

医用基础化学

(上册)

(附实验指导)

湖南医学院化学教研组

1983

目 录

绪 论

0—1	化学研究的对象	1
0—2	化学与医学的关系	2
0—3	学习化学的方法	2

第 一 章 原子结构

1—1	原子发射光谱 波粒二象性	3
1—2	原子轨道	5
1—3	量子数的概念	5
1—4	核外电子的排布及排布规律	6
1—5	原子结构和元素性质	9
	习 题	11

第 二 章 分子结构

2—1	离子键	12
2—2	共价键理论	13
2—3	电子配对法(饱和性, 方向性, σ 、 π 键)	15
2—4	杂化轨道理论	16
2—5	分子轨道理论简介	19
2—6	键参数(键能、键长、键角、键的极性、极性分子、非极性分子)	21
2—7	金属键与金属晶体	23
2—8	分子间作用力(取向力、诱导力、色散力)	24
2—9	氢 键	25
	习 题	

第 三 章 反应速度和化学平衡

3—1	化学反应速度	
3—2	化学反应速度理论	20
3—3	反应速度和浓度的关系	30
3—4	反应级数	32
3—5	一级反应	33
3—6	二级反应	35
3—7	零级反应	38
3—8	反应级数的测定	38
3—9	反应速度与温度的关系	39

3—10	阿累尼乌斯公式	40
3—11	催化剂与反应速度	41
3—12	催化作用理论	41
3—13	化学平衡	43
3—14	化学平衡常数	44
3—15	化学平衡的移动	46
3—16	吕·查德里 原理	47
	习 题	47

第 四 章 溶 液

4—1	溶液的一般概念	50
4—2	溶解度	50
4—3	气体在液体中的溶解度	51
4—4	分配定律与萃取	51
4—5	溶液的浓度、换算与稀释	53
4—6	稀溶液的性质	56
4—7	溶液的蒸气压下降	56
4—8	溶液的沸点升高	58
4—9	溶液的冰点降低	59
4—10	溶液的渗透压	59
4—11	稀溶液的四数依数性	63
	习 题	64

第 五 章 化学热力学基础

5—1	基本概念与术语	65
5—2	体系的状态和状态函数	66
5—3	热与功	67
5—4	热力学第一定律的基本内容	68
5—5	焓	69
5—6	理想气体的内能变化与焓变	69
5—7	化学反应的热效应	70
5—8	盖斯定律	71
5—9	燃烧热	72
5—10	生成热	73
5—11	用键能估算反应的热效应	73
5—12	可逆过程与不可逆过程	74
5—13	理想气体的等温自由膨胀	75
5—14	热力学第二定律	76
5—15	熵判据	77

5—16	自由能	77
5—17	自由能判据	78
5—18	吉布斯-赫姆霍兹公式	79
5—19	化合物的标准生成自由能	80
5—20	平衡常数与自由能变化	81
	习 题	83

第 六 章 电解质溶液与离子平衡

6—1	强电解质和弱电解质	86
6—2	弱电解质溶液	87
6—3	水的质子自递作用	91
6—4	强电解质溶液	94
6—5	同离子效应和盐效应	97
6—6	盐类水解	99
6—7	难溶电解质的多相平衡	103
6—8	酸碱概念	106

第 七 章 缓冲溶液

7—1	缓冲溶液的组成及其作用机制	112
7—2	缓冲溶液的 pH 值	113
7—3	缓冲容量	118
7—4	缓冲溶液的配制	120
7—5	缓冲溶液在医学上的意义	123

第 八 章 容量分析

8—1	容量分析概述	126
8—2	酸碱滴定法	133

第 九 章 氧化还原

9—1	氧化还原	145
9—2	配平氧化还原方程式的离子电子法	147
9—3	原电池	148
9—4	电极电位	153
9—5	溶液 pH 值的电位测定法	160
9—6	离子选择性电极	163
9—7	氧化还原滴定	165

第 十 章 络合物

10—1	基本概念	173
------	------	-----

10—2	络合物的化学键理论.....	176
10—3	络离子的离解平衡.....	184
10—4	螯合物.....	188
10—5	络合物与医药的关系.....	189
10—6	络合滴定.....	190

第十一章 胶体化学

11—1	概述.....	197
11—2	液胶.....	198
11—3	大分子溶液.....	207
11—4	凝胶.....	216

第十二章 比色分析

12—1	概述.....	219
12—2	比色分析的基本定律.....	220
12—3	比色分析的方法及仪器.....	224
12—4	显色反应及其影响因素.....	228

附实验指导.....	233
------------	-----

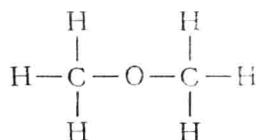
绪 论

0—1 化学研究的对象

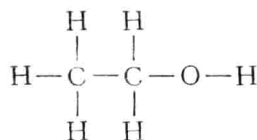
化学研究的对象很广，简单地说：化学是研究物质的组成（Composition）、结构（Structure）、性质（Property）及组成、结构、性质之间相互关系的科学。

物质的组成可以分为定性组成与定量组成。定性组成是指物质由什么元素组成；例如，食盐的定性组成主要是氯元素与钠元素。专门研究定性组成的化学叫定性分析化学（Qualitative analytical chemistry）。定量组成是指各组成成分的含量；例如，纯氯化钠的组成有60.71%的氯；其余39.29%为钠。专门研究定量组成的化学叫定量分析化学（Quantitative analytical chemistry）。

组成相同并不一定是同一种物质；例如甲醚与乙醇它们所含的碳、氢、氧百分组成相同，分子式都是 C_2H_6O ；但它们分子中原子联接的顺序不同，即结构不同，所以是不同的物质。



甲 醚



乙 醇

组成与结构是物质的本质，本质对外的表现称为性质。我们不容易直接观察物质的本质来辨别物质，但是可以根据物质的性质而认识每一种物质。就拿甲醚与乙醇为例，研究它们时发现甲醚的沸点为 -23.65°C ，极易挥发，在常温为气体，不易溶于水；乙醇的沸点为 78.5°C ，常温为液体，极易溶于水，乙醇且可与金属钠反应放出氢气。这些性质都是结构的反映。乙醇分子中有OH基，分子间有氢键故不易挥发；也因为有OH基，它的结构与水 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 相似，它才易溶于水，易与金属钠反应等等。甲醚分子中没有OH基，它没有上述的这些性质。所以我们常说“结构决定性质”。反过来也可以说由性质可以推测结构。

性质可以分为物理性质化学性质及生物学性质三类。物理性质是不改变组成结构可以显现出来的性质；例如，比重、熔点、沸点、颜色、硬度等等。化学性质是只有在组成结构发生变化时显现出来的性质。例如，甲醚或乙醇可燃烧的性质，只是在它们的组成结构发生了改变，变成了二氧化碳与水时显现出来的性质，所以它们的可燃性是化学性质。生物学性质是指物质进入生物体内使生物机能发生变化的性质。生物学性质是一种比较复杂的性质，是以物质的物理性质和化学性质作基础结合生物学的特征、发展而来的性质、例如，水的物理性质和化学性质是大家所熟知的性质，它的流动性，作为良好溶剂的性质、比热极大、蒸发热也极大，能电离等等，在生物体中都起了很大作用。但是，不是水所有的生物学性质都可以归结于水的物理性质和化学性质。“失水”与“水肿”等问题就不是单纯用水的物理性质和化学性质所能解释的。

化学研究的对象已如上述。任何人都不能学习所有的内容。医学生进入大学之前在初、高中已学过多年化学，当然不应从头学起，我们只在中学的基础上教一些与医学

有关的必要内容,包括一些容量分析、化学热力学、化学动力学及胶体化学等;所以定名为“医用基础化学”,目的是为医学后继课打下必要的基础。

0—2 化学与医学的关系

医学是研究人体的生理现象和病理现象以达到预防疾病、治疗疾病、从而保障人民身体健康、延长寿命的科学。人体的一切生理现象和病理现象都以体内物质的代谢作用为基础,而体内的代谢作用又以物质的物理性质、化学性质作为基础。只有先理解了物质的物理性质、化学性质,然后对较复杂的生物学性质才有所理解和阐明。所以,为了解释生理上和病理上的种种现象,就必须有适当的物理学和化学基础。例如,人体需要食物来组成他的体质,需要食物来供给他的能量,需要神经体液来统一体内各部分的功能,需要酶与维生素来促进体内的各种化学变化。食物、激素、酶、维生素等都是化学物质,它们在人体内经历着一系列物理变化和化学变化;只有当这些变化能顺利进行时,体内的代谢过程才能正常进行、才能保证人体的生命活动和人体的健康。不论是内在的和外在的原因使人体内部各种物质的化学变化不能正常进行时,体内的代谢作用就必然发生反常现象,这就产生了疾病。如果我们对于食物、酶等物质的性质不了解,想要了解代谢过程或生理变化和病理变化的实质,显然是不可能的。

为了防治疾病,大多数情况下需要使用药品,药品也是化学物质。当然只有对这些物质的性质及它们对于人体可能发生的变化与作用有了足够的认识,才能了解它们的药理作用而正确地选择药物,以达到治愈疾病的目的。

又如,在诊断疾病的时候,常常需要进行尿、血、胃液等体液的化验工作,公共卫生方面有关饮水分析、食物检验、气体分析、粉尘分析等,处处都牵涉到化学上的原理与实验、操作与方法。

所以,化学正如生物学、物理学一样,是现代医学中的基础科学。它是为生化、生理、药理、病理等医学基础课服务的。

0—3 学习化学的方法

学习化学和学习其他功课一样,要求正确地理解并牢固掌握基本理论基本知识和基本技能,并达到灵活运用程度。为着达到此目的,必须用心听课,记好简单明了的笔记(没有记笔记习惯的同学,要开始练习记笔记)。课后及时复习巩固,及时找辅导老师解决没有搞懂的问题,及时完成指定的作业。我们不提倡死记硬背,但有些内容必须记、必须背;如果在学习过程中做到透彻理解,则自然而然地会记住一些重要内容。

化学是实验很多的课程;实验可以巩固课堂理论、训练思维能力、训练科学工作方法,练习基本操作。为着达到实验课的目的,在做实验之前必须预习,做到在进实验室之前已经心中有数,对实验准备工作(洗涤或装置仪器等)能迅速完成;实验开始后,要正确操作、细心观察,并写出有条理的记录。严格遵守实验规则,以严肃的态度、严密的工作方法,独立地完成实验工作。而最根本的要求是明确学习目的“为祖国四个现代化而学”。并以此为动力,精益求精,不断前进。

编写:刘友斌

校对:刘友斌,苏莲贞

第一章 原子结构

在中学已学过一些有关原子结构的内容,知道原子(atom)由质子(proton)、中子(neutron)、电子(electron)组成;中子、质子组成原子核(nucleus);电子分层绕核高速运动。原子本身已经很小,半径约为 10^{-8} 厘米(centimeter),原子核更小,半径只 10^{-13} 厘米。并且中学已学过电子分层在核外排布的规律、及电子云、电离能等概念。以上这些规律、概念医用物理学将会作较详的讲解,本章只作扼要的叙述。

1-1 原子发射光谱 波粒二象性

原子在高温时发射很多波长不同的光,经过分光后,得到原子的发射光谱(emission spectrum),它是不连续的线状光谱。不同元素的原子各有其特殊的线状光谱。

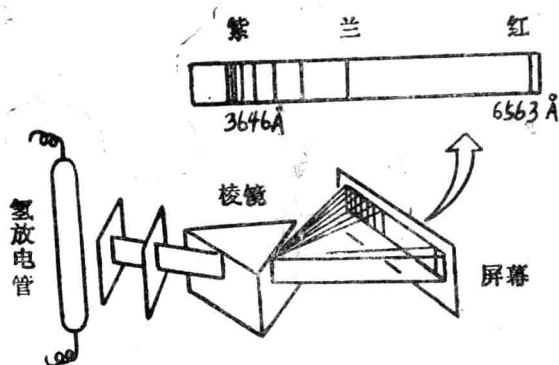


图 1-1 氢原子光谱图

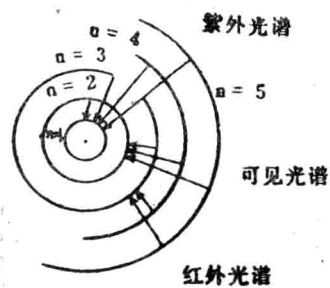


图 1-2 氢原子光谱的产生

波尔认为原子发射光谱是原子内电子在各轨道跃迁的反映。氢接受能量时,电子自内层跳出,随即又有电子跳到内层补充。原子中各层电子能量不同,内层轨道能量 E_1 小于外层轨道能量 E_2 。由类氢原子推导(见医用物理学) E_1 、 E_2 的能量分别为:

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \times \frac{1}{n_1^2}$$

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \times \frac{1}{n_2^2}$$

e , 电子电荷, 4.80×10^{-10} 静电单位

m , 电子质量, 9.11×10^{-28} 克

h , 普朗克常数, 6.62×10^{-27} 尔格·秒

n_1, n_2 , 指电子层次

电子自外层跳到内层时,多余的能量即以光波的形式放出来。光的频率 ν (nu)与能量差成正比:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

由此式算出的波长（或频率）与实测氢光谱各条光谱线的波长（或频率）惊人地一致，说明波尔学说在类氢原子上的应用是非常适当的。

电子是一种微观粒子。微观粒子在运动中既表现粒子的性质，有质量 m 和速度 v ，也表现为波动性，有波长（ λ 、 λ ）和频率。粒子性与波动性的矛盾现在因普朗克常数的引用，已可用下式统一起来。

$$mv = h/\lambda$$

电子的波粒二象性，并不是一种特殊现象，实际上波粒二象性是所有微观粒子（光子、中子、电子等）的共同本质。因此，描述微观粒子的运动状态就不能用经典力学定律或光学定律，而要用专门讨论微观粒子运动的量子力学（Quantum mechanics）。

根据电子运动的波粒二象性，1926年薛定谔（Schrödinger）给原子核外电子运动建立了著名的薛定谔“波动方程式”（wave equation），并创立了量子力学这门新兴的物理学。这个方程的推导与求解，涉及较深的数学，在这里只定性地应用这个方程式已求出的结论。薛定谔方程式的解是一个包含空间坐标 x 、 y 、 z 的函数式，它被定名为波函数 Ψ （psi），它是描写原子中核外电子运动状态的数学表示式。 $\Psi(x, y, z)$

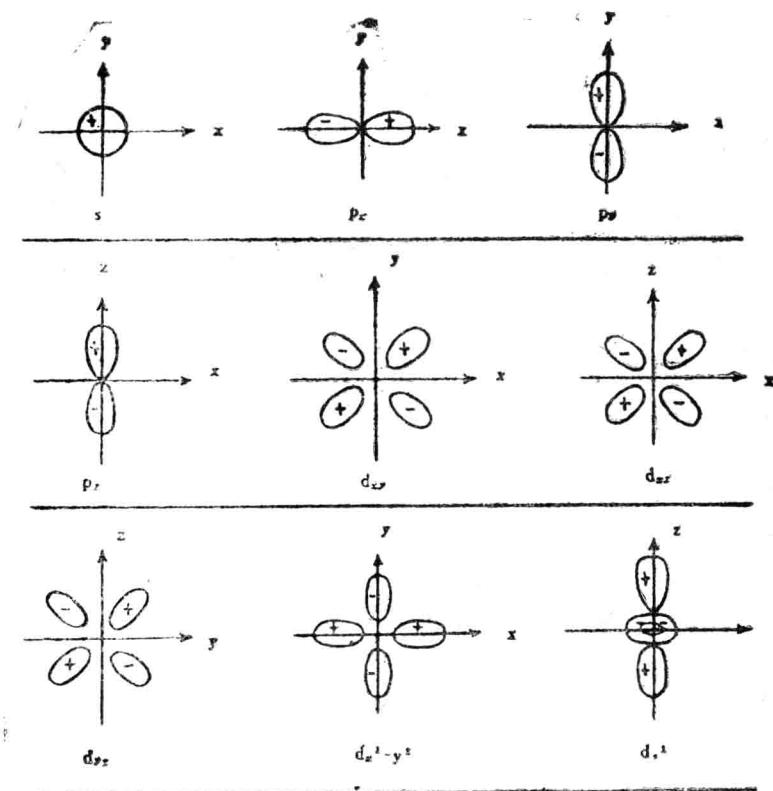


图 1-3 电子云空间图象（加正负号之后可看作原子轨道图）

既然是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数，就可以给 Ψ 绘出在三维空间的图形，有如前图所示。图中有的部分标明正号，有的部分标明负号，它表明在该区域的波函数是正值还是负值。我们将会看到这种正负号对原子轨道重叠形成化学键时有重要意义。

波函数 Ψ 是描写核外电子运动状态的数学函数式，到目前还很难给出明确、直观的物理意义，但波函数的平方 Ψ^2 却可给出明确的物理含义。它代表在原子核外空间某处找到电子的几率，我们把这个几率叫做电子云。

电子云的空间图象与原子轨道的图象基本相似，但它们之间的区别有两点：1. 电子云的分布要比原子轨道子分布“瘦”一些；2. 原子轨道有部分为正号，另一部分为负号，但电子云却没有正负号。

1-2 原子轨道

电子分层绕核运动，由内向外依次称为K、L、M、N、O……层，或称1、2、3、4、5……层；这些数字称为主量子数。

凡多于2个电子的电子层，又分为几个组（亚层），依次称为s、p、d、f、组；它们的形状和位置为：

s电子云 球形，球心在正交 x 、 y 、 z 三轴的原点。所以只有一个位置。

p电子云 哑铃形，哑铃柄中点在原点，沿 x 、 y 、 z 三轴分布。所以，p电子云有三个位置： p_x 、 p_y 、 p_z 。

d电子云 一个电子的电子云呈四颗橄榄形，四颗橄榄的中心在原点。共有五个位置。 d_{xy} 在 x 、 y 轴的平面上； d_{xz} 在 x 、 z 轴的平面上； d_{yz} 在 y 、 z 轴的平面上； $d_{x^2-y^2}$ 沿 x 、 y 轴， d_{z^2} 沿着 z 轴，但在 xy 平面绕原点有一个圆环。图都见前页。

f电子因不参与化学变化，关系不大，故从略。

1-3 量子数的概念

原子轨道（ Ψ ）和电子云（ Ψ^2 ）既然在空间都有确定的图形，在量子力学里常用三个参数（ n, l, m ）来描述原子轨道和电子云的层次、形状和伸展方向，这三个参数叫量子数。换句话说，原子轨道和电子云在空间的图象要由一套（三个）量子数来决定，正如一个点在空间的位置要由 x 、 y 、 z 三个坐标来决定一样。

1. 主量子数（Principal quantum number） n 指电子所在层次，1、2、3、4……，或用符号K、L、M、N、O代表相应层次。

2. 角量子数（Secondary quantum number）指电子亚层（或组），符号 l ， l 的最大值为 $n-1$ 。即0、1、2……到 $n-1$ 等，相应于s、p、d、f……。

3. 磁量子数（magnetic quantum number），指电子云在空间的位置， m 的数值为 $+l, \dots, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \dots, -l$ 。

4. 此外还有自旋量子数（spin quantum number）， m_s ，指电子自旋的方向，因为自旋只有正反两个方向，所以只有 $+\frac{1}{2}$ 与 $-\frac{1}{2}$ 两个数值。

概括起来，各层轨道数及最多电子数可见下表

主量子数 n层	角量子数 (组)	组或亚 层符号	磁 量 子 数 m, 原 子 轨 道	各组原子 轨道数	各层原子 轨道数	各层电子 总数
1 (K)	0	1s	0	1	2	2
2 (L)	0	2s	0	1	4	8
	1	2p	-1, 0, +1	3		
3 (M)	0	3s	0	1	9	18
	1	3p	-1, 0, +1,	3		
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5		
4 (N)	0	4s	0	1	16	32
	1	4p	-1, 0, +1	3		
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5		
	3	4f	$\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$	7		

1-4 核外电子的排布及排布规律

电子在各原子中的排布是研究各原子的光谱而确定的, 后来根据量子力学从理论上才加以说明。根据既有的事实, 发现电子在原子核外的排布有下列几条规律:

1. 能量最低原理(Lowest energy Principle)

电子总是先占据能量最低的轨道。各层能量由小到大依次为 $K < L < M < N < O \cdots$ 。各组(亚层)的能量由小到大依次为 $s < p < d < f$ 。但各层、组之间有能量交错的情况; 即各层、组并没有严格分开, 4s与4p之间插有3d轨道。6s与6p之间插有4f与5d轨道等。如图4, 由下向上能量依次增加。

2. 保里(Pauli)原理, 或称不相容原理(Exclusion principle)。原子中没有四个量子数完全相同的电子, 即没有层次、形状、位置、自旋方向完全相同的电子。

3. 洪特规则(Hund's rule)在同一组各轨道上的电子能级相同, 故称为等价轨道。电子在成对前都尽可能各占不同的等价轨道。等价轨道在半充满、全充满或全空时, 原子比较稳定。例如, p电子有互相垂直的三个轨道, 3p的三个轨道为等价轨道, 所以,

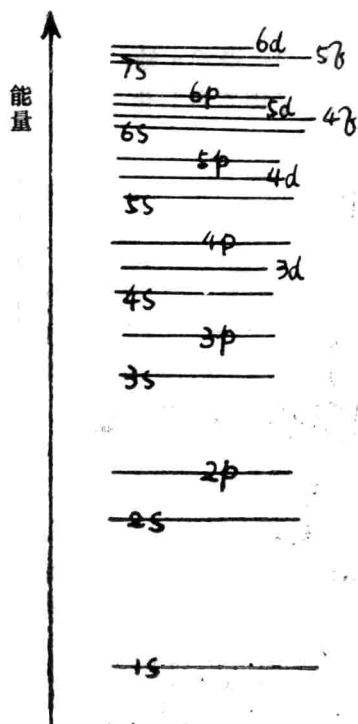


图1-4 能级交错图

原 子 的 电 子 层 结 构

周 期	原子 序数	元素 符号	元素 名称	电 子 层																	
				K		L		M			N				O				P		Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	1	H	氢	1																	
	2	He	氦	2																	
2	3	Li	锂	2	1																
	4	Be	铍	2	2																
	5	B	硼	2	2	1															
	6	C	碳	2	2	2															
	7	N	氮	2	2	3															
	8	O	氧	2	2	4															
	9	F	氟	2	2	5															
	10	Ne	氖	2	2	6															
3	11	Na	钠	2	2	6	1														
	12	Mg	镁	2	2	6	2														
	13	Al	铝	2	2	6	2	1													
	14	Si	硅	2	2	6	2	2													
	15	P	磷	2	2	6	2	3													
	16	S	硫	2	2	6	2	4													
	17	Cl	氯	2	2	6	2	5													
	18	Ar	氩	2	2	6	2	6													
4	19	K	钾	2	2	6	2	6	1												
	20	Ca	钙	2	2	6	2	6	2												
	21	Sc	钪	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	钛	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	钒	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	铬	2	2	6	2	6	5	1											
	25	Mn	锰	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	铁	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	钴	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	镍	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	铜	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	锌	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	镓	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	锗	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	砷	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	硒	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	溴	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	氪	2	2	6	2	6	10	2	6										

周 期	原子 序数	元素 符号	元素 名称	电 子 层																	
				K		L		M			N				O				P		Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
5	37	Rb	铷	2	2	6	2	6	10	2	6				1						
	38	Sr	锶	2	2	6	2	6	10	2	6				2						
	39	Y	钇	2	2	6	2	6	10	2	6	1			2						
	40	Zr	锆	2	2	6	2	6	10	2	6	2			2						
	41	Nb	铌	2	2	6	2	6	10	2	6	4			1						
	42	Mo	钼	2	2	6	2	6	10	2	6	5			1						
	43	Tc	锝	2	2	6	2	6	10	2	6	5			2						
	44	Ru	钌	2	2	6	2	6	10	2	6	7			1						
	45	Rh	铑	2	2	6	2	6	10	2	6	8			1						
	46	Pd	钯	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
	47	Ag	银	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1						
	48	Cd	镉	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2						
	49	In	铟	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	1					
	50	Sn	锡	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	2					
	51	Sb	锑	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	3					
	52	Te	碲	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	4					
	53	I	碘	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	5					
	54	Xe	氙	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6					
6	55	Cs	铯	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6		1			
	56	Ba	钡	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6		2			
	57	La	镧	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6	1	2			
	58	Ce	铈	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2		2	6		2			
	59	Pr	镨	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3		2	6		2			
	60	Nd	钕	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4		2	6		2			
	61	Pm	钷	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5		2	6		2			
	62	Sm	钐	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6		2	6		2			
	63	Eu	铕	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7		2	6		2			
	64	Gd	钆	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7		2	6	1	2			
	65	Tb	铽	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9		2	6		2			
	66	Dy	镝	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10		2	6		2			
	67	Ho	钬	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10		2	6	1	2			
	68	Er	铒	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12		2	6		2			
	69	Tm	铥	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13		2	6		2			
	70	Yb	镱	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6		2			
	71	Lu	镥	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	1	2			
	72	Hf	铪	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	2	2			
	73	Ta	钽	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	3	2			
	74	W	钨	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	4	2			
	75	Re	铼	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	5	2			

周期	原子序数	元素符号	元素名称	电子层												
				K	L	M	N	O	P	Q						
				1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s						
	76	Os	锇	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2							
	77	Ir	铱	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2							
	78	Pt	铂	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1							
	79	Au	金	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1							
	80	Hg	汞	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2							
	81	Tl	铊	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1							
	82	Pb	铅	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2							
	83	Bi	铋	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3							
	84	Po	钋	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4							
	85	At	砹	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5							
	86	Rn	氡	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6							
7	87	Fr	钫	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1						
	88	Ra	镭	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2						
	89	Ac	锕	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2						
	90	Th	钍	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2						
	91	Pa	镤	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2						
	92	U	铀	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2						
	93	Np	镎	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2						
	94	Pu	钚	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2						
	95	Am	镅	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2						
	96	Cm	锔	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2						
	97	Bk	锫	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6	2						
	98	Cf	锎	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2						
	99	Es	锿	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2						
	100	Fm	镭	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2						
	101	Md	镈	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2						
	102	No	锘	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2						
	103	Lr	铹	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2						
	104			2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2						
	105			2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 3	2						

注：表中单框内的元素是过渡元素；双框内的元素是镧系或锕系元素

每个轨道上一个电子、三个轨道共 3 个电子是一种稳定的状态；每个轨道各 2 个电子，三个轨道共 6 个电子也是比较稳定的情况。

1-5 原子结构和元素性质

结构决定性质。元素性质可以从原子结构中找到说明。

1. 原子半径 一般指单价共价半径或金属半径。核电荷的增加，倾向于使原子半径变小；但核电荷增加时，外层电子数也增加，外层电子的增加也增强了电子间互相排

斥的力,使原子半径倾向于增大,在这种矛盾的情况下,外层电子没有达到饱和(8个电子)之前,核对电子的吸引是占主导地位的因素,因而在周期表中自左向右,原子半径逐渐缩小。这种情况以第二、三周期最为明显。

长周期前段,电子是增加到内层的d轨道上,d轨道电子虽然受到内层s、p电子的屏蔽作用,受核的吸引不及短周期那样明显,但半径仍然是缓慢缩小的。当d电子充满到10个后,d电子的屏蔽作用,使外层电子受核的吸引力减小原子半径骤然增大。长周期后段又是核电荷对电子的吸引占主导地位,使原子半径逐渐减小。

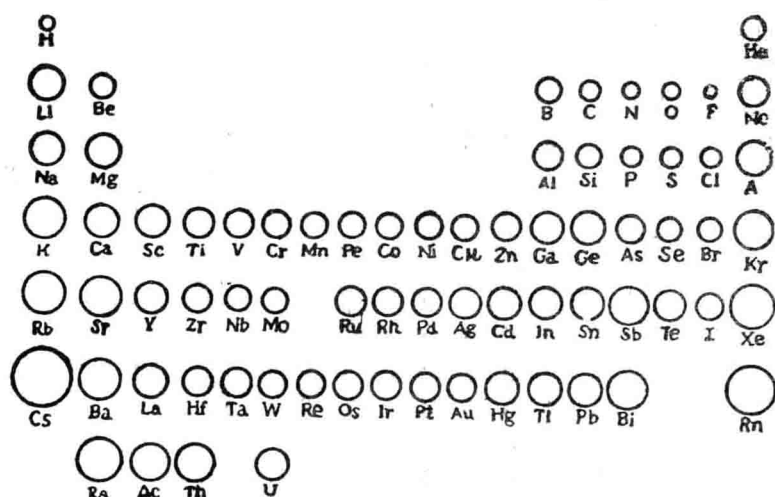


图1-5 原子半径图

同一主族,因电子层数增加,所以半径依次加大。

元素的原子半径是决定元素性质重要因素之一。元素的原子半径如果差别小,则它们的电离能、电子亲合能、电负性、金属性与非金属性将会互相接近。

2. 电离能与电子亲合能 使气态原子在基态时失去一个电子所需要的能称为电离能(ionization energy)。以每摩尔千卡为单位(kcal/mol),有些书以电子伏特(electron volt)或焦尔(joule)为单位,它们的关系为, $1\text{ eV} = 23.06\text{ 千卡/摩尔}$ 。 $1\text{ 千卡/摩尔} = 4.184\text{ 千焦/摩尔}$, 电离能越大失去电子越困难。

电子亲合能(electron affinity)为气态原子获得一个电子时所放出的能。电子亲合能越大表示原子越容易获得电子。

3. 元素的电负性 (Electron-negativity) 为了全面估计得、失电子的难易,采用了电负性的概念。越难失去电子与越容易得到电子其实是一回事,故取电离能与电子亲合能之和,而以锂的电离能与电子亲合能之和作为1,其他元素与锂比较可得到各元素电负性的数值。

	H	Li	F	Na	Cl
电 离 能	244	124	400	118	299
电子亲合能	16.4	0	98.5	0	92.5
总 和	260.4	124	498.5	118	391.5
电 负 性	2.1	1	4.0	0.9	3.0

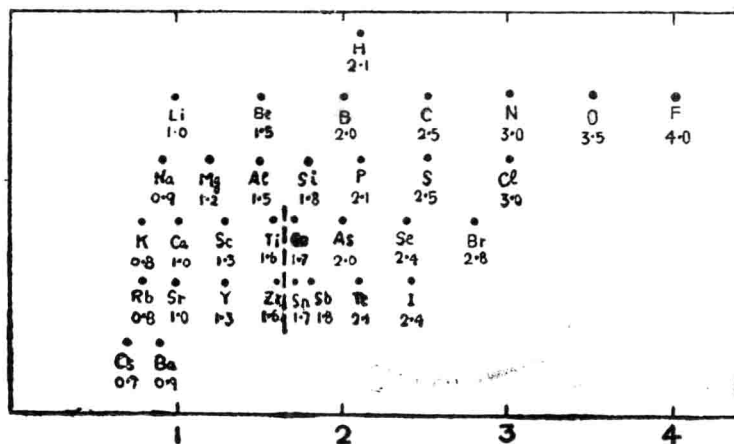


图5 电 负 性 表

由于原子半径有周期性的变化，元素电负性也有周期性变化。同一周期元素电负性逐渐变大，同一主族元素的电负性逐渐变小。所以，周期表中右上角元素的电负性最大，例如：N、O、F、Cl。左下角元素的电负性最小，例如碱金属与碱土金属等。

一般规律，电负性小于2的元素为金属，大于2的元素为非金属。。

所以在周期表中，右上角的元素原子半径小，电负性大，易得电子，单质的氧化性强，非金属性强。左下角的元素原子半径大，电负性小，易失电子，单质的还原性强，金属性强。

习 题

1. 解释下列名词：

Atomic nucleus

Lowest energy principle

Quantum number

exclusion principle

Hund's rule

Atomic radius

Ionization energy

Electron affinity

Electro-negativity

2. 钠原子光谱中波长为 5890 Å 的黄色光线光子的能量为多少尔格? (1.13×10^{-12})

3. 在氢原子光谱中，谱线波长为 410.29nm，问电子是从哪一个能级跳到哪一个能级? (提示：波长为410.29nm是可见光) ($n_2 = 6$)。

4. 元素的哪些性质是随原子的电子层结构发生周期性变化的? 这些变化的内在原因是什么?

5. 某元素的价电子构型是 $3s^2 3p^4$ ，问这个元素在哪个周期? 哪个族? 说明理由。

编写：刘友斌

校对：刘友斌，苏莲贞

第二章 分子结构

分子结构指两方面内容：一方面是原子结合成分子后，分子的形状，即分子空间构型问题。另一方面是分子中各原子互相结合的作用力，即化学键的问题。以下依次讲离子键共价键和金属键，以及成键生成分子后分子的形状。

2—1 离子键

电负性相差较大的原子互相化合有电子的得失，原子得到电子或失去电子后，形成比较稳定的电子层结构，而成为带负电荷或带正电荷的离子(Ion)。离子的电子层结构一般是稳定的惰性气体的电子层结构(惰性气体学说或八隅体规律Octet rule)，但也有18电子型离子(Cu^+ , Ag^+)， $18+2$ 电子型离子(Sn^{2+} , Pb^{2+})，及不规则的电子型的离子(Fe^{2+} , Cr^{3+} 等)。后者的电子层结构比较不稳定，易得失电子产生氧化还原反应。

离子半径 (Ionic radii) 当原子失去电子而成阳离子时，因失去了电子，阳离子半径肯定比中性原子小，而阴离子增加了电子，所以阴离子半径肯定比它的原子大。兹列几种离子原子的半径数据如下(单位： 10^{-8}cm)：

Li 1.23;	Li^+ 0.78;	Ca 1.74	Ca^{++} 0.99;	O 0.66	O^- 1.40	F 0.64	F^- 1.36
Na 1.54	Na^+ 0.98	Sr 1.91	Sr^{++} 1.13	S 1.04	S^- 1.84	Cl 0.99	Cl^- 1.81
K 2.03	K^+ 1.33	Ba 1.98	Ba^{++} 1.35	Se 1.17	Se^- 1.98	Br 1.14	Br^- 1.95
	Cs^+ 1.69						

离子半径是把离子晶体中正负离子的核间距离当作两种离子半径之和。

正、负离子以静电吸引力互相吸引而形成的键叫离子键(Ionic bond)。离子为球形，离子键无方向性，各个方向上是均匀的，从任何方向靠近，吸引力都是一样大小。

离子键无饱和性。在离子周围空间尚能容纳异性离子的条件下，可以不限定数目地吸引异性离子。实际上，空间是有限度的，在一个离子周围只能最紧密地排列一定数目(2、4、6、8个)的异性离子。一个离子周围排列异性离子的数目由正、负离子的相对半径决定。例如 Cl^- 与 S^{2-} 半径相差不远，在大小不同的 Cs^+ (1.69)、 Na^+ (0.98)、 Zn^{++} (0.74)的周围 Cl^- 与 S^{2-} 排列的数目分别为8、6、4。Pauling提出的规律为：

正负离子半径比(r^+/r^-)	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1
正离子周围的负离子数	4	6	8
例如	ZnS	NaCl	CsCl

这个规律称为半径比例规律(radius ratio rule)下面为NaCl晶体结构图：图2-1。