



教育部 高职高专 规划教材

高分子材料 化学基础

● 郭建民 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料化学基础/郭建民主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 4

教育部高职高专规划教材

ISBN 7-5025-5433-5

I. 高… II. 郭… III. 高分子材料-高分子化学-高等学校: 技术学院-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 038432 号

教育部高职高专规划教材

高分子材料化学基础

郭建民 主编

责任编辑: 于 卉

责任校对: 王素芹

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 526 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5433-5/G·1418

定 价: 33.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分。改革开放以来，在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下，各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看，具有高职高专教育特色的教材极其匮乏，不少院校尚在借用本科或中专教材，教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此，1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课课程基本要求》（以下简称《基本要求》）和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》（以下简称《培养规格》），通过推荐、招标及遴选，组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师，成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍，并在有关出版社的积极配合下，推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种，用5年左右时间完成。这500种教材中，专门课（专业基础课、专业理论与专业能力课）教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求，在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上，充分吸取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特色和能力本位，调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础，突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下，专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间，在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上，充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验，解决新形势下高职高专教育教材的有无问题；然后再用2~3年的时间，在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上，通过研究、改革和建设，推出一大批教育部高职高专规划教材，从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材，并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作，不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

随着高等职业教育的蓬勃发展,迫切需要与之相适应的教材和教学参考用书。本书是教育部高职高专高分子材料工程专业及相近专业的规划教材之一。是按照教育部对高职高专教育人才培养工作的指导思想,在广泛吸取化工、轻工等行业教育成功经验的基础上编写的。在编写过程中,考虑到高等职业教育的特点,注重先进性和实用性相结合,理论与实践相结合,深广度和够用相结合,弱化理论,强化技能。同时还注意到难点分散,内容由浅入深、循序渐进、前后相互衔接。

全书共十一章,以高分子化学为主线,综合了无机化学、有机化学、物理化学和高分子化学中必需的知识内容。以物质结构知识为切入点,按有机化学中碳架分类的体系,同时又将相同元素的不同官能团进行合编,突出介绍有机物的化学性质。由于本书内容多,各校教师可根据不同专业的需要,在授课时对本书的有关章节内容自行取舍。

本书由常州轻工职业技术学院郭建民老师担任主编。编写第四章、第六章、第七章,常州工程职业技术学院潘玉琴老师编写第二章、第三章第一节、第十章、第十一章,广东轻工职业技术学院刘青山老师编写第五章、第八章、第九章,平原大学陈改荣老师编写第一章,平原大学王颖老师编写第三章中的第二至第五节,全书由郭建民老师统稿。

江苏技术师范学院朱雯老师担任本书的主审工作,对本书提出了许多宝贵的意见。另外,常州轻工职业技术学院的戚亚光、黄坚老师对本书提供了许多帮助,特此一并感谢。

由于编者业务水平和教学经验有限,编写时间仓促,本书内容多,书中错误和不妥之处在所难免,特别是把四大化学如何综合起来,还仅是一个尝试,敬请使用本教材的教师和读者提出批评和指正,不胜感谢。

编 者

2004年4月

内 容 提 要

本书以高分子化学为主线，把无机化学、有机化学和物理化学中必需的知识整合在一起。全书共十一章，包括物质结构的基本知识，有机物和高聚物的基本概念，烃和碳链高聚物——饱和烃、不饱和烃、脂环烃、芳香烃和卤代烃，含氧（硫）有机物及其高聚物——醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物，含氮（硅）有机物及其高聚物——胺、腈、异腈、异氰酸酯，含氮杂链高聚物和含硅化合物及其高聚物，构象异构和对映异构，杂环化合物，物理化学基础知识——热力学的三条定律、化学平衡和化学反应速率、溶液与相平衡，表面现象与分散体系，高聚物的合成反应——高聚物的命名和分类、逐步聚合反应、连锁聚合反应，高聚物的化学反应——聚合物的反应活性及其影响因素、聚合物的相似转变、功能高分子、聚合度变大、变小的化学反应。本教材内容丰富，难易程度适中，每章附有学习目的与要求和习题。

本书可作为高职高专学校中高分子材料工程及相关专业用书，也可供其他院校大、中专有关专业及有关科技人员教学参考用书。

目 录

绪论	1
一、《高分子材料化学基础》课程内容简介	1
二、《高分子材料化学基础》课程在本专业中的地位和作用	1
三、《高分子材料化学基础》课程的学习方法	2
第一章 物质结构基础	3
第一节 原子结构和元素周期律	3
一、氢原子光谱特征及原子结构模型	3
二、微观粒子运动的特性及其本质	5
三、氢原子结构及其量子力学表征	6
四、多电子原子结构模型与元素周期律	9
五、元素基本性质变化的周期性	13
第二节 分子结构和分子间力、氢键	16
一、价键理论	16
二、分子间作用力	20
三、氢键	22
第三节 晶体结构	23
一、晶体结构的特征与晶格理论	23
二、离子晶体	25
三、分子晶体	27
四、原子晶体	28
五、金属晶体	29
六、晶体中键型和晶体类型变异的总评论	30
习题	32
第二章 有机化合物和高聚物的基本概念	35
第一节 有机化合物的基本概念	35
一、有机化合物及其特性	35
二、有机化合物的结构	36
三、均裂反应和异裂反应	37
四、亲电试剂和亲核试剂	38
五、有机化合物的分类	38
第二节 高聚物的基本概念	39
一、高聚物的定义	39
二、高聚物的基本特性	40

三、高聚物的聚合度与相对分子质量	40
四、高聚物的几何形状	41
习题	42
第三章 烃和碳链高聚物	43
第一节 饱和烃	43
一、烷烃的通式和同分异构	43
二、烷烃的命名	44
三、烷烃的结构	46
四、烷烃的物理性质	47
五、烷烃的化学性质	49
第二节 不饱和烃	52
一、不饱和烃的结构	52
二、不饱和烃的同分异构现象	53
三、不饱和烃的命名	54
四、不饱和烃的物理性质	56
五、不饱和烃的化学性质	57
六、二烯烃	63
七、重要的烯烃及高聚物	65
第三节 脂环烃	66
一、环烷烃	66
二、环烯烃	68
第四节 芳香烃	68
一、单环芳烃	68
二、稠环和多环芳烃	75
三、重要的芳烃及高聚物	76
第五节 卤代烃	76
一、卤代烷烃	77
二、卤代烯烃和卤代芳烃	81
三、重要的卤代烃及高聚物	82
习题	83
第四章 含氧(硫)有机化合物与杂链高聚物	86
第一节 醇、酚、醚	86
一、醇	86
二、酚	93
三、醚	99
第二节 醛和酮	103
一、醛、酮的分类、同分异构和命名	103
二、醛、酮的物理性质	104
三、醛、酮的化学性质	105
第三节 羧酸及其衍生物	113

一、羧酸	113
二、羧酸衍生物	120
习题	127
第五章 含氮(硅)有机化合物与杂链高聚物	134
第一节 胺	134
一、胺的分类和命名	134
二、胺的物理性质	136
三、胺的化学性质	138
四、重要的胺及高聚物	142
第二节 脲、异脲与异氰酸酯	142
一、脲	142
二、异脲与异氰酸酯	143
三、重要的脲及高聚物	145
第三节 重氮和偶氮化合物	146
一、重氮化合物	146
二、偶氮化合物	149
第四节 含氮杂链高聚物	150
一、聚酰胺	150
二、聚丙烯酰胺	151
三、聚酰亚胺	152
四、聚氨酯	152
五、脲醛树脂	154
第五节 含硅化合物和元素有机高聚物	154
一、硅及重要的硅化合物	154
二、有机硅高聚物	159
习题	160
第六章 构象异构和对映异构	163
第一节 构象异构	163
一、乙烷的构象	163
二、正丁烷的构象	164
三、直链烷烃的平面锯齿形构象	165
第二节 对映异构	165
一、物质的旋光性	165
二、对映异构	167
习题	169
第七章 杂环化合物	171
第一节 杂环化合物的分类和命名	171
一、杂环化合物的分类	171
二、杂环化合物的命名	172
第二节 杂环化合物的物理性质	173

第三节 杂环化合物的化学性质	173
一、呋喃及其衍生物	173
二、吡咯	175
三、噻吩	176
四、吡啶	177
五、喹啉	178
习题	179
第八章 物理化学基础	182
第一节 基本概念	182
一、体系与环境	182
二、状态与状态函数	183
三、化学反应进度	184
四、热力学标准态	186
五、热力学能	186
六、焓及其性质	187
第二节 热力学第一定律	188
一、热力学第一定律	188
二、热力学第一定律的应用	188
第三节 熵与熵变	191
一、自发过程及其特征	191
二、热力学第二定律	192
三、混乱度和熵	192
第四节 吉布斯函数	196
一、吉布斯函数及其判据式	196
二、吉布斯函数的物理意义	197
三、标准生成 Gibbs 函数	198
第五节 化学平衡和化学反应速率	200
一、化学平衡	200
二、化学平衡体系的计算	204
三、化学平衡的移动	206
四、化学反应速率	208
第六节 溶液与相平衡	212
一、稀溶液的两个经验定律	212
二、相律	214
三、单组分体系	217
四、二组分双液体系	219
习题	222
第九章 表面现象与分散体系	226
第一节 表面现象	226
一、物质的表面特性	226

二、吸附·····	229
第二节 分散体系·····	233
一、分散体系的分类·····	233
二、溶胶的光学性质·····	233
三、溶胶的动力学性质·····	234
四、溶胶的电性质·····	235
五、溶胶的热力学不稳定性·····	237
习题·····	238
第十章 高聚物的合成反应 ·····	240
第一节 高聚物的分类和命名·····	240
一、聚合物的分类·····	240
二、聚合物的命名·····	243
第二节 高聚物的合成方法简介·····	244
一、按单体和聚合物在组成与结构上的变化关系分类·····	244
二、按聚合机理分类·····	245
第三节 逐步聚合反应·····	246
一、缩聚反应·····	246
二、不平衡缩聚及其他逐步聚合反应·····	258
第四节 连锁聚合反应·····	259
一、连锁聚合反应概述·····	259
二、自由基型聚合反应·····	262
三、阳离子型聚合反应·····	267
四、阴离子型聚合反应·····	271
五、定向聚合反应·····	273
六、共聚合反应·····	277
七、聚合反应实施方法·····	281
习题·····	297
第十一章 高聚物的化学反应 ·····	299
第一节 聚合物的反应活性及其影响因素·····	299
一、物理因素·····	300
二、化学因素·····	300
第二节 聚合物的相似转变·····	301
一、聚醋酸乙烯酯的反应·····	301
二、氯化·····	301
三、芳环上的取代反应·····	302
四、环化反应·····	303
第三节 功能高分子·····	303
一、功能高分子的制法·····	304
二、高分子试剂·····	304
三、高分子催化剂·····	306

四、高分子基质·····	307
第四节 聚合度变大的化学反应·····	308
一、交联·····	308
二、接枝共聚·····	311
三、嵌段共聚·····	313
四、扩链·····	314
第五节 聚合度变小的化学反应·····	316
一、热降解·····	316
二、机械降解和超声波降解·····	318
三、水解、化学降解和生物降解·····	319
四、氧化降解·····	319
五、光降解和光氧降解·····	321
习题·····	323
附录一 在 100kPa、298K 时一些单质和化合物的热力学函数·····	324
附录二 常见物理和化学常数 (1986 年国际推荐值) ·····	328
参考文献·····	329
元素周期表	

绪 论

一、《高分子材料化学基础》课程内容简介

《高分子材料化学基础》是教育部高职高专高分子材料加工专业规划教材之一。它综合了高分子材料加工专业及其相近专业对无机化学、有机化学、物理化学和高分子化学所必需的知识内容。全书以高分子材料为主线，从微观粒子运动的特殊性开始，介绍了物质结构的基本知识；并按照有机化合物官能团的分类体系，着重介绍了各类有机化合物的组成、性质、反应规律、合成方法以及重要有机物在高分子材料中的应用等；又根据后续课程的需要，从物质的物理现象和化学现象的联系入手，研究物理化学的基本概念、化学变化的基本规律、化学反应以及与之密切相关的相变化、表面现象等的方向和限度伴随的能量关系等，即应用热力学的基本原理，研究化学反应的方向和平衡的规律，应用动力学原理研究化学反应的速度和机理；最后，介绍了高分子化合物的分类方法、命名、合成方法、聚合反应的机理及其影响因素、聚合物相似转变、功能高分子、聚合度增大的化学反应和高聚物的降解等内容。

二、《高分子材料化学基础》课程在本专业中的地位和作用

高分子材料是以高分子化合物为主要组分材料。通常所指的塑料、橡胶和纤维都是高分子材料。这里的高分子材料着重指的是塑料材料，塑料材料品种繁多，与其他材料相比，具有质轻、电气绝缘性好、隔热性能好，力学强度范围宽、成型加工性能好、高强度、耐腐蚀等特性，因此，用途十分广泛。高分子材料在四个现代化建设中起着极为重要的作用。在工业上，大多数塑料除了在低频、低压条件下有良好的电气绝缘性能外，有的在高频、高压条件下也是良好的电气绝缘材料，因此，塑料材料在电脑、家用电器以及工业上所用的各种电气设备等都有重要的用途；各种氟塑料、聚甲醛、聚酰胺塑料具有良好的耐磨性能；号称“塑料王”的聚四氟乙烯能耐“王水”等极强的腐蚀性介质的腐蚀，还有工程塑料、其他具有特殊性能的塑料材料在工业上都有特殊的应用。在农业上，利用聚丙烯、聚乙烯等塑料薄膜既透光又保暖的特性，大量用于农作物的保护等。在国防工业和科学技术现代化方面，飞机为了减轻自重，采用聚碳酸酯；人造卫星、宇宙飞船等尖端科学技术上都少不了使用塑料材料。塑料与人们的日常生活也密切相关，如超市里货架上琳琅满目的塑料制品、居室装修

用的各种装饰材料,人们平常生活、工作学习中使用的各种制品,都无一不跟塑料材料有关。

正是由于塑料有着如此广泛的应用,塑料工业就成了国民经济中的一个重要行业,其增长速度与国民经济的增速高度相关。从塑料工业历年的增长情况来看,中国塑料工业的增长速度比GDP(国民经济生产总值)增速一般要高出3~5个百分点。在整个国民经济中,塑料既是工业产品,又是新型材料,它对于其他相关行业的发展起着十分重要的作用。近几年,塑料制品的产值一直保持持续稳定增长的势头,每年增幅都保持在10%以上。

中国加入世贸组织后,塑料行业出口和创汇都在逐年增加,而进口却在减少。以人造合成革为例,过去进口量最多时每年达15万吨以上,现在只有8万吨左右。此外,由于与国外交流增多,促进了企业的技术进步和管理水平的更新,许多企业为了在激烈的市场竞争中站稳脚跟,需要引进大批的专业人才。

高分子材料加工专业开设的主要专业课程有《高分子材料基本加工工艺》、《高分子材料改性》、《高分子材料加工工艺设计》、《高分子材料加工设备》、《高分子材料成型模具》、《高分子材料成型设备》等专业课程。要学好这些专业课程,就必须首先要学好《高分子材料化学基础》课程。如高分子材料酚醛树脂,是苯酚和甲醛在不同条件下聚合而成的线型、体型两种结构,由于结构不同,其性能和用途就不同;又如ABS树脂,是由丙烯腈、1,3-丁二烯和苯乙烯三种单体聚合而成的。要了解酚醛树脂、ABS树脂的性能、加工过程中的技术问题等,就必须掌握合成酚醛树脂的单体苯酚、甲醛,合成ABS树脂的单体丙烯腈、1,3-丁二烯和苯乙烯这些单体的性质。对高分子材料进行改性,可以采用许多方法,选用某一种方法就得熟悉这些化合物的性质,高聚物在聚合过程中采用什么方法聚合、聚合物如何接枝、聚合度如何变大等等,这些都是《高分子材料化学基础》中需要阐述的内容。因此《高分子材料化学基础》课程,是学好本专业课程的重要基础。

三、《高分子材料化学基础》课程的学习方法

本课程是一门综合性较强的课程,涉及到化学学科的许多分支,各分支之间既有相互联系,又有相对的独立性,内容非常丰富。在学习中,首先要注意培养自己的辩证唯物主义的科学思想,树立正确的方法论,注重培养自己独立分析问题和解决问题的能力。在学习方法上,要十分重视各知识点的前后联系和衔接,逐步提高自己的自学能力,独立思考的能力。根据教材中每章的学习指南,认真抓好几个环节,即课前要认真预习,把预习中遇到的难以理解的问题作好标记,在上课时认真听老师对这些难题的分析和解释,并且要做好课堂笔记,课后要及时复习,独立完成作业,每学完一章后要归纳总结,找出重点,持之以恒。在学习中还要善于摸索学习规律,做到举一反三,触类旁通。化学是一门实验性很强的学科,在化学实验中要弄懂原理,正确操作,仔细观察现象,认真分析实验结论。把课堂上所学的理论知识与实践结合起来,这样既巩固了课堂知识,又掌握了实践技能,也提高了自己解决实际问题的能力。

物质结构基础

学习目的与要求

1. 了解四个量子数的名称、符号、取值和物理意义，它们之间的制约关系，并能用四个量子数讨论原子的运动状态；熟悉 s、p、d 电子云的形状和空间的伸展方向。

2. 熟悉核外电子排布原理和 Pauling 近似能级图，能熟练写出常见元素原子的核外电子层结构，并能确定它们在周期表中的位置；掌握周期表中元素的分区、结构特征；熟悉原子半径、电离能、电子亲和能和电负性的变化规律。

3. 会运用杂化轨道理论判断分子的几何构型；了解键能、键长、键角的概念；了解分子间力与氢键，并能用分子间力与氢键讨论对物质性质的影响。

4. 了解分子晶体、原子晶体、离子晶体、金属晶体、层状晶体的特征；掌握晶格能的定义；了解极化力、变形性、极化率和极化作用的概念，并能运用离子极化讨论对物质性质的影响。

第一节 原子结构和元素周期律

一、氢原子光谱特征及原子结构模型

1. 氢原子光谱

把装有少量氢气的真空放电管，通以高压电流，氢气放出玫瑰色的可见光、紫外光和红外光，所产生的光通过三棱镜，则得到一系列按波长次序排列的不连续的氢原子光谱。氢原子光谱在红外光区、紫外光区和可见光区都有几条不同的特征谱线。氢原子光谱在可见光范围内有 5 条比较明显的谱线，分别为：红、青、蓝和两条紫线（图 1-1），通常用 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 、 H_ϵ 来表示。它们的波长依次为 656.3nm、486.1nm、434.0nm、410.2nm 和 397.0nm。

如何解释氢原子光谱的实验事实呢？按照经典电磁学理论，电子绕核作圆周旋转时，必然会发射电磁波，这样电子的能量越来越小，电子逐渐向核靠近，最后落到核上，原子湮

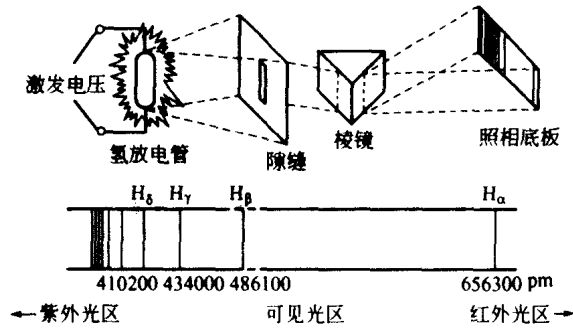


图 1-1 氢原子光谱实验

灭。又由于绕核旋转的电子不断地放出能量，因此发射出的电磁波频率应该是连续的，即产生的光谱应是连续光谱。上述结论与事实矛盾，因为原子是稳定存在的，产生的原子光谱不是连续的而是线状的。1913年，丹麦青年物理学家 Bohr 提出的原子结构新模型解决了这个矛盾，同时也解释了氢原子光谱。

2. Bohr 原子结构模型

Bohr 为了解释氢原子光谱，将 Planck 量子论应用于核原子模型，他根据辐射的不连续性和线状光谱有间隔的特性，推论原子中电子的能量也不可能是连续的，而是量子化的，大胆地提出以下基本假设来建立原子结构模型。

① 核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动，电子在这些轨道上运动时不吸收也不辐射能量，处于一种稳定态。

② 电子在不同轨道运动时可具有不同的能量，电子在轨道上运动时所处能量状态称为能级。电子在轨道上运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值，也就是电子的能量是量子化的。Bohr 推算出氢原子的允许能量 E 只限于下式给出的数值

$$E = -B/n^2 \quad (1-1)$$

式中， n 称为量子数，其值可取 1, 2, 3, ... 等任何正整数； B 的值为 $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。当 $n=1$ ，轨道离核最近，能量最低，这种能量状态叫氢原子的基态或最低能级。 $n=2, 3, 4, \dots$ 轨道依次离核渐远，能量逐渐升高，这些较高能量状态的氢原子叫激发态。

③ 电子在不同轨道之间跃迁时，原子会吸收或辐射出光子。吸收或辐射出光子能量的多少决定于跃迁前后的两个轨道能量之差，即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-2)$$

应用上述 Bohr 原子结构模型，可以定量地解释氢原子光谱的不连续性。氢原子如从外界获得能量，电子将由基态跃迁到激发态。因为原子中两个能级间的能量差是确定的，当不稳定的激发态的电子自发地回到较低的能级时，就以光能形式释放出有确定频率的光，如可见光谱线，就是电子从 $n=3, 4, 5, 6, \dots$ 等能级跃迁到 $n=2$ 能级时所放出的辐射；其中最亮的一条红线 (H_α) 是由 $n=3$ 能级跃迁到 $n=2$ 能级时所放出的，第二条 (H_β) 则是由 $n=4$ 能级跃迁到 $n=2$ 能级时所放出的。正是这种能级的不连续性，使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线。

Bohr 理论虽然成功地解释了氢原子光谱，但它仍具有很大的局限性。它只能解释氢原子及一些单电子离子（或称类氢离子，如 He^+ 、 Li^+ 、 Be^{2+} 、... 等）的光谱，而对于这些

光谱的精细结构根本无能为力；对于多电子原子，即使只有两个电子的 He 原子，其光谱的计算值与实验结果也有很大出入。因此，Bohr 原子结构模型不可避免地要被新的模型（即原子的量子力学模型）所替代。

二、微观粒子运动的特性及其本质

1. 微观粒子的波粒二象性

1924 年，法国青年物理学家 Louis de Broglie 在光的波粒二象性的启发下，大胆提出电子等实物微粒也具有波粒二象性。他认为：正像波能伴随光子一样，波也以某种方式伴随具有一定能量和一定动量 (p) 的电子等微观粒子，他第一次提出著名的 De Broglie 关系式

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-3)$$

式中， m 代表微粒如电子的质量； v 为微粒的运动速率；Planck 常数 h 将微粒的粒子性 (p 是粒子性的特征) 和波动性 (λ 是波动性的特征) 定量地联系起来。

De Broglie 关系式在 1927 年为电子衍射实验所证实。Davisson 和 Germer 采用一束电子流，经加速并通过单晶体（晶体中质点按一定方式排列，相当于一个光栅），可以清楚地观察到电子的衍射图样（图 1-2），根据电子衍射图计算得到的电子射线的波长与 De Broglie 关系式预期的波长一致。用 α 粒子、中子、原子或分子等粒子流做类似实验，都同样可以观察到衍射现象，完全证实了实物微粒具有波动性的结论。

2. 测不准原理及几率分布

具有波粒二象性的微观粒子和宏观物体的运动规律有很大的不同。若是用光学显微镜去观察原子中电子的位置，光遇到大小与其波长相近的物体会产生衍射，故物体位置测量的准确性受入射光波长的限制。用光去测量物体位置的精确度 (Δx) 不能超过光的波长，如果被测物体本身就小于光的波长，由于光会发生衍射，物体不能成像。电子是极小的微粒，要准确测其位置必须使用波长极短的光，但根据 De Broglie 公式

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-4)$$

光的波长愈短，其光子的动量愈高，若以这种高能光子测量电子的位置，光子与电子相碰时就会将动量传给电子，使电子动量变化 (Δp) 增大；反之，若使用长波的光，电子动量变化不大，但其位置的测量误差加大。这意味着不可能同时而又准确地测量出电子的位置和动量，这是 1926 年 Heisenberg 提出的测不准原理。这表明具有波动性的微观粒子和宏观质点具有完全不同的运动特性，不能同时确定它们的位置和动量。

电子衍射实验还表明，运动无轨迹的电子在空间只有一个几率分布。如一束较强的电子流经过晶体衍射，各电子不会落在照相底片的同一点上，电子落在底片中间部分机会多，该区域的衍射图样就较深，那些较浅的区域表明电子到达机会少。如果改用很弱的电子流进行实验，使得电子一个个到达底片上，虽每个电子到达的位置不能预测，但它们不会重叠在一起。用弱电子流经足够长的时间，电子在衍射图中各处出现的机会与用强电子流出现的机会

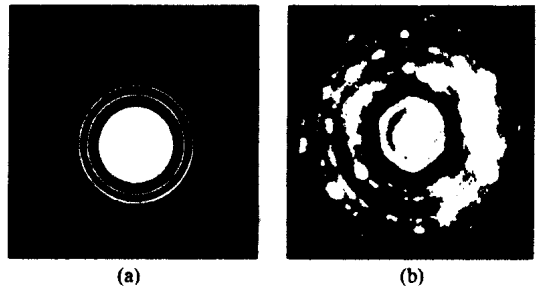


图 1-2 电子通过 Al 箔 (a) 和石墨 (b) 的衍射图

是一样的，我们称电子的几率分布相同。由此可见，具有波动性的电子在空间的几率分布规律是与电子运动的统计性联系在一起的。

对大量粒子行为而言，粒子出现数目多的区域衍射强度（或波动强度）大，粒子出现数目少的区域衍射强度小。对一个粒子的行为而言，粒子到达机会多的区域是衍射强度大的地方。所以这种几率分布规律又与波的强度有关，波的强度反映粒子出现几率的大小。在这个意义上讲实物微粒波是一种几率波。

综上所述，具有波动性的微观粒子不再服从经典力学规律，而遵循测不准原理。它们的运动没有确定的轨道，只有一定的和波的强度大小成正比的空间几率分布规律。

三、氢原子结构及其量子力学表征

1926年，奥地利物理学家 Schrödinger 把微观粒子的运动用类似于表示光波动的运动方程来描述，从而提出了描写核外电子运动状态的波动方程，建立了近代量子力学理论。波动方程又称 Schrödinger 方程，由于解该方程很复杂，在此不做介绍。

1. 波函数与原子轨道

Schrödinger 方程有非常多的解，而要使所求的解具有特定的物理意义，需有边界条件的限制，从而确定三个量子数，它们只能取如下数值

$$n=1, 2, 3, \dots, \infty$$

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1, \text{可取 } n \text{ 个数值}$$

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \text{可取 } 2l+1 \text{ 个数值}$$

用一套三个量子数 (n, l, m) 解 Schrödinger 方程，可得波函数的径向部分 $R_{nl}(r)$ 和角度部分 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的解，将二者相乘，便得一个波函数的数学函数式。由上可知，波函数可用一组量子数 n, l, m 来描述，每一个由一组量子数所确定的波函数表示电子的一种运动状态。在量子力学中，把三个量子数都有确定值的波函数称为一个原子轨道。例如， $n=1, l=0, m=0$ 所描述的波函数 Ψ_{100} ，称为 1s 原子轨道。波函数和原子轨道是同义词。必须注意，这里原子轨道的含义不同于宏观物体的运动轨道，也不同于 Bohr 所说的固定轨道，它指的是电子的一种空间运动状态。

2. 概率密度和电子云

电磁波的波函数直接描述了电磁场振动大小。但微观粒子（如电子）的波函数本身则没有这样直观的物理意义，它的物理意义是通过 $|\Psi|^2$ 来理解， $|\Psi|^2$ 代表微粒在空间某点出现的概率密度。按照光的传播理论，波函数 Ψ 描写电场或磁场的大小， $|\Psi|^2$ 与光的强度即光子密度成正比。由于实物微粒如电子能产生与光相似的衍射图像，因此，可以认为电子波的 $|\Psi|^2$ 可以代表电子在空间某点 (r, θ, ϕ) 波的强度，又可代表电子出现的概率密度。人们又称概率密度的形象表示为电子云，因此电子在空间各点 $|\Psi|^2$ 值的大小就反映电子在各点的几率密度大小（电子云稀密），电子在该点附近体积 $(d\tau)$ 内的概率就等于 $\Psi^2 d\tau$ 。

由于数学上对氢原子和类氢离子波函数的解为

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1-5)$$

若将式 (1-5) 平方，得

$$\Psi_{n,l,m}^2(r, \theta, \phi) = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m}^2(\theta, \phi) \quad (1-6)$$