

印刷化学

基础

Basic of Printing Chemistry

俞忠华 钱沛堂 等编



化学工业出版社

印刷化学 基础

Basic of Printing Chemistry

俞忠华 钱沛堂 等编



化学工业出版社

· 北京 ·

印刷化学基础是印刷专业一门重要的基础理论课。本书在介绍物质的组成、性质和物质间转化的化学变化规律时,着重介绍与印刷相关的化学基本原理和基本方法。

本书内容主要包括原子结构和分子结构基础理论,有关化学反应平衡的基本原理以及有机化学、高分子化学、界面化学基础。

图书在版编目(CIP)数据

印刷化学基础 / 俞忠华, 钱沛堂等编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 7

ISBN 978-7-122-17459-8

I. ①印… II. ①俞… ②钱… III. ①印刷工业-应用化学-高等学校-教材 IV. ①TS801.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 109964 号

责任编辑: 张彦
责任校对: 宋玮

文字编辑: 汲永臻
装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12 1/4 插页 1 字数 310 千字 2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前言

化学作为自然科学的一个分支，是专门研究物质的组成、结构、性质、变化及应用的一门学科。印刷技术的发展和印刷生产中，涉及化学的多个分支学科，如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学以及染料化学、环境化学等，印刷与化学有着不可分割的联系。

《印刷化学基础》是一本适合印刷类非化学专业高职高专学生使用的基础课教材。此前，虽曾有过同类内容书籍，然而却分散于多本书中。本书的特点是以印刷化学为核心，再将其相关的知识融为一体，便于学生的学习和理解。

本书的另一特点是考虑到印刷化学是一门实验性很强的课程，实践环节必不可少，因此编写了印刷化学基础实验的内容，通过基础的实验知识，以期培养学生做实验的基本功底，为后续课程打下良好的基础。

本书根据高职高专培养高素质技能人才的目标和特点，结合印刷专业教学实际，在编写过程中避免偏多、偏深的内容。全书分 10 章，由上海出版印刷高等专科学校俞忠华、钱沛堂、李孟晓、徐恒等老师编写。俞忠华统稿，熊伟斌审阅。

此外，本书编写过程中，得到了余勇、李晓东、刘全忠、易平贵、刘武辉、田东文、钱志伟等老师的大力支持，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏及不妥之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2013 年 6 月

目录

1

绪 论

1

1.1 印刷工业与化学的关系 / 1

1.2 印刷化学所涉及的内容 / 2

1.3 印刷化学的学习方法 / 2

复习思考题 / 2

2

原子结构基础

3

2.1 原子结构的近代概念 / 3

2.1.1 玻尔的原子结构理论 / 3

2.1.2 电子的波粒二象性 / 4

2.1.3 波函数与原子轨道 / 5

2.1.4 四个量子数 / 7

2.2 原子核外电子排布与元素周期律 / 9

2.2.1 多电子原子轨道的能级 / 9

2.2.2 基态原子中电子的排布 / 10

2.2.3 原子的电子结构和元素周期律 / 11

2.2.4 元素性质的周期性 / 13

复习思考题 / 16

习 题 / 16

3

化学键与分子结构

19

3.1 化学键与分子的性质 / 19

3.1.1 化学键参数 / 19

3.1.2 分子的性质 / 20

3.2 离子键 / 21

- 3.2.1 离子键理论的基本要点 / 21
- 3.2.2 晶格能 / 22
- 3.2.3 单键的离子性百分数 / 22
- 3.3 共价键 / 22
 - 3.3.1 现代价键理论——共价键的本质 / 23
 - 3.3.2 价键理论的基本要点 / 24
 - 3.3.3 杂化轨道理论 / 25
- 3.4 金属键 / 28
 - 3.4.1 金属键的形成 / 29
 - 3.4.2 印刷业常用金属材料 / 29
- 3.5 分子间作用力和氢键 / 30
 - 3.5.1 分子间力 / 30
 - 3.5.2 氢键 / 31
- 复习思考题 / 33
- 习 题 / 33

4

化学反应的基本规律

35

- 4.1 化学反应速率 / 35
 - 4.1.1 化学反应中的计量 / 35
 - 4.1.2 反应速率的概念及表达式 / 38
 - 4.1.3 反应速率理论简介 / 39
 - 4.1.4 影响反应速率的因素 / 40
- 4.2 化学平衡 / 42
 - 4.2.1 可逆反应与化学平衡 / 42
 - 4.2.2 化学平衡常数 / 42
 - 4.2.3 有关平衡常数的计算 / 44
 - 4.2.4 化学平衡的移动 / 45
- 复习思考题 / 47
- 习 题 / 48

5

溶液中的化学平衡

50

- 5.1 基本概念 / 50
 - 5.1.1 解离平衡相关概念 / 50
 - 5.1.2 酸碱质子理论 / 51
 - 5.1.3 水的解离与溶液的酸碱性 / 51
- 5.2 弱电解质的解离平衡 / 52
 - 5.2.1 弱酸 / 弱碱的解离平衡 / 52

- 5.2.2 同离子效应与缓冲溶液 / 55
- 5.2.3 pH 值控制在印刷中的应用 / 57
- 5.3 沉淀与溶解平衡 / 58
 - 5.3.1 溶度积和溶解度 / 58
 - 5.3.2 溶度积规则及其应用 / 60
 - 5.3.3 沉淀的生成与转化 / 60
 - 5.3.4 沉淀-溶解平衡在印刷中的应用 / 63
- 5.4 配合物和配位离子的解离平衡 / 64
 - 5.4.1 配合物的概念 / 64
 - 5.4.2 配合物的分类与命名 / 66
 - 5.4.3 配离子的解离平衡 / 68
 - 5.4.4 配离子在印刷中的应用 / 69
- 复习思考题 / 70
- 习 题 / 71

6

氧化还原平衡

74

- 6.1 氧化还原反应的基本概念 / 74
 - 6.1.1 氧化数 / 74
 - 6.1.2 氧化剂和还原剂 / 76
 - 6.1.3 氧化还原电对 / 76
 - 6.1.4 氧化还原反应方程式的配平 / 77
- 6.2 原电池和电极电势 / 78
 - 6.2.1 原电池 / 78
 - 6.2.2 电极电势 / 80
 - 6.2.3 电极电势的应用 / 85
- 6.3 氧化还原平衡在印刷中的应用 / 87
 - 6.3.1 电解 / 87
 - 6.3.2 电镀 / 88
- 6.4 金属腐蚀及其防止 / 89
 - 6.4.1 腐蚀的类型 / 89
 - 6.4.2 印刷中的腐蚀 / 91
 - 6.4.3 金属腐蚀的防止方法 / 91
- 复习思考题 / 92
- 习 题 / 93

7

有机化学基础

95

- 7.1 有机化学概述 / 95
 - 7.1.1 有机化合物的概念与特征 / 95

- 7.1.2 有机化合物的命名 / 97
- 7.1.3 有机化学反应的基本类型 / 98
- 7.2 主要的有机化合物 / 99
 - 7.2.1 脂肪烃 / 99
 - 7.2.2 卤代烃 / 104
 - 7.2.3 醇、酚、醚 / 106
 - 7.2.4 醛、酮 / 113
 - 7.2.5 芳香烃 / 115
 - 7.2.6 羧酸及其衍生物 / 118
- 7.3 芳香族重氮化合物和偶氮化合物 / 124
 - 7.3.1 重氮盐 / 125
 - 7.3.2 偶氮化合物 / 125
- 7.4 碳水化合物 / 126
 - 7.4.1 单糖 / 126
 - 7.4.2 低聚糖 / 126
 - 7.4.3 多糖 / 127
- 复习思考题 / 128
- 习 题 / 129

8

高分子化学基础

131

- 8.1 高分子的基本概念 / 131
 - 8.1.1 高分子的定义 / 131
 - 8.1.2 高分子的命名 / 132
 - 8.1.3 高聚物的分类 / 133
- 8.2 高聚物的结构与性质 / 134
 - 8.2.1 高聚物的结构 / 134
 - 8.2.2 高聚物的一般特性 / 135
 - 8.2.3 高聚物的应用性能 / 137
- 8.3 合成高聚物的典型反应 / 139
 - 8.3.1 加聚反应 / 139
 - 8.3.2 缩聚反应 / 140
- 8.4 印刷常用的高分子材料 / 141
 - 8.4.1 塑料 / 141
 - 8.4.2 橡胶 / 144
 - 8.4.3 植物油 / 145
 - 8.4.4 胶黏剂 / 145

复习思考题 / 146

习 题 / 146

9

界面化学基础

147

9.1 系统的分散度与表面自由能 / 148

9.1.1 分散度和比表面 / 148

9.1.2 表面张力、表面能、比表面吉布斯函数 / 148

9.1.3 影响表面张力的因素 / 149

9.2 纯液体的表面现象 / 151

9.2.1 弯曲液面的附加压力 / 151

9.2.2 润湿与铺展 / 152

9.2.3 毛细现象 / 154

9.3 溶液表面的吸附 / 155

9.3.1 溶液的表面张力与表面活性 / 155

9.3.2 表面活性剂简介 / 156

9.4 表面活性剂在印刷工业中的应用 159

9.4.1 在胶版印刷过程中的应用 / 159

9.4.2 在造纸工业中的应用 / 160

9.5 乳化作用 / 161

9.5.1 乳状液 / 161

9.5.2 乳状液的稳定条件 / 162

9.5.3 乳状液的转化与破坏 / 163

9.5.4 乳化剂的 HLB 值及其应用 / 164

复习思考题 / 166

习 题 / 166

10

印刷化学实验基础

168

10.1 化学实验的一般知识/168

10.1.1 实验要求 / 168

10.1.2 学生实验守则 / 169

10.2 实验室意外事故的预防与处理/169

10.2.1 化学实验室事故的预防 / 169

10.2.2 实验室事故处理 / 170

10.3 定量分析简介/171

10.3.1 定量分析中的误差 / 171

10.3.2 实验数据的有效数字取舍及其运算规则 / 174

复习思考题/176

习 题/176

附 录/177

表 1 一些弱电解质在水溶液中的解离常数 (298.15K) /177

表 2 一些物质的溶度积常数 (298.15K) /178

表 3 标准电极电势 (298.15K) /179

参考文献/185

元素周期表

绪 论

【学习要求】

1. 了解印刷工业与化学的关系。
2. 了解印刷化学涉及的内容。
3. 掌握印刷化学的学习方法。

1.1 印刷工业与化学的关系

印刷工业中,从印前制作、印刷到印后加工,整个过程所涉及的印版、油墨、纸张、塑料薄膜或其他各种材料的状态、性能、质量等对最终的印刷品质量都会产生决定性影响,而这些状态、性能、质量与化学有着不可分割的联系。因此可以认为,化学知识是印刷品加工的重要基础。

印刷需要印版,在印版制作中,无论是制作凸版、平版、凹版,还是柔性印版、丝网印版,凡是利用照相制版工艺时,都要经过晒版,即由光引起化学反应,把图文信息转移到印版或其他感光材料上。经图文处理后,有的凸版、凹版、柔性版、丝网版还要对空白部分或图文部分进行腐蚀或其他化学方法处理,以制作印版。

油墨则是印刷过程中的主要材料,它是由色料、连接料、助剂等化学物质经调合而制成的。油墨的调配涉及流动性、干燥性、黏度、着色力及耐酸、耐碱、耐水、耐溶剂、耐光、耐热等,即说明化学性质对油墨起着重要作用。由于油墨在印刷中的作用就是使印刷品呈现出各种颜色鲜艳的图文,所以作为显色物质,油墨的化学性能无疑直接决定印刷图文的质量,影响印刷品在长期保存以及流通过程中能否保持良好的印刷质量。

在印刷过程中,当油墨一旦与承印物材料接触,就不再是一个简单的附着过程,油墨要产生吸附、渗透、干燥,牢固地附着在承印材料上。这些物理及化学变化对印刷质量无疑会产生一定影响,而承印材料的物理化学性能,是影响这些变化的主要因素。如塑料包装印刷中,塑料薄膜涉及高分子化学、表面化学的相关知识。如果印刷前利用氧化剂对塑料薄膜表面进行化学处理,使塑料薄膜表面生成羟基、羰基等极性基团,可以达到提高油墨与塑料薄膜表面的结合牢度的效果。另外还有光化学处理,利用紫外线照射使塑料薄膜表面引起化学变化,可达到改善表面张力,提高润湿性和黏合性的目的。

除此以外,印刷生产中墨辊、印版的清洗,平版胶印使用的润版液,油墨的干燥,印后加工中使用的胶黏材料等都要涉及化学物质。

综上所述,在印刷材料的准备、印版的制作、印刷工艺的控制、印后加工等印刷品生产的每一个生产环节都要涉及相关化学知识。在整个印刷过程中,涉及的化学原理和化学物质非常多,印刷工业与化学有着极其密切的关系,印刷工业为化学工业提供了用武之地,促进

了化学工业的发展。从另一角度说来,化学工业的发展又给印刷工业带来新的生机,印刷材料不断出新,印刷工艺不断改进,所以印刷工业与化学工业两者相辅相成。

1.2 印刷化学所涉及的内容

印刷是由印版表面的图文部分吸附油墨后,再压印到承印物上完成的。印刷的每一环节无不与化学有着非常紧密的联系。随着科学技术的飞速发展,印刷技术也在发生日新月异的变化,高分子材料的应用,计算机直接制版和数码印刷技术的推广使用,以及印刷机械的高速化、多色化、自动化,促使印刷工业正在进行新的技术革命。

应对新技术、新工艺、新设备,印刷从业人员可以从技术实践和专业书本中知道“怎样操作”,而要知道“为什么这样操作的”,就需要掌握必要的物理和化学知识。印刷化学基础主要就是介绍与印刷工程相关的化学基本原理,包括物质结构基础与化学基本原理、有机化学基础、高分子材料和界面化学基础等。同时,化学是一门研究物质的自然学科,非常重视实验的结果,印刷化学作为专业基础类课程,实验必然也是不可或缺的。作为理工科学生,定量分析原理及方法、实验数据的处理是其中最为基础的两项实验,在日后的其他印刷专业课程中都将涉及。通过这些基础性实验,可以训练学生的实验基本技能,培养动手、观察、记录、分析、归纳等多方面的能力。

1.3 印刷化学的学习方法

化学贯穿整个印刷过程的始终,所以印刷化学基础是印刷相关专业的必修课。在学习印刷化学基础的同时,应注意理解化学学科的基本理论并将所学的化学知识应用到印刷专业上。学习印刷化学基础的方法如下。

(1) 学好基础知识,重视基础性实验 在学习过程中,首先要理解物质结构的基础知识,熟悉原子结构和分子结构,了解组成分子的化学键以及分子的极性判断,并掌握分子间存在的相互作用力。其次要掌握包括无机、有机、高分子与界面化学在内的化学反应基本规律与基本原理。此外,印刷化学的实验强调基础性,旨在通过这些基础实验,掌握基本实验操作技能,初步具备分析、统计实验数据的能力。

(2) 注重课程与相关专业课的联系 印刷化学基础与印刷工艺原理、印刷色彩学、印刷包装材料、印后加工等其他印刷专业课程联系紧密。因此,在理论学习和生产实践中,必须把所学的各种专业知识联系起来,全面地分析问题,才能系统地掌握印刷化学基础知识,为学习后续印刷专业课打下良好的基础。

复习思考题

1. 为什么说印刷工业与化学有着密切的联系?
2. 印刷化学包括哪些内容?怎样才能学好印刷化学?你有哪些建议?

原子结构基础

【学习要求】

1. 了解原子能级、原子轨道、电子云等概念。
2. 熟悉四个量子数的名称、符号、取值和含义，熟练应用量子数描述核外电子运动状态。
3. 掌握基态原子核外电子排布原理，能正确书写基态原子的电子构型和价层电子构型。
4. 通过原子结构理论的学习，能运用该理论分析元素及其化合物性质的规律及内在原因。

世界是由物质组成的，万物变化无穷。印刷生产中的印版、油墨、承印物及印刷生产辅助材料等各种物质，它们的性质由什么决定？变化有无规律？这些问题的解决，要从研究物质的微观结构入手。从古希腊原子概念的提出，无数科学家倾其毕生精力，经过漫长而艰苦的探索，才使原子结构理论逐步深入，不断完善。

从 19 世纪末，随着科学的进步和科学手段的加强，在电子、放射性和 X 射线等发现后，人们对原子内部的较复杂结构的认识越来越清楚。1911 年卢瑟福 (Rutherford E) 建立了有核原子模型，指出原子是由原子核和核外电子组成的，原子核是由中子和质子等微观粒子组成的，质子带正电荷，核外电子带负电荷。

在一般化学反应中，原子核并不发生变化，只是核外电子运动状态发生改变。因此原子核外电子层的结构和电子运动的规律，特别是原子的外层电子结构，就成为化学领域中重要的问题之一。原子中核外电子的排布规律和运动状态的研究以及现代原子结构理论的建立，是从对微观粒子的波粒二象性的认识开始的。

2.1 原子结构的近代概念

2.1.1 玻尔的原子结构理论

1913 年，丹麦青年物理学家玻尔 (N. Bohr) 在氢原子光谱和普朗克 (M. Planck) 量子理论的基础上提出了如下假设：

(1) 原子中的电子只能沿着某些特定的、以原子核为中心、半径和能量都确定的轨道上运动，这些轨道的能量状态不随时间而改变，称为稳定轨道（或定态轨道）。

(2) 在一定轨道中运动的电子具有一定的能量，处在稳定轨道中运动的电子，既不吸收能量，也不发射能量。电子只有从一个轨道跃迁到另一轨道时，才有能量的吸收和放出。在离核越近的轨道中，电子被原子核束缚越牢，其能量越低；在离核越远的轨道上，其能量越高。轨道的这些不同的能量状态，称为能级。轨道不同，能级也不同。在正常状态下，电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上运动，这时原子所处的状态称为基态，其余的称为

激发态。

(3) 电子从一个定态轨道跃迁到另一个定态轨道，在这过程中放出或吸收能量，其频率与两个定态轨道之间的能量差有关。

玻尔理论将量子化条件引入到原子结构中，成功地解释了氢原子光谱和原子的稳定性，对原子结构理论的发展起到了重要作用。但是，玻尔理论有它明显的局限性，它无法说明氢原子光谱的精细结构，也不能解释多电子原子光谱。这是因为玻尔理论本身是构筑在经典物理学基础上的，只是加上一些人为的量子化条件，电子的运动状态被理解为像宏观物体一样在固定轨道上绕核运动，这违背了微观粒子运动的客观规律，没有认识到电子运动的一个重要特点——波粒二象性。

2.1.2 电子的波粒二象性

2.1.2.1 微观粒子的波粒二象性

光的干涉、衍射等现象说明光具有波动性；而光电效应、光的发射、吸收又说明光具有粒子性。因此光具有波动和粒子两重性，称为光的波粒二象性。光的波粒二象性可表示为

$$\lambda = h/p = h/mv$$

式中， m 为粒子的质量； v 为粒子运动速度； p 为粒子的动量。

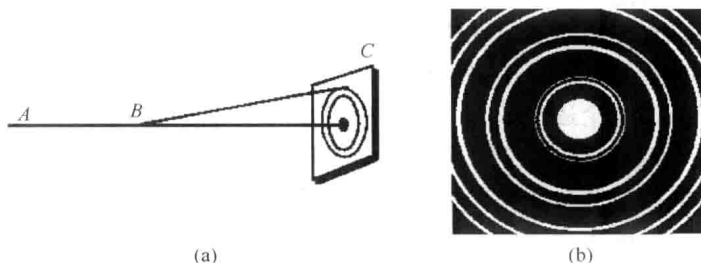


图 2-1 电子衍射实验

光的波粒二象性启发了法国物理学家德布罗意 (de Broglie)，1924 年，他提出了一个大胆的假设：认为微观粒子都具有波粒二象性，也就是说，微观粒子除具有粒子性外，还具有波的性质，这种波称为德布罗意波或物质波。1927 年，德布罗意的假设经电子衍射实验 (图 2-1) 得到了完全证实。美国物理学家戴维逊 (C. J. Davisson) 和革末 (L. H. Germer) 进行了电子衍射实验，当将一束高速电子流通过镍晶体 (作为光栅) 而射到荧光屏上时，结果得到了和光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹，这种现象称为电子衍射。衍射是一切波动的共同特征，由此充分证明了高速运动的电子流也具有波粒二象性。除光子、电子外，其他微观粒子如质子、中子等也具有波粒二象性。

2.1.2.2 微观粒子运动的统计性

在经典力学中，一个宏观粒子在任一瞬间的位置和动量是可以同时准确测定的。例如发出一颗炮弹，若知道它的质量、初速及起始位置，根据经典力学，就能准确地知道某一时刻炮弹的位置、速度 (或动量)。换言之，它的运动轨道是可测知的。而对具有波粒二象性的微观粒子则不同，现在已证明：由于它们运动规律的统计性，我们不能像在经典力学中那样来描述它们的运动状态，即不能同时准确地测定它们的速度和空间位置。1927 年海森伯 (W. Heisenberg) 提出了测不准原理 (uncertainty principle)：

$$\Delta x \Delta p \approx h$$

式中， Δx 为粒子空间位置的不确定度； Δp 为粒子动量的不确定度。

由此可见,对于宏观物体可同时准确测定位置和动量(或速度),即不确定原理对宏观物体实际上不起作用,而该原理却很好地反映了微观粒子的运动特征。表明具有波动性的微观粒子与服从经典力学的宏观物体有完全不同的特点。

这种具有波粒二象性的微观粒子,其运动状态和宏观物体的运动状态不同。例如,导弹、人造卫星等的运动,它在任何瞬间,人们都能根据经典力学理论,准确地同时测定它的位置和动量;也能精确地预测出它的运行轨道。但是像电子这类微观粒子的运动,由于兼具波动性,人们在任何瞬间都不能准确地同时测定电子的位置和动量;它也没有确定的运动轨道。所以在研究原子核外电子的运动状态时,必须完全摒弃经典力学理论,而代之以描述微观粒子运动的量子力学理论。

2.1.3 波函数与原子轨道

2.1.3.1 波函数

1926年奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)把电子运动与光的波动性理论联系起来,提出了描述核外电子运动状态的数学方程,称为薛定谔方程。

$$\frac{\partial^2 \psi^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

薛定谔方程把作为粒子物质特征的质量(m)、位能(V)和系统的总能量(E)与其运动状态的波函数(ψ)列在一个数学方程式中,即体现了波动性和粒子性的结合,式中的 h 为普朗克常数。解薛定谔方程的目的就是求出波函数以及与其相对应的能量 E ,这样就可了解电子运动的状态和能量的高低。求得 (x, y, z) 的具体函数形式,即为方程的解。它是一个包含三个常数项 n, l, m 和三个变量 x, y, z 的函数式。

从理论上讲,通过解薛定谔方程可得出波函数,但薛定谔方程的许多解在数学上是合理的,且运算极为复杂,只有满足特定条件的解才有物理意义,用来描述核外电子运动状态。为了得到描述电子运动状态的合理解,必须对三个参数 n, l, m 按一定的规律取值。这三个量子数,分别称为主量子数、角量子数和磁量子数。

求解方程得出的不是一个具体数值,而是用空间坐标 (x, y, z) 来描述波函数 $\psi(x, y, z)$ 的数学函数式,一个波函数就表示原子核外电子的一种运动状态并对应一定的能量值,所以波函数也称原子轨道。但这里所说的原子轨道和宏观物体固定轨道的含义不同,它只是反映了核外电子运动状态表现出的波动性和统计性规律,所以原子轨道也可以叫做轨道函数,简称“轨函”。

为了方便,解方程时一般先将空间坐标 (x, y, z) 转换成球坐标 (r, θ, ϕ) ,而后把 ψ 分解为用 r 表示的径向分布函数 $R(r)$,以及仅包含角度变量的角度分布函数 $Y(\theta, \phi)$ 。 R 为电子与原子核间的距离, Y 为电子与原子核间的角度关系。由于的角度分布与主量子数 n 无关,且 l 相同时,其角度分布图总是一样的。在下节讨论成键问题时,角度分布图有直接应用,故比较重要。图2-2为某些原子轨道的角度分布图,图中的“+”、“-”号表示波函数的正、负值。

2.1.3.2 概率密度和电子云图形

氢原子核外只有一个电子,设想核的位置固定,而电子并不是沿固定的轨道运动,由于不确定关系,也不可能同时测定电子的位置和速度。但我们可以用统计的方法来判断电子在核外空间某一区域出现的机会(概率)是多少。

设想有一个高速照相机能摄取电子在某一瞬间的位置。然后在不同瞬间拍摄成千上万张照片,若分别观察每一张照片,则它们的位置各不相同,似无规律可言,但如果把所有的照

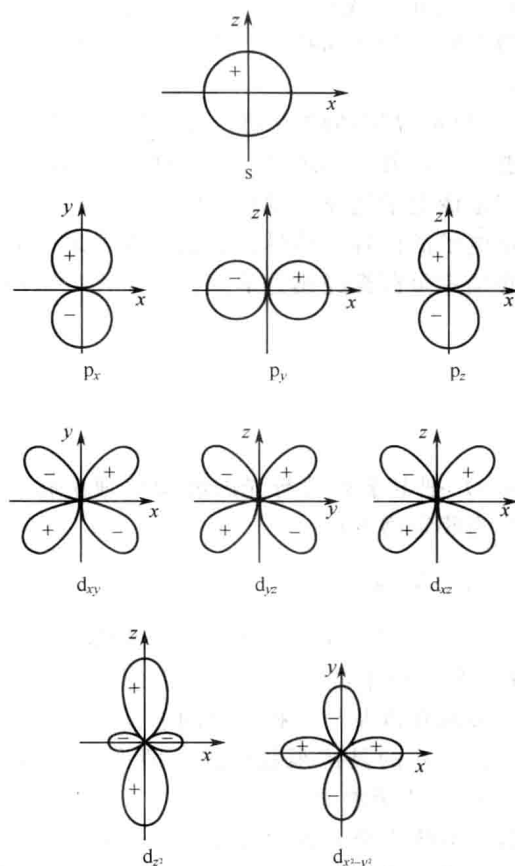


图 2-2 s、p、d 原子轨道角度分布图

片叠合在一起看，就明显地发现电子的运动具有统计规律性，电子经常出现的区域是在核外的一个球形空间。如用小黑点表示一张照片上电子的位置，如叠合起来就如图 2-3 所示。离核愈近处，黑点愈密，它如同带负电的云一样，把原子核包围起来，这种想象中的图形就叫做电子云，图 2-3 (a) 电子在核附近出现的概率密度最大，概率密度随 r 的增加而减少。图 2-3 (b) 是一系列的同心球面，一个球面代表一个等密度面，在一个等密度面上概率密度相等。图中的数字表示概率密度的相对大小，同样离核愈近，概率密度愈大，其值规定为 1。图 2-3 (c) 是电子云的界面图，它表示在界面内电子出现的概率（如 95% 以上）。

按照量子力学的观点，原子核外的电子并不是在一定的轨道上运动，而是在原子核周围空间作调整复杂运动，它的运动规律是符合统计性的。对于电子的运动，我们只能用统计的方法，给出概率的描述。即我们不知道每一个电子运动的具体途径，但从统计的结果却可以知道某种运动状态的电子在哪个空间出现的概率最大。电子在核外空间各处出现的概率大小，称为概率密度，概率密度代表单位体积中电子出现的概率。为了形象地表示电子在原子中的概率密度分布情况，常用密度不同的小黑点来表示，这种图形称为电子云。黑点较密的地方，表示电子出现的概率密度较大；黑点较稀疏处，表示电子出现的概率密度较小。氢原子 1s 电子云如图 2-3 (a) 所示，从图中可见，氢原子 1s 电子云呈球形对称分布，且电子的概率密度随离核距离的增大而减小。

黑点较密的地方，表示电子出现的概率密度较大；黑点较稀疏处，表示电子出现的概率密度较小。氢原子 1s 电子云如图 2-3 (a) 所示，从图中可见，氢原子 1s 电子云呈球形对称分布，且电子的概率密度随离核距离的增大而减小。



图 2-3 电子云和电子云的界面图

电子在核外空间出现的概率密度和波函数 Ψ 的平方成正比，也即表示为电子在原子核外空间某点附近微体积出现的概率。

类似于作原子轨道分布图 Y (见图 2-2)，也可以作出电子云的角度分布图 Y^2 (见图 2-4)。两种图形基本相似，但有两点区别：①原子轨道的角度分布图带有正、负号，而电子云的角度分布图均为正值，通常不标出；②电子云角度分布图形比较“瘦”些。由于 $Y(\theta, \phi) < 1$ ，取平方后其值更小，所以电子云角度分布图稍“瘦”些。

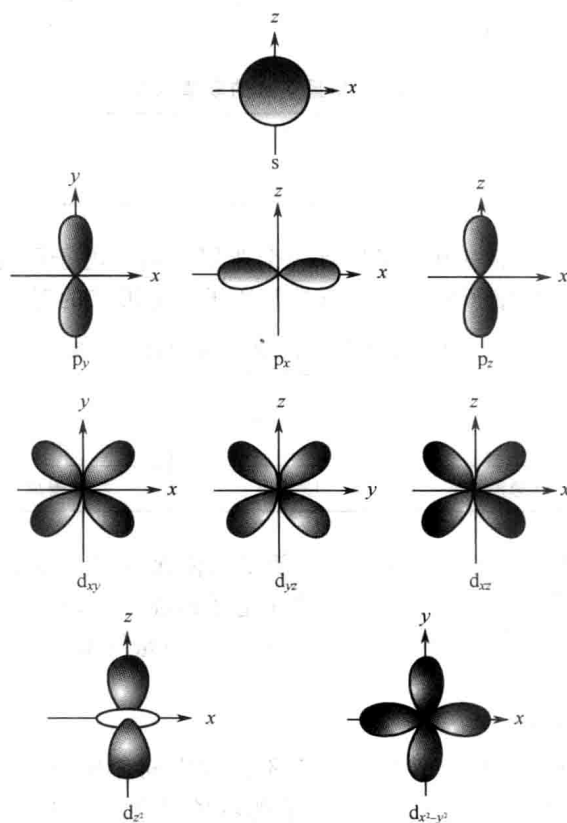


图 2-4 s、p、d 电子云的角度分布图

2.1.4 四个量子数

四个量子数在量子力学中用来描述原子核外电子运动的状态（或分布情况），根据量子力学处理结果和有关实验表明，对原子核外电子的运动状态采用四个量子数来描述才较为合理。

2.1.4.1 主量子数 (n)

主量子数是描述核外电子距离核的远近，电子离核由近到远分别用数值 $n=1, 2, 3, \dots$ 有限的整数来表示，而且，主量子数决定了原子轨道能级的高低， n 越大，电子的能级越大，能量越高。 n 是决定电子能量的主要量子数。 n 相同，原子轨道能级相同。一个 n 值表示一个电子层，与各 n 值相对应的电子层符号见表 2-1。

表 2-1 主量子数与对应电子层

n	1	2	3	4	5	6	7
电子层名称	第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层	第七层
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q

2.1.4.2 角量子数 (l)

在同一电子层内，电子的能量也有所差别，运动状态也有所不同，即一个电子层还可分为若干个能量稍有差别、原子轨道形状不同的亚层。角量子数 l 就是用来描述原子轨道或电