

食品基础化学

无锡轻工业学院成人教育学院

一九九三年六月

前 言

本讲义是为我院食品大类专业的函授大专班编写的。讲义包括了无机化学和分析化学二门课程的主要内容,以物质结构理论及四大化学平衡为主线,以四大平衡理论在化学分析各种方法中的具体应用为重点。内容的安排上注意到结构理论和化学平衡理论的完整性,但不面面俱到,尽可能和食品、发酵、粮油、轻工、化工类各专业对函授专科化学知识的要求相结合,对酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、比色分析法作了较详细的讨论,为学习后继课程打下必要的化学基础,此外,本讲义还专门设章讨论了食品中常见元素及其重要化合物的性质、鉴定及它们在食品中的作用。

本讲义第一稿由徐维先(第七章)、顾学诚(第一章、第二章)、汪纪三(第四章、第十章)和张墨英(第三章、第五章、第六章、第八章)编写,由顾学诚审阅各章。1985年8月完成了第一稿。第一稿在四川、武汉、合肥等三个函授点经过两年三期的使用。这次由张墨英对第一稿各章进行了认真的修改、补充,并在每一章后面编写了一定数量的自我检查题,各章的习题量,也有所增加,以能更适合函授学生自学使用,并由倪静安修改了第三章,编写了第九章,成了现在的第二稿。

本讲义适用于有关高等院校食品、发酵、粮油、轻工、化工类专业函授专科一年级使用。面授时数大约为30~40学时。

由于水平有限,错误不妥之处,在所难免,敬希使用本讲义的师生批评指正。

无锡轻工业学院 培训部

一九八七年一月

第二次修改前言

《食品基础化学》的第一次修改稿问世已经五年，经过了十期学员的使用后，这次在排版前由张墨英又进行了第二次全面的修改，供大食品类各专业使用。其他同志因另有任务未能参加此次修改工作。教材后面附有相配套的《食品基础化学实验》。

由于作者学识水平有限，文内错误不妥之处一定不少，恳望使用本教材的师生不吝指正。

编者

一九九二年十月

食品基础化学目录

第一章 原子结构与周期系	(1)
§1—1 氢原子结构与玻尔理论	(1)
一、氢原子光谱	(1)
二、玻尔理论	(1)
§1—2 原子轨道与电子云	(2)
一、微观粒子的波粒二象性	(2)
二、波函数和原子轨道	(4)
三、几率密度和电子云	(6)
§1—3 核外电子的排布和元素周期系	(7)
一、核外电子排布原理	(7)
二、多电子原子轨道的能级	(7)
三、原子核外电子排布和元素周期系	(8)
§1—4 元素性质与原子结构的关系	(11)
一、元素的金属性和非金属性	(11)
二、原子半径	(11)
三、电离能和电子亲合能	(12)
四、电负性	(14)
本章小结	(14)
自我检查题	(15)
习 题	(16)
第二章 分子结构	(19)
§2—1 化学键	(19)
一、离子键	(19)
二、离子晶体	(20)
三、共价键	(21)
四、杂化轨道理论	(24)
§2—2 分子间力和氢键	(26)
一、极性分子和非极性分子	(27)
二、分子间力	(27)
三、氢键	(28)
本章小结	(30)
自我检查题	(30)
习 题	(31)

第三章 化学热力学基础与化学平衡	(34)
§3—1 基本概念及术语	(34)
一、体系和环境	(34)
二、状态和状态函数	(35)
三、功和热 (q 和 w)	(35)
四、内能 (u)	(37)
§3—2 焓和焓变	(37)
一、能量守恒与转化	(37)
二、焓和焓变	(38)
三、盖斯定律	(39)
§3—3 生成焓和燃烧焓	(41)
一、标准生成焓 (ΔH_f°)	(41)
二、标准燃烧焓 (ΔH_c°)	(42)
§3—4 化学反应的自发性	(44)
一、化学反应的自发性	(44)
二、熵和熵变	(45)
三、自由焓和自发过程	(46)
四、标准焓和标准生成自由焓	(48)
§3—5 化学平衡	(50)
一、化学平衡的特征	(50)
二、平衡常数的表示法— K_c 和 K_p	(50)
三、自由焓与平衡常数的关系	(52)
四、有关化学平衡的计算	(55)
五、化学平衡的移动	(56)
本章小结	(58)
自我检查题	(59)
习 题	(62)
第四章 酸、碱、盐与酸碱滴定法	(65)
§4—1 弱酸、弱碱溶液的电离	(65)
一、酸、碱、盐导电能力的强弱	(65)
二、一元弱酸、弱碱的电离平衡	(65)
三、电离度、稀释定律	(66)
四、多元弱酸的电离平衡	(68)
§4—2 同离子效应和缓冲溶液	(70)
一、同离子效应	(70)
二、缓冲溶液	(70)
§4—3 盐类的水解	(73)
一、盐溶液的 PH 值和水解常数	(73)

二、多元酸盐的水解	(76)
§4—4 滴定分析	(77)
一、滴定分析过程与有关名词	(77)
二、滴定分析法的分类	(77)
三、对滴定分析反应的要求	(78)
四、标准溶液浓度的表示方法	(78)
五、滴定分析计算	(78)
§4—5 酸碱滴定	(81)
一、酸碱滴定法	(81)
二、指示剂的变色及变色范围	(82)
三、几种类型的滴定	(83)
§4—6 中和法中标准溶液的配制及酸、碱基准物质	(89)
一、标准溶液浓度的表示法	(89)
二、标准溶液的配制及酸、碱基准物质	(89)
§4—7 应用示例(果蔬及某些食品中总酸的测定)	(90)
一、原理	(90)
二、试剂	(91)
三、测定步骤	(91)
四、关于总酸度的测定	(91)
§4—8 误差和有效数字及计算规则	(92)
一、定量分析中的误差	(92)
二、有效数字及计算规则	(96)
本章小结	(98)
自我检查题	(98)
习题	(100)
第五章 沉淀反应与沉淀滴定法	(103)
§5—1 溶度积、溶度积规则	(103)
一、溶积度	(103)
二、溶度积和溶解度的相互换算	(104)
三、溶度积规则	(105)
§5—2 沉淀的生成和溶解	(106)
一、沉淀的生成	(106)
二、沉淀的溶解	(108)
三、分步沉淀	(110)
§5—3 沉淀滴定法	(111)
一、沉淀滴定法对沉淀反应的要求	(111)

二、终点的确定	(112)
§5—4 应用示例	(113)
本章小结	(113)
自我检查题	(114)
习 题	(116)
第六章 电化学与氧化还原法	(118)
§6—1 氧化还原反应	(118)
一、氧化和还原	(118)
二、氧化数	(118)
三、氧化还原方程式的配平	(119)
§6—2 原电池的电极电位	(120)
一、原电池	(120)
二、电极电位	(122)
三、影响电极电位的因素	(124)
四、电极电位的应用	(126)
§6—3 元素电位图及其应用	(129)
一、元素电位图	(129)
二、元素电位图应用	(130)
§6—4 氧化还原滴定法	(132)
一、概述	(132)
二、条件电极电位	(132)
三、终点的确定 (氧化还原滴定中的指示剂)	(133)
四、碘量法	(135)
五、高锰酸钾法	(139)
本章小结	(140)
自我检查题	(141)
习 题	(143)
第七章 配位化合物与配位滴定法	(146)
§7—1 配位化合物的概念	(146)
一、配位化合物	(146)
二、配位化合物的组成	(147)
三、配位化合物的命名	(148)
§7—2 配位化合物的化学键理论及其在溶液中的状况	(149)
一、配位化合物的化学键理论和空间构型	(149)
二、配位化合物在溶液中的状况	(153)

§7—3	配位滴定法概述	(157)
§7—4	羧酸配位剂	(158)
一、	乙二胺四乙酸的性质	(159)
二、	配合物的表观稳定常数	(161)
§7—5	配位滴定曲线及PH值的选择	(162)
一、	滴定曲线	(162)
二、	PH的选择、林邦曲线	(164)
§7—6	配位滴定指示剂及指示剂的选择	(166)
一、	配位滴定的指示剂	(166)
二、	指示剂的选择	(167)
§7—7	配位滴定的方法和影响因素及其减免	(168)
一、	配位滴定的方法	(168)
二、	影响配位滴定的因素及其减免方法	(169)
§7—8	应用示例	(171)
	本章小结	(172)
	自我检查题	(173)
	习 题	(173)
第八章	比色分析	(176)
§8—1	比色分析概述	(176)
§8—2	比色分析的理论基础	(177)
一、	光	(177)
二、	光的选择吸收	(177)
三、	朗伯—比尔定律	(178)
四、	单色光的选择	(180)
§8—3	比色分析的测定方法	(180)
一、	目视比色法	(180)
二、	光电比色法	(181)
三、	分光光度法	(182)
§8—4	显色反应、显色剂及影响显色反应的因素	(183)
一、	显色反应	(183)
二、	显色剂	(183)
三、	影响显色反应的因素	(184)
§8—5	比色分析中的误差	(185)
一、	有色溶液不遵守朗伯—比尔定律所引起的误差	(185)
二、	主观误差	(185)
三、	仪器误差	(186)
§8—6	应用示例	(186)
	本章小结	(188)

自我检查题	(188)
习 题	(189)
第九章 胶体化学概论	(191)
§9—1 概述	(191)
§9—2 表面现象和乳状液	(192)
一、表面现象及吸附	(192)
二、表面活性物质及其分类	(194)
三、乳状液及其类型	(195)
四、乳化剂的种类	(196)
§9—3 溶 胶	(197)
一、溶胶的光学性质	(197)
二、溶胶的动力性质	(199)
三、溶胶的电学性质	(200)
四、溶胶的双电层结构	(201)
五、溶胶的聚沉	(204)
本章小结	(206)
自我检查题	(207)
习 题	(207)
第十章 食品工业常见元素及其化合物	(208)
§10—1 S区元素	(208)
一、钠、钾及其化合物	(208)
二、钙、镁及其化合物	(210)
§10—2 d区元素	(211)
一、铬、钼及其化合物	(212)
二、锰、铁、钴及其化合物	(214)
§10—3 dS区元素	(217)
一、铜、锌及其化合物	(217)
§10—4 P区元素	(219)
一、氢、氧、硫、碳及其化合物	(220)
二、氮、磷及其化合物	(225)
三、卤素	(228)
§10—5 有害元素及其化合物	(230)
附录1 元素周期表	(239)
附录2 热力学数据表	(241)
附录3 一些弱电解质的电离常数	(245)
附录4 难溶化合物的溶度积常数	(246)
附录5 标准电极电位	(248)

附录6	一些配离子的稳定常数.....	(251)
附录7	离子鉴定.....	(251)
附录8	习题参考答案.....	(261)

食品基础化学实验目录

食品基础化学实验的目的和学习方法	(265)
实验室工作规则	(266)
实验室工作中的安全操作	(266)
实验室中意外事故的处理	(267)
食品基础化学实验的基本操作	(267)
一、酒精灯、酒精喷灯的使用法	(267)
二、常用玻璃仪器的洗涤和干燥	(268)
三、加热方法	(270)
四、试剂的取用法	(270)
五、沉淀的生成、分离和洗涤	(272)
六、量筒的使用法	(275)
七、台秤的使用法	(275)
八、试纸的使用法	(276)
九、分析天平	(277)
十、滴定分析仪器和基本操作	(282)
十一、重量分析基本操作	(287)
食品基础化学实验内容	
实验一 基本操作与玻璃工	(292)
实验二 硫酸铜的提纯	(294)
实验三 滴定分析基本操作练习	(296)
实验四 分析天平称量练习	(298)
实验五(上) 酸碱标准溶液的配制和比较	(301)
实验五(下) 醋酸溶液浓度的测定(酸碱滴定法)	(303)
实验六 硫酸铜中铜含量的测定(碘量法)	(305)
实验七 水的总硬度的测定(配位滴定法)	(308)
实验八 磺基水杨酸比色法测定铁的含量(分光光度法)	(311)
实验九 醋酸含量的滴定(pH电位滴定法)	(316)
实验十 蘑菇罐头中溶锡量的测定	(319)
实验十一 食品酸碱度测定	(321)
电视录像	
一、无机化学实验操作	
二、分析天平基本操作及常见错误	
三、滴定分析基本操作	
四、比色分析基本操作	

第一章 原子结构与周期素

学习要求

- 1、从氢原子光谱了解能级概念
- 2、理解核外电子运动的特殊性，懂得四个量子数的意义，并能用以说明电子在原子中所处的状态，熟悉S、P原子轨道和电子云的形状及方向性。
- 3、掌握能量最低原理，保里原理和洪特规则，理解屏蔽效应，懂得近似能级图的意义；能够熟练地写出常见元素原子的核外电子排布；了解各类元素的电子层结构特征。
- 4、了解原子半径、电子亲合能，电负性等与元素性质的关系。

§1—1 氢原子结构和玻尔理论

一、氢原子光谱

当不同频率的光通过三棱镜时，有不同的折射率，因此，当太阳光或白炽光通过三棱镜后，就可以得到按红、橙、黄、绿、青、兰、紫不同波长次序连续分布的光谱，这种光谱称为连续光谱。一般白炽的固体、液体，高压下的气体等都能发出连续光谱。

化学元素在高温火焰、电火花或电弧作用下，气态原子能发光，也可得到各种光谱，但所得到的光谱是线状的，所以称线状光谱。它又是不连续的，所以也称不连续光谱。因是由原子内部射出来的，也称原子光谱。每种元素的原子都具有它自己的特征光谱。所以运用这一点，可以进行元素的原子光谱分析，原子光谱中氢原子光谱是最简单的，它在可见光区有几条比较明显的谱线，通常用H α 、H β 、H γ 、H δ 、H ϵ 来表示。

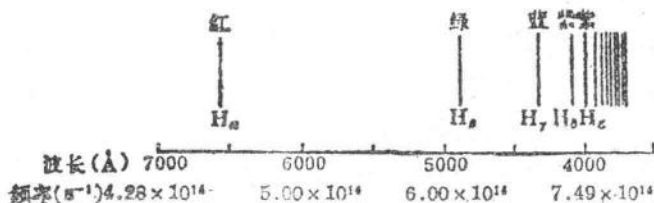


图1-1 氢原子的可见光谱

原子光谱除了具有线状光谱的特征外，各谱线的频率还有一定的规律性，巴尔麦找出了氢原子光谱在可见光区各谱线的频率服从下式数学关系式：

$$\nu' = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

3.29 × 10¹⁵周/秒为里德堡常数。

n 为大于2的正整数。除上述谱线外，在氢原子光谱的紫外线区、红外线区和远红外线区也发现了一系列谱线，可以用下面公式说明各线的频率的关系。

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 1, 2, 3, \dots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3$$

这个经验公式是由巴尔麦（瑞士物理学家）和里德堡（瑞典物理学家）总结出来的，

其计算值与氢光谱实验较为一致，也适用于其他元素更为复杂的光谱体系，它在一定程度上反映了原子光谱的规律性。

二、玻尔理论

为了解释氢原子光谱的实验事实，玻尔在1913年引用普朗克的量子论，提出了原子结构理论，成功地解释了氢原子光谱。

1、普朗克量子论

普朗克量子论认为，物质吸收或发射能量是不连续的，即量子化的。也就是说，只能以单个的，一定份量的能量方式吸收或发射能量每一份的辐射能就是量子，它所代表的能量 ε 和辐射的频率 ν 有关，频率越大，也就是波长越短，量子的能量越大。由于量子是以光的形式传播的，所以又叫光子（光量子），光子的能量大小与光的频率成正比。

$$\varepsilon = h \nu$$

式中 h 是普朗克常数等于 6.626×10^{-34} 焦·秒

2、玻尔理论

在量子论等学说的基础上，玻尔提出了玻尔原子结构理论的几点假设。

(1) 在原子中电子不能沿着任意轨道绕原子核运动，而只能沿着一定能量的轨道运动，即电子运动的角动量 P 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍。

$$P = mVr = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 m 是电子的质量， V 是电子运动的速度， r 是轨道半径， h 是普朗克常数。

这些轨道称为稳定轨道，电子在稳定轨道上运动时，并不放出能量。

(2) 电子的轨道离核越远，原子所含的能量越大，原子在正常或稳定状态时（称为基态），电子尽可能处在离核最近的轨道上，这时原子的能量最低。当原子从外界获得能量时，电子可以跃迁到离核较远的轨道上，这时，原子和电子处于激发态。

(3) 激发态原子由于具有较高的能量，所以它是不稳定的，原子中的电子可以有不同的能量状态，称为能级。各能级的能量都是确定的。处在激发态的电子可从较高的能级（即离核较远的轨道）跃迁到较低的能级（即离核较近的轨道），这时可放出能量 ΔE

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

E_2 为高能级的能量， E_1 为低能级的能量。

能量以光的形式释放出 $\Delta E = h\nu$ （ h 为普朗克常数， ν 为发射光的频率），所以激发态原子能发光。

基于以上假设，根据经典物理学中的力学定律，玻尔求出氢原子的各种稳定轨道中半径 r 和能量 E 分别为：

$$r = 0.529(n^2/2)\text{\AA} \quad E = -2.18 \times 10^{-18}(Z^2/n^2)J$$

对于氢原子，原子序数 Z 为1，当 $n=1$ 时， $r=0.529\text{\AA}$ （叫做玻尔半径）

$$E = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2} J = -\frac{13.6}{n^2} \text{电子伏特}$$

(1电子伏特 $=1.602\times 10^{-19}\text{J}$)

负号表示在原子核的正电场作用下,电子受核吸引,把电子在离核无穷远处作为位能的零点.这个方程式表示,只允许原子有某些能量,这些能量取决于 n 的数值,原子的最低能级相应于 $n=1$.随 n 增大,能量 E 的绝对值变小,当 $n=\infty$ 时, $E=0$,相应于电子完全脱离原子核电场的引力.

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱,并提出了原子能级等概念,对原子结构理论的发展起着十分重要的作用,但它不能解释多电子原子光谱等现象,说明它还有很大的局限性.这是因为玻尔理论虽然引用了普朗克的量子化概念,但它还是属于旧量子论的范畴,也就是说,只在经典力学的基础上,加入一些人为的量子化条件.如玻尔理论在讨论氢原子中电子运动的轨道和计算轨道半径时,都以经典力学为基础,因此它不能正确反映微观粒子的运动规律,必然被新的量子力学理论所取代.

§1—2 原子轨道与电子云

一、微观粒子的波粒二象性

平时我们眼睛所能看到的物质,都是大量分子或原子的聚集体,这些物体的体积和质量都较大,运动速度和光速相比也要小得多,称为宏观物体.还有另一些组成物质的微粒如光子,电子等等,质量和体积都很小,运动速度接近于光速,称为微观物体.微观物体的运动不遵循经典力学的定律,它们的运动既有波动的性质,又有粒子的性质,即具有波粒二象性.例如光的发射、吸收等现象中,突出地表现为粒子性(光子的能量和动量);而与光的传播有关的现象,如干涉、衍射等,只能用光的波动性(频率和波长)来解释.

人们通过多次的科学实验发现电子和光一样,也具有波粒二象性.当一束高速运动的电子流,通过细小的狭缝,而射到荧光屏时,在屏上也得到一系列具有明暗交替的环纹,同光的衍射一样.它说明电子具有波动性.由于电子具有二象性,它必然符合德布罗依所提出的关系式.如果微粒的动量为 $P=mv$,则与微粒相联系的波长 λ 为:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad \text{或} \quad P = \frac{h}{\lambda}$$

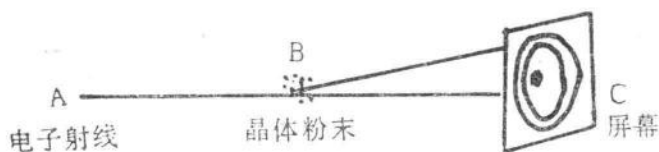


图1-2 电子衍射实验示意图

这式子把动量与波长通过普朗克常数联系起来,式子的左边表示了微粒的性质,右边表示波动的性质.

不但电子,而且中子、质子等其他微粒都具有波动性,因此都有上述关系.

在上述电子的衍射实验中,屏上出现明暗交替的衍射条纹,在屏上我们可以用统计规律来解释电子衍射实验.如果电子流的强度很大,就会在屏上得到衍射环的完整图形.如果我们设想电子流强度很小,小到电子是一个一个发射出去的,这样屏上就会出现一个一个衍射

斑点，显示出电子的微粒性。我们无法预言每个电子在照片上衍射斑点的位置，在开始时这些斑点毫无规则地散布在屏上，但随着时间的延长，斑点数目逐渐增多，分布就显示出规律性，最后的图象与波的衍射情况一样，显示出电子的波动性。所示实验揭示的电子的波动性是许多相互独立的电子在相同的情况下运动的统计结果，因此电子等微粒的波动性就和微粒运动的统计性规律联系在一起。

二、波函数和原子轨道

1、薛定谔 (Schrodinger) 方程

由于微观粒子与宏观物体不同，它具有波粒二象性，因此描述电子等微粒的运动规律，不能用经典的牛顿力学，而要用描述微粒运动的量子力学。

1926年，奥地利物理学家薛定谔，首先提出了描述微观粒子运动状态的数学表示式，建立了著名的微粒运动方程，也称薛定谔方程。薛定谔方程是量子力学的基本方程，它是一个二阶偏微分方程。

在薛定谔方程中，包含着体现微观粒性（如 m 、 E 、 v ）和波动性（如 ϕ ）的两种物理量。所以它能正确反映微粒的运动状态，解薛定谔方程的目的是求状态函数 ϕ 以及与此状态相对应的能量 E 。方程式的每一个合理的解 ϕ ，就代表体系中微粒的一种可能的运动状态。

2、波函数和原子轨道

波函数 ϕ 是量子力学中描述电子运动状态的数学表示式。一定的波函数表示一种电子的运动状态。量子力学常借用经典力学中描述物体运动的“轨道”概念，把波函数 ϕ 叫做原子轨道（或称原子轨道即原子轨道函数的简称），因此，波函数 ϕ 和原子轨道是同义词，但这里所说的轨道不是指确定的轨道，而是指用波函数来描述的一种状态。

3、波函数的四个量子数

必需指出，现在只有对最简单的氢原子的薛定谔方程才能精确求解，在求解过程中，波函数必须具备一些条件，而为了满足这些条件，一些物理量必须是量子化的，只有这样，薛定谔方程的解才有物理意义。因而在求解过程中很自然地得出三个量子数： n 、 l 、 m ，它们必须采取如下的数值关系才有意义。

(1) 主量子数 (n)

主量子数 n 为除零以外的正整数，例如 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ ， $n=1$ ，表示能量最低，离核最近的能级（也称第一电子层）。 $n=2$ ，表示能量次低，离核次近的第二电子层，其余类推。

主量子数 (n)	1	2	3	4	5	6
--------------	---	---	---	---	---	---

电子层		K	L	M	N	O	P
-----	--	---	---	---	---	---	---

(2) 角量子数 (l)

角量子数 l 可为0到 $(n-1)$ 的正整数，例如 $l=0, 1, 2, \dots (n-1)$ 等正整数， l 值受 n 值的限制，不能超过 $(n-1)$ 。例如，当 $n=1$ 时， l 只能为0（一个数值）， $n=2$ 时， l 可以为0，1（两个数值），其余类推。

根据光谱学上的规定 $l=0$ 的轨道叫做S轨道， $l=1$ 的轨道叫做P轨道， $l=2$ 的轨道叫做d轨道， $l=3$ 的轨道叫做f轨道。

(3) 磁量子数 (m)：

磁量子数 m 值可为从 $-l$ 经过 0 到 $+l$ 的整数, 如 $-l, \dots, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, \dots, +l$ 。 m 值受 l 值的限制, 如 $l=0$ 时, m 只能为 0 , $l=1$ 时, m 可为 $-1, 0, +1$, 三个数值, 由于一个角量子数可取不同磁量子数, 所以 S 轨道只有 1 个, P 轨道有 3 个, d 轨道有 5 个, f 轨道有 7 个。

(4) 自旋量子数(m_s):

除了上面三个量子数外, 在量子力学中还引入了确定电子自旋运动的第四个量子数 m_s ,

自旋量子数只有两个数值 $+\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 通常用向上和向下的箭头, “ $\uparrow$ ” “ $\downarrow$ ”表示不同的自旋方向。

4、原子轨道的图形

由于波函数的数学形式很复杂, 很难用适当的图形把 ϕ 随电子离核的距离 r 和空间的角度变化的情况表示出来, 我们常把 ϕ 分成两部分, $\phi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$, $R(r)$ 叫做波函数的径向部分, 它只随距离 r 变化; $Y(\theta, \phi)$ 叫做波函数的角度部分, 它只随角度 (θ, ϕ) 而变化。从这两方面可以分别给出相应的图形, 在讨论原子成键时要用到角度分布图, 所以我们先介绍这种图形。

原子轨道角度分布图表示在同一球面的不同方向上的相对大小。

S 轨道的角度分布是一个球面。

P 轨道的角度分布是二个相切的球面, 一面为正, 一面为负, 这是因为波函数的角度部分在不同的象限有正负值之分。

d 轨道的角度分布是四瓣梅花形(d_{z^2} 略有不同)

原子轨道角度分布只与量子数 l, m 有关, 而和主量子数 n 无关。如 $2P, 3P, 4P \dots$ 的角度分布图是完全相同的, 对于 S 轨道, d 轨道也是这样。主量子数(n)确定轨道的能级, n 越大, 轨道的能级越高(对一般原子来说, 轨道的能级还和角量子数有关。角量子数(l)确定轨道的形状。例如 $l=1$ 的 3 个 P 轨道都是“8”字形。磁量子数(m)确定轨道的空间取向。 d 轨道($l=2$)的 m 可取 5 个数值, 因此 d 轨道在空间有 5 种取向。总之, 原子轨道的特征(包括能级和形状)可以综合这三个量子数来确定。

除了上述确定轨道运动的三个量子数外, 在量子力学中还引入了确定电子自旋运动的第四个量子数 m_s 。自旋量子数只有两个数值($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), 通常可用向上或向下的箭头“ $\uparrow$ ”、“ $\downarrow$ ”来表示其不同的自旋方向。

综上所述, 电子在核外的运动状态包括轨道运动和自旋运动, 可用四个量子数来确定。这

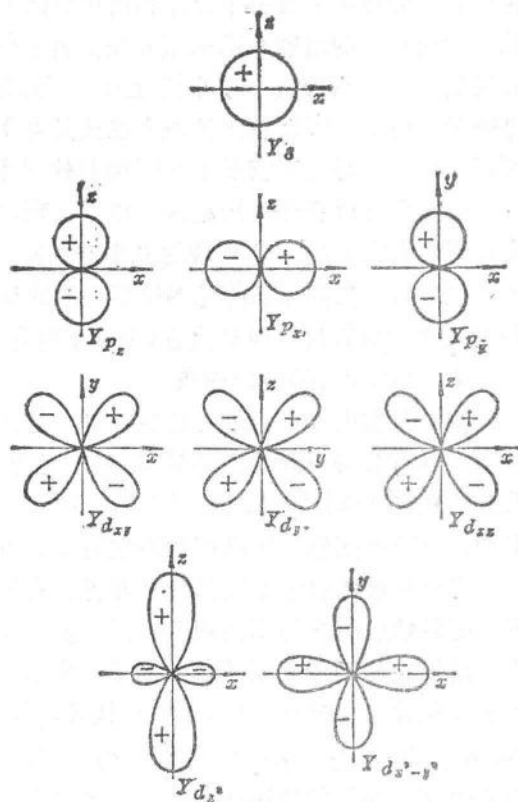


图1—3 s、p、d原子轨道角度分布图(平面图)

对研究多电子原子也适用。

需要强调指出原子轨道角度分布图并不是电子运动的具体轨迹，它只反映波函数在不同方向上的变化情况。

三、几率密度和电子云

(1) 电子云

波函数(ψ)本身虽不能和任何可观察的物理量相联系，但波函数平方 ψ^2 可以代表微观粒子在空间特定位置上单位体积内出现的几率大小即**几率密度**。若用点子的疏密程度来表示空间各点的几率密度大小， ψ^2 大的地方，黑点较密； ψ^2 小的地方，黑点较疏，这种图形叫**电子云**。电子云密度较大的地方也就是几率密度较大的地方，所以，电子云是几率密度 $|\psi|^2$ 的具体图象。

从图中可以看出离核越远，电子出现的几率密度越小。同时在不同角度(θ 、 ϕ)出现的几率都相同，所以氢原子的1S电子云呈球形。值得注意的是图中黑点的数目对1个氢原子来说并不代表电子的数目，而只代表1个电子的许多瞬间位置。



图1-4 氢原子1s电子云

(2) 电子云的空间图象

波函数和电子云都是描述核外电子运动状态的，只是表现的形式不同，电子在核外空间运动可以有各种不同的运动状态，每一运动状态，有相对应的波函数， $\psi_{r,l,m}$ （如 ψ_s 、 ψ_p 等）以及几率密度 $|\psi|^2$ （如 $|\psi_s|^2$ 、 $|\psi_p|^2$ 等）。由于几率密度 $|\psi|^2$ 的空间图象就是该状态下电子云的空间图象，所以在核外空间处于不同运动状态的电子有不同的电子云分布或形状。

可以从波函数的角度部分平方得到它的图形与原子轨道的角度分布图相似，但因取平方，所以曲面的两瓣都是正的，而且由于波函数的角度部分的值小于1，取平方后数值更小，所以它的图形比原子轨道图形“瘦小”一些。S电子云是球形对称的，P电子云的形状呈无柄的哑铃形。另外，P电子云在核外空间有 P_x 、 P_y 、 P_z 三种不同的取向。d电子云有 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 五种。 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 三种电子云彼此互相垂直，每种电子云的剖面有四个“瓣”分别在 xy 、 yz 、 xz 平面上，而 $d_{x^2-y^2}$ 的电子云的剖面正好在X轴和Y轴上， d_{z^2} 电子云的剖面在Z轴上有两个较大的瓣，而围绕Z轴在XY平面上有一个圆环形。

应特别提出的，上面提到的各种原子轨道和电子云的空间图象既不是通过实验，更不是直接观察到的，而是根据量子力学计算得到的数据绘制出来的。

从原子轨道和电子云的概念，可以对量子数作新的理解：

(1) 电子的能量主要取决于主量子数 n ，对于多电子原子，电子的能量还和角量子数 l 有关。

(2) 主量子数和角量子数共同决定电子在核外空间出现几率最大的区域离核的远近。

(3) 角量子数还决定原子轨道和电子云的形状，而磁量子数 m 则只决定轨道和电子云在空间伸展的方向。

(4) 自旋量子数 m_s 表示电子的自旋。