{C}$ 、 $^{14}_6\text{C}$ 和 $^{15}_6\text{C}$ 等却是碳的人造同位素。

同位素原子的稳定性彼此相差很大。有些同位素很稳定，用一般的化学和物理方法并不能使它分裂，而变成另一种更简单的原子，我们把它们叫做稳定同位素。例如 $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ 就是碳的两种稳定同位素。但也有些同位素的原子很不稳定，它们可以放射出甲种、乙种或丙种射线(或称为 α 、 β 、 γ 射线)，并转变成另一种元素的原子。例如， $^{14}_6\text{C}$ 就是一种放射性同位素，从它的原子核中可以放射出乙种射线，而转变成氮的同位素 $^{14}_7\text{N}$ 。

医学上常用放射线治疗某些疾病。例如，应用放射性碘131($^{131}_{53}\text{I}$)检查和治疗甲状腺机能亢进；用放射性磷32($^{32}_{15}\text{P}$)治疗神经性皮炎；用放射性钴60($^{60}_{27}\text{Co}$)治疗某些肿瘤。这些都是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。但大剂量的放射线照射时，就会使正常细胞受到严重损伤，甚至会产生放射病，严重时危及生命安全。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。

人工放射性同位素在医学上也常用作“示踪原子”，以检查诊断肝、脑、肾、肺等脏器的病变，特别对脏器肿瘤诊断有着重要的意义。近年迅速发展起来的同位素扫描检查，就是给患者服用或注射微量的放射性同位素化合物后，用扫描仪探测放射性同位素化合物聚集的器官，并将其情况印成扫描图。根据扫描图显示脏器的形态、大小、位置及放射性同位素的分

布情况，便可确定脏器有无病变。又如，把少量放射性同位素化合物注入体内，就可以研究糖、脂类、蛋白质等代谢情况，和药物在体内的吸收、分布、排泄过程，以阐明食物的代谢和药物的作用原理。

总之，放射性同位素在医学的应用和研究已得到迅速发展，近年来已开始用中子射线治疗各种肿瘤，并取得良好的效果。

第二节 核外电子的配布

我们已经知道，原子是由原子核与电子组成的对立统一体。并且，原子核所带的正电荷数等于核外的电子数。随着原子核电荷的增大，核外的电子数也依次增多。那么，电子在原子核外究竟是怎样配布的呢？

一、核外电子的运动

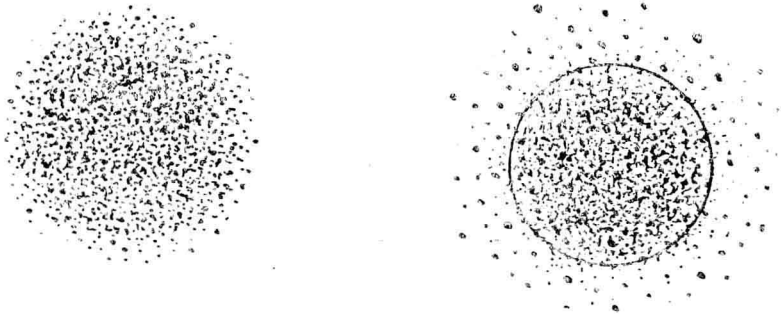
（一）电子云

电子的质量很小，但在原子中又以接近光速的速度围绕着原子核运转。因此，微观世界原子中的电子运动与宏观物体的运动存在着质的差别。

现在已经确定，原子中电子的运动具有波、粒二象性。这就是说，核外电子的运动既表现出波动性，又表现出微粒性。由于这种原因，原子中电子的运动具有下面两个重要的特征。

1. 统计性 因为原子核外电子的质量特别小，它围绕原子核运动的速度又特别大，我们不能用宏观物体运动的规律，指出在某一瞬间电子在原子核外的确切位置。但是，可以用统计学的方法，描述电子在原子核外某一空间出现几率的大小。

电子在原子核外出现几率的大小，可用小黑点的疏密来表示。黑点密的地方就是电子几率密度比较大的区域；黑点疏的地方就是电子几率密度比较小的区域。象这样，用小黑点的疏密程度形象化地描述电子在原子核外空间几率分布情况的图象叫电子云。图1—1甲是氢原子电子云的切面图。从这个图形可以看出，氢原子的电子云密度以接近原子核的区域为最大。这时氢原子具有的能量最低。微观粒子具有能量最低的状态称为基态。虽然基态氢原子的电子云密度以接近原子核的区域最大。但是，由于离原子核愈近，球壳的总体积却愈小。因此在这一区域黑点的总数并不多，而是在相当于半径为0.529埃附近的球形壳层中黑点的总数最多。所以通常我们说，基态氢原子在半径为0.529埃的壳层中“壳层几率”最大。



甲、切面图

乙、界面示意图

图 1—1 基态氢原子电子云的切面图和界面图

我们把电子出现几率相等的地方联结起来，作为电子云的界面，使电子云在这界面内出现的总几率很大（例如90%），而界面外电子出现的几率很小（例如10%）。图1—1是基态氢原子电子云的切面图和界面图。

电子云界面所包括的空间范围叫“原子轨道”或“电子轨道”，有时也称为“轨道”。但这里所说的“轨道”，与通常所说的“固定轨道”截然不同。

2. 量子化 原子核外电子运动的另一个特征是量子化。量子化是指电子运动状态的变化是不连续的、跳跃式的。例如，我们说基态氢原子的壳层几率以半径为0.529埃附近为最大。但当氢原子中的电子吸收一定的能量而变成激发态后，就可以在离原子核更远的地方，它的壳层几率为最大。但是，这种壳层几率沿半径出现最大的地方却是不连续的、跳跃式的，或者说是量子化的。

（二）电子层与电子亚层

1. 电子层 我们已经知道，原子中电子云的壳层几率沿半径出现最大值是量子化的，是由主量子数 n 决定的。通常我们把原子中壳层几率最大的区域叫电子层。并且，把主量子数是1的电子层叫第一电子层；主量子数是2的电子层叫第二电子层；主量子数是3的电子层叫第三电子层。其余类推。电子层也可以用K、L、M、N、O、P、Q等符号来表示。

例如：	主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7
	电子层顺序	1	2	3	4	5	6	7
	电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

由此可见，主量子数 n 与电子层的顺序是一致的。并且，K层 $n=1$ ；L层 $n=2$ ；M层 $n=3$ ；N层 $n=4$ ……。

很明显，主量子数 n 愈大，电子距原子核就愈远，所具的能量也愈大。因此，主量子数 n 是决定电子所具能量大小的一个主要因素。

2. 电子亚层 虽然我们说，主量子数 n 是决定电子所具能量大小的一个主要因素，但是对同一电子层的电子来说，它们所具能量的大小也不是完全相同的。根据同一电子层电子能量大小的不同，我们也可以把它分成几个不同的亚层。

各电子层所包含亚层的数目通常可由副量子数 l 来决定。它的值只能是0到 $n-1$ 之间的一切整数值。例如当 $n=1$ 时， $l=0$ ；当 $n=2$ 时， $l=0$ 和 $l=1$ 两个值；当 $n=3$ 时， $l=0$ ， $l=1$ 和 $l=2$ 三个值等等。这种关系可由表1—1清楚地表示出来。

表 1—1 主量子数与付量子数以及电子层和电子亚层的关系

电子层	主电子数 (n)	付量子数 (l) 及 亚层			
K	1	0 (1s)			
L	2	0 (2s)	1 (2p)		
M	3	0 (3s)	1 (3p)	2 (3d)	
N	4	0 (4s)	1 (4p)	2 (4d)	3 (4f)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	n	0 (ns)	1 (np)	2 (nd)	3 (nf)……

$l=0$ 的亚层称为 s 亚层, $l=1$ 的亚层称为 p 亚层; $l=2$ 的亚层称为 d 亚层; $l=3$ 的亚层称为 f 亚层:

付量子数:	0	1	2	3
亚层符号:	s	p	d	f

为了区分付量子数相同, 主量子数不同的各电子亚层, 我们可以在电子亚层符号前面冠以主量子数。例如 $1s$ 表示主量子数是 1 的 s 亚层 ($l=0$); $2s$ 表示主量子数 n 是 2 的 s 亚层; 同理 $2p$ 表示主量子数是 2 的 p 亚层; $3p$ 表示主量子数是 3 的 p 亚层; $3d$ 表示主量子数是 3 的 d 亚层; $4f$ 表示主量子数是 4 的 f 亚层等等。

从表 1—1 可以看出, 各电子层所包括亚层的数目与其主量子数是相同的。例如第一电子层只有一个亚层; 第二电子层有二个亚层; 第三电子层有三个亚层等等。

副量子数不同, 不仅同一电子层中电子所具能量的大小不同, 并且它们电子云的形态也不一样。例如 s 亚层电子的电子云是球形对称的, p 电子云是哑铃形的。

亚层有时也叫“能级”。例如 $1s$ 亚层称 $1s$ 能级; $2s$ 亚层称 $2s$ 能级; $3p$ 亚层称 $3p$ 能级等等。

对不同的亚层来说, 又包含着不同数目的电子轨道, 并且各亚层中电子轨道的数目是有规律地变化着。例如 s 亚层只有一个轨道; p 亚层有 3 个轨道; d 亚层有 5 个轨道; f 亚层有 7 个轨道等等。

同一亚层中的轨道数也是量子化的, 通常用磁量子数 m 表示, m 可以等于 $+1$ 到 -1 之间的一切整数值。例如当 $l=0$ 时, $m=0$ 。这就是说 s 亚层只有一个轨道; $l=1$ 时, m 等于 $+1$, 0 、 -1 三个值, 这就是说 p 亚层有三个轨道; $l=2$ 时, m 等于 $+2$ 、 $+1$ 、 0 、 -1 、 -2 五个值, 这就是说 d 亚层有五个轨道等等。

由于电子轨道指的是电子云界面所包括的空间范围, 即电子云在空间的分布状态, 因此亚层中的轨道数可以表示电子云伸展的方向。例如 s 亚层只有一个轨道, 即表示 s 电子云向各个方向伸展的程度是相同的, 是球形对称的。p 亚层有三个轨道, 即表示 p 电子云有三个不同的伸展方向: p_x 、 p_y 和 p_z , 它们分别表示 p 电子云沿 X 轴、Y 轴和 Z 轴伸展的三个哑铃状的电子云 (见图 1—2)

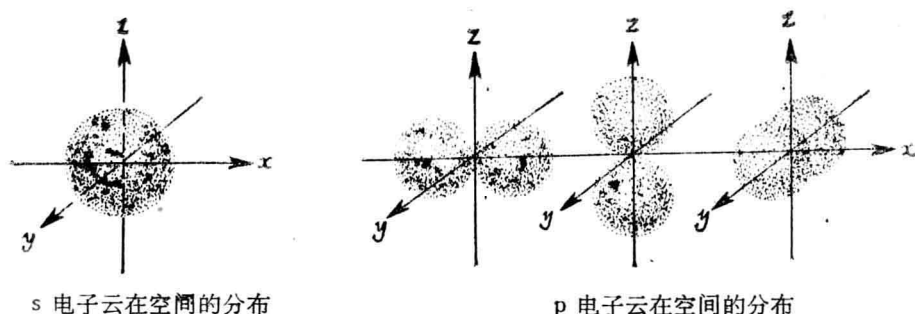


图 1—2 电子云在空间的分布

同一轨道中的电子也有两个不同的运动状态: 一个是电子按顺时针的方向旋转; 另一个是电子按逆时针的方向旋转。通常我们用自旋量子数 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 分别表示电子自旋的两种不

同方向。

以上讨论了电子在原子核外运动的各种可能状态。但是，要知道某一原子的具体结构，我们就必须懂得核外电子配布规律。

二、核外电子的配布

(一) 核外电子配布的规律

认识来源于实践。人们从实践中已经总结出原子核外电子配布的三个重要规律：

1. 保里 (Pauli) 原理 保里原理指出：同一轨道中最多只能容纳两个电子，并且这两个电子的自旋方向必须相反。

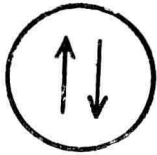


图 1—3 保里原理的示意图

根据保里原理，原子的电子层、电子亚层与主量子数、“轨道”数和各电子层饱和电子数的关系，可以确定各电子亚层与电子层的饱和电子数。从表 1—2 可以看出。

表 1—2 各电子层及其可能的饱和电子数

电 子 层	K		L		M			N			
主 量 子 数	1		2		3			4			
电 子 亚 层	s		s	p	s	p	d	s	p	d	f
“ 轨 道 ” 数	1		1	3	1	3	5	1	3	5	7
电 子 数	2		2	6	2	6	10	2	6	10	14
每层饱和电子数 $2n^2$	2		8		18			32			

2. 洪特 (Hund) 原理 洪特原理是等价轨道中电子配布规律。所谓等价轨道指的是能量相同的轨道。即同一亚层中所包含的所有轨道都是等价轨道。例如同一个 p 亚层的三个 p 轨道，同一个 d 亚层的五个 d 轨道，或同一个 f 亚层的七个 f 轨道，都是等价轨道。洪特原理指出：同一亚层中的电子将尽可能地分占各等价轨道，并且自旋方向相同。

这种关系可由图 1—4 p 轨道中电子配布规律表示出来。由此可见，同一亚层中各等价轨道中电子配布时，并不是把一个等价轨道配满后，电子再进入第二个等价轨道，而是电子尽可能多地分占各等价轨道。因此洪特原理也称为最多轨道原理。

3. 能量最低原理 能量最低原理指出：在正常情况下，原子中的电子总是配布在能量最低的轨道中。

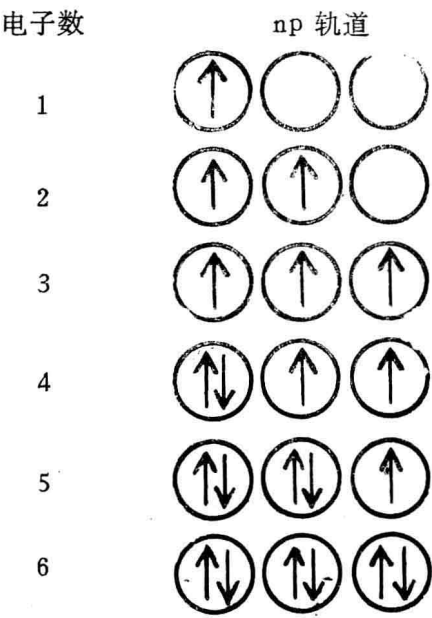


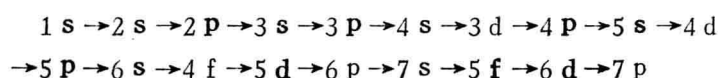
图 1—4 等价轨道中电子配布规律

根据能量最低原理，显然原子中电子的配布是按照轨道能级由低而高的顺序依次填充。为了能够阐明原子中电子配布的过程，我们还必须知道原子中电子轨道能级的顺序。否则仅根据上述三个实验规律，还不能得出原子的具体结构和配布过程。

(二) 原子中轨道的能级与核外电子的配布

1. 原子中电子轨道的能级 根据能量最低原理，既然原子中电子的配布是按照轨道能级由低而高的顺序，因此只要由光谱测得原子中电子配布的顺序，就可以得到原子中电子轨道的能级图。

光谱实验确定，原子中电子的配布并不严格按照电子层由低而高的顺序，填满较低的电子层后，再填入较高的电子层，而是在各电子层间发生交错配布的现象。具体的配布顺序是：



这种关系可参看图1—5。1940年，鲍林（Pauling）根据这一顺序提出了原子中电子轨道的近似能级图（图1—6）。

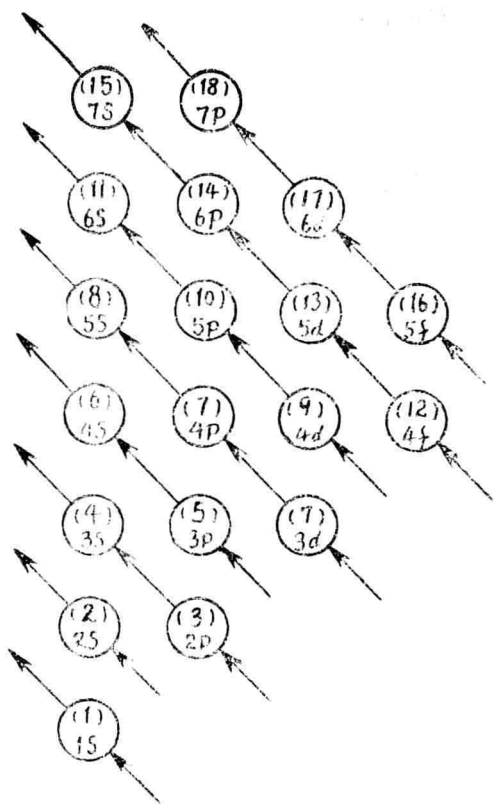


图1—5 原子中电子配布的顺序

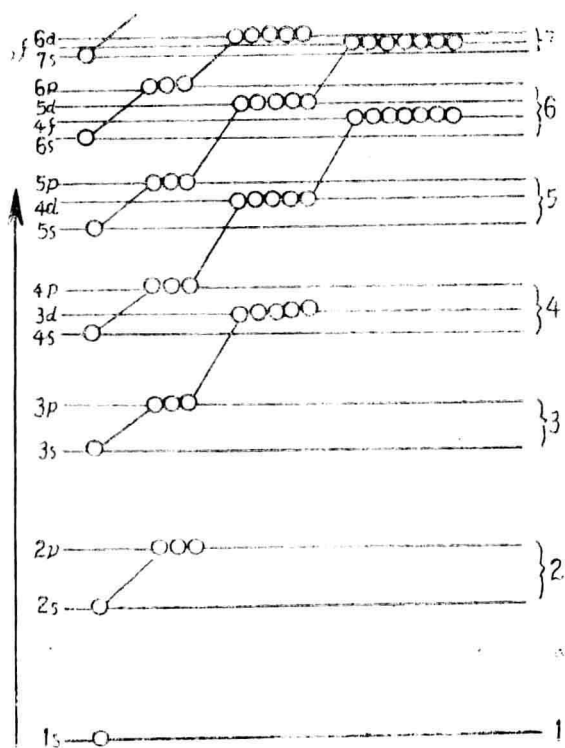


图1—6 原子中电子轨道的近似能级图

2. 原子中电子配布的过程 在原子中电子配布的过程中，参照电子轨道的近似能级顺序，从能量最低的1s开始，结合保里原理和洪特原理，电子依次配布于各原子的电子轨道中。

原子序数1的氢原子只有一个电子。这个电子配布在1s轨道，而具有 $1s^1$ 的结构。原子序数2的氦原子有两个电子。这两个电子都配布在1s轨道，而具有 $1s^2$ 的结构。根据保里原理，显然氦原子1s轨道的两个电子具有相反的自旋方向。

原子序数 3 的锂到原子序数 10 氖，依次配满 $2s$ 和 $2p$ 轨道。原子序数 11 的钠到原子序数 18 的氩，依次配满 $3s$ 和 $3p$ 轨道。这种关系可由图 1—7 看出。

1 H		$1s^1$
2 He		$1s^2$
3 Li		$1s^2 2s^1$
4 Be		$1s^2 2s^2$
5 B		$1s^2 2s^2 2p^1$
6 C		$1s^2 2s^2 2p^2$
7 N		$1s^2 2s^2 2p^3$
8 O		$1s^2 2s^2 2p^4$
9 F		$1s^2 2s^2 2p^5$
10 Ne		$1s^2 2s^2 2p^6$
11 Na		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12 Mg		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13 Al		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14 Si		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15 P		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16 S		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17 Cl		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18 Ar		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

图 1—7 1—18号元素的原子结构