



“十二五”职业教育国家规划教材
经全国职业教育教材审定委员会审定

高分子材料 化学基础

GAOFENZI CAILIAO HUAXUE JICHU

3 第三版
EDITION

郭建民 主编



化学工业出版社



“十二五”职业教育国家规划教材
经全国职业教育教材审定委员会审定

高分子材料化学基础

第三版

郭建民 主编



化学工业出版社

·北京·

本书以高分子化学为主线,把高分子化学、无机化学、有机化学和物理化学这四大化学中的相关知识内容进行整合。全书共十一章,包括物质的结构与性质,认识有机化合物与高分子,烃和碳链高聚物——饱和烃、不饱和烃、芳香烃和卤代烃,含氧有机物与杂链高聚物——醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物,含氮有机物与杂链高聚物——胺、腈、异腈、异氰酸酯,认识有机化合物的立体结构,杂环化合物与高分子材料助剂,化学反应原理——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,表面现象及其在材料科学中的应用,高聚物的聚合反应——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。每章前有知识目标,章后有本章小结和习题。

本书可作为高职高专院校中高分子材料应用技术、高分子材料加工技术等相近专业用书,也可供其他院校有关专业及有关科技人员教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料化学基础/郭建民主编. —3版. —北京:化学工业出版社. 2015. 1

“十二五”职业教育国家规划教材

ISBN 978-7-122-21917-6

I. ①高… II. ①郭… III. ①高分子材料-高分子化学-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第225569号

责任编辑:于卉
责任校对:陶燕华

文字编辑:刘志茹
装帧设计:王晓宇

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)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张19 字数501千字 2015年8月北京第3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: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材自第一版出版以来，已通过九年多的教学实践，使用该教材的院校先后提出了许多宝贵的意见，随着教学改革的深入，现对教材再次进行修订。

本教材对高分子材料应用技术和高分子材料加工技术及相近专业适用，是“十二五”职业教育国家级规划教材。

本教材在这次修订过程中，根据高职高专人才培养的要求，突出以培养高素质、高技能、应用型人才为宗旨，充分考虑高职高专学生的特点，根据专业的特点和要求，把四大化学中的相关内容进行整合，着重按项目化教学的要求，使学生在在学习中有身临企业生产一线的感觉，使学生有兴趣学，有积极性动手练，有创造性地干。在修订中，进一步淡化理论知识，更加强调专业知识和专业技能知识。例如，物质的结构与性质、物理化学知识等，在保证专业知识和后续课程够用的情况下，淡化抽象的理论知识，对第十章和第十一章高分子化学的内容进一步进行了优化，使教材更加贴近专业实际、更加贴近企业生产一线的要求。另外，为了便于学生掌握，在每章章前都有知识目标，章后还增加本章小结的内容。在聘请编写本教材的老师时，挑选的都是塑料企业和化工行业生产经常锻炼的并有丰富教学经验的老师。

本书由常州轻工职业技术学院郭建民老师担任主编，并编写了绪论、第一章、第四章，常州轻工职业技术学院的徐应林老师编写了第十章、第十一章，广东轻工职业技术学院刘青山老师编写了第八章、第九章，常州轻工职业技术学院的马洪霞老师编写了第五章、第六章，常州轻工职业技术学院的胡友勤老师编写了第二章、第三章和第七章，全书由郭建民老师负责统稿。

由于笔者水平有限，修订时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请使用本教材的师生批评指正，不胜感激。

编 者
2015年5月

第一版前言

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。

由于笔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

第二版前言

本教材自第一版出版以来，已使用了五年，使用该教材的学校先后提出了许多宝贵的意见，随着教学改革的深入，现对教材进行修订。

本教材适合高分子材料应用技术和高分子材料加工技术专业及相近化工类专业的学生使用。

本教材在修订过程中，根据高职高专人才培养的要求，突出以培养高素质、高技能、应用型人才为宗旨，充分考虑高职高专学生的特点，紧密结合专业教学的要求，既注重教材的先进性和实用性相结合，又注意到理论与实践相结合，本着对高职高专学生“必需、够用”为出发点，弱化理论，强化技能。例如，对第一章物质结构基础作了较大幅度的调整和修改，对第八章物理化学基础作了删减和修改，删除了理论性强、偏深和较复杂的内容，对第十章和第十一章的内容进行了重写，使教材更加贴近专业教学的要求。

本书由常州轻工职业技术学院郭建民老师担任主编，并编写了第一章、第四章、第六章、第七章；常州工程职业技术学院潘玉琴老师和常州轻工职业技术学院的徐应林老师编写了第二章、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了第五章、第八章、第九章；平原大学陈改荣老师参与编写了第一章；平原大学王颖老师编写了第三章中的第二至第五节，全书由郭建民老师统稿。

由于笔者水平有限，编写时间仓促，书中不妥之处敬请使用本教材的同志提出批评指正。不胜感激。

编者
2009年1月

目 录

绪论	1		
一、本课程内容简介	1	三、本课程的学习方法	2
二、本课程在本专业中的地位和作用	1		
第一章 物质的结构与性质	3		
第一节 原子结构和元素周期律	3	四、氢键	17
一、原子的组成	3	第三节 晶体结构	18
二、原子核外电子的运动状态	4	一、离子晶体	18
三、元素周期律	7	二、分子晶体	18
四、元素基本性质变化的周期性	8	三、原子晶体	19
第二节 分子结构和分子间力、氢键	10	四、金属晶体	19
一、离子键	10	五、晶体缺陷	20
二、共价键	11	本章小结	20
三、分子间作用力	15	习题一	21
第二章 认识有机化合物与高分子	23		
第一节 认识有机化合物	23	一、高分子的由来	28
一、有机化合物	23	二、高分子化合物的特点	28
二、有机化合物的性质特点	23	三、高聚物的相对分子质量	29
三、有机化合物的结构特点	24	四、高分子链结构	30
四、有机化合物结构的表示方法	25	五、高分子科学	31
五、共价键的断裂与化学反应类型	26	本章小结	32
六、有机化合物的分类	26	习题二	32
第二节 认识高分子	28		
第三章 烃和碳链高聚物	34		
第一节 饱和烃	34	一、单环芳烃	59
一、烷烃的通式和同分异构	34	二、稠环和多环芳烃	65
二、碳原子与氢原子的类型	35	三、重要的芳烃及高聚物	66
三、命名	36	第四节 卤代烃	67
四、结构	38	一、卤代烃的分类	67
五、物理性质	39	二、卤代烃的同分异构	67
六、化学性质	41	三、命名	68
七、应用	44	四、卤代烃的物理性质	68
第二节 不饱和烃	45	五、卤代烃的化学性质	69
一、烯烃	45	六、重要的卤代烃及高聚物	72
二、炔烃	54	本章小结	73
三、重要的不饱和烃及高聚物	57	习题三	73
第三节 芳香烃	59		

第四章 含氧有机物与杂链高聚物	76		
第一节 醇、酚、醚	76	三、醛、酮的化学性质	94
一、醇	76	第三节 羧酸及其衍生物	102
二、酚	82	一、羧酸	102
三、醚	88	二、羧酸衍生物	109
第二节 醛和酮	92	本章小结	116
一、醛、酮的分类、同分异构和命名	92	习题四	117
二、醛、酮的物理性质	94		
第五章 含氮(硅)有机物与杂链高聚物	123		
第一节 胺	123	第四节 含氮杂链高聚物	138
一、胺的分类和命名	123	一、聚酰胺	138
二、胺的物理性质	125	二、聚丙烯酰胺	139
三、胺的化学性质	126	三、聚酰亚胺	140
四、重要的胺及高聚物	130	四、聚氨酯	140
第二节 脲、异脲与异氰酸酯	131	五、脲醛树脂	142
一、脲	131	第五节 含硅化合物和元素有机高聚物	142
二、异氰酸酯	132	一、硅及重要的硅化合物	142
三、重要的脲及高聚物	133	二、有机硅高聚物	145
第三节 重氮和偶氮化合物	134	本章小结	147
一、重氮化合物	134	习题五	148
二、偶氮化合物	137		
第六章 认识有机化合物的立体结构	151		
第一节 构象异构	151	第二节 对映异构	154
一、乙烷的构象	151	一、物质的旋光性	154
二、正丁烷的构象	152	二、对映异构	155
三、直链烷烃的平面锯齿形构象	153	本章小结	158
四、晶体中高分子链的构象	153	习题六	158
第七章 杂环化合物与高分子材料助剂	160		
第一节 初识杂环化合物	160	四、吡啶	166
一、杂环化合物的分类	160	五、喹啉	168
二、杂环化合物的命名	161	第四节 杂环化合物在高分子材	
第二节 杂环化合物的结构与物理性质	162	料中的应用	169
一、杂环化合物的结构	162	一、聚吡咯	169
二、杂环化合物的物理性质	162	二、聚噻吩	169
第三节 杂环化合物的化学性质	163	三、呋喃树脂	169
一、呋喃及其衍生物	163	本章小结	170
二、噻吩	165	习题七	170
三、吡咯	165		
第八章 化学反应原理	172		
第一节 认识热力学的基本概念	172	三、热力学标准态	174
一、体系与环境	173	四、热力学能	175
二、状态与状态函数	173	五、焓及其性质	175

第二节 热力学第一定律	176	一、化学平衡	187
一、热力学第一定律	176	二、化学平衡体系的计算	190
二、热力学第一定律的应用	177	三、化学平衡的移动	192
第三节 热力学第二定律	179	四、化学反应速率	193
一、自发过程及其特征	179	第六节 溶液与相平衡	197
二、热力学第二定律	180	一、稀溶液的两个经验定律	197
三、混乱度和熵	180	二、相律	198
第四节 吉布斯函数	184	三、单组分体系	201
一、吉布斯函数及其判据式	184	四、二组分双液体系	203
二、吉布斯函数的物理意义	185	本章小结	205
三、标准生成吉布斯函数	185	习题八	207
第五节 化学平衡和化学反应速率	187		
第九章 表面现象及其在材料科学中的应用	210	三、溶胶的动力学性质	217
第一节 表面现象	210	四、溶胶的电性质	218
一、物质的表面特性	210	五、溶胶的热力学不稳定性	221
二、吸附	213	本章小结	222
第二节 分散体系	216	习题九	223
一、分散体系的分类	216		
二、溶胶的光学性质	217		
第十章 高聚物的聚合反应	225	二、自由基聚合	240
第一节 概述	225	三、阳离子型聚合	247
一、按单体和聚合物在组成和结构上 发生的变化分类	225	四、阴离子型聚合	250
二、按聚合机理或动力学分类	226	五、定向聚合	252
第二节 逐步聚合反应	226	六、连锁聚合反应的实施方法	254
一、概述	226	第四节 共聚合反应	259
二、缩聚反应	227	一、共聚合反应与共聚物	259
三、线型缩聚反应	229	二、共聚反应机理	260
四、体型缩聚反应	233	三、其他共聚合反应	261
五、缩聚反应的实施方法	237	本章小结	261
第三节 连锁聚合反应	238	习题十	262
一、概述	238		
第十一章 高聚物的化学反应	264		
第一节 概述	264	一、离子交换树脂	270
一、研究高聚物化学反应的意义	264	二、高分子药物	271
二、高聚物化学反应的特点	265	三、高分子试剂	271
三、高聚物化学反应的分类	267	四、高分子催化剂	272
第二节 高聚物的官能团反应	267	五、具有光、电、磁性能的功能 高分子	273
一、纤维素的化学处理	267	第四节 高聚物的交联与扩链反应	275
二、聚醋酸乙烯酯的水解	268	一、高聚物的交联反应	275
三、烯类聚合物的氯化及脱氯反应	268	二、高聚物的扩链反应	277
四、环化反应	269	第五节 高聚物的降解反应	278
第三节 功能高分子	270		

一、研究高聚物降解的意义	278	二、引起高聚物老化的因素	283
二、高聚物的降解机理	279	三、高聚物的防老化	284
三、降解反应的类型	280	本章小结	285
第六节 高聚物的老化与稳定	283	习题十一	285
一、高聚物的老化现象	283		
附录一 在 100kPa、298K 时一些单质和化合物的热力学函数	287		
附录二 常见物理和化学常数 (1986 年国际推荐值)	290		
参考文献	291		

绪 论

一、本课程内容简介

《高分子材料化学基础》是“十二五”职业教育国家规划立项教材，为了适应高分子材料应用技术、高分子材料加工技术及相关化工类专业的需要，把无机化学、有机化学、物理化学和高分子化学这四大化学的相关知识内容进行了初步整合。全书以高分子化学为主线，从认识物质结构与性质开始，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率和机理；还着重介绍了高聚物的分类方法、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、聚合度变大的化学反应和高聚物的降解等内容。

二、本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。高分子材料在现代化建设中起着极为重要的作用。工业上，如大多数塑料除了在低频、低压条件下具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；又如各种氟塑料、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，如利用聚丙烯、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，例如航天、航空工业，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。塑料与我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，我们平常生活、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重要和广泛的应用，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，我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，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。

我国加入世界贸易组织后，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提高，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。

高分子材料应用技术、高分子材料加工技术专业，是为塑料工业培养大批的中、高级专门人才的专业。本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、体型两种结构的材料，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。如要熟知酚醛树脂、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。又如，要对高分子材料进行改性，可以采用许多方法，而选用某一种方法就得熟悉这些化合物的性质，还有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，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专业基础课。只有首先学好了《高分子材料化学基础》课程，才能更好地学好专业课程，为今后的就业或继续升学打下坚实的基础。因此，本课程在专业中的地位就显而易见了。

三、本课程的学习方法

本课程是一门综合性较强的课程，涉及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。在学习过程中，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做好标记，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。在学习过程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，对本课程要求做的一些化学实验，都必须认真做好，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，提高了自己解决实际问题的能力。

物质的结构与性质

知识与技能目标

1. 了解原子结构的基本概念，理解电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子自旋的物理意义。
2. 掌握核外电子排布的三条规律。
3. 了解元素周期律和元素周期表，熟悉元素周期表中原子半径、电离能、电子亲和能的变化规律。
4. 掌握离子键、共价键的概念和性质，掌握分子间力、氢键的概念和性质。
5. 掌握离子晶体、分子晶体、原子晶体的特征；了解极化力、变形性、极化率和极化作用的概念，并学会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

世界万物，变化无穷。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。我们已经学过一些有关物质结构的知识，知道原子是参加化学反应的最小微粒。也就是说，在化学反应中，原子的种类和数目并没有变化，只是原子核外的电子进行了重新排列。为了更好地学习、掌握物质的性质及变化规律，了解原子的结构，特别是核外电子的运动是具有十分重要的意义的。

一、原子的组成

原子由位于原子中心，带正电荷的原子核和核外围绕核做高速运动的带负电荷的电子组成。每个电子带1个单位($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)负电荷。原子很小，原子核更小，它的半径是原子的万分之一，它的体积只占原子体积的几千亿分之一。所以有人形象地说，原子内部是很“空旷”的。原子核虽小，但它还是由质子和中子构成的。每个质子带一个单位正电荷，中子不带电。为了以后研究方便，人们按核电荷数由小到大的顺序给元素编号，这种序号叫做元素的原子序数。所以，原子核所带的电荷数（核电荷数 Z ）由质子数来决定，如表 1-1 所示。

电子的质量很小，仅为质子质量的 $1/1836$ ，原子的质量主要集中在原子核上。质子和中子的相对质量分别为 1.0072 和 1.0086，如果忽略电子的质量，将原子核内所有的质子和中子相对质量取整数值加起来所得的数值叫做质量数，用符号 A 表示。

表 1-1 质子、中子、电子的主要物理性质

原子的组成		电量 (以 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 为标准)	质 量	
			绝对质量/kg	相对质量 (以碳 12 原子质量的 1/12 为标准)
原子核	质子	+1	1.6726×10^{-27}	1.0072
	中子	电中性	1.6748×10^{-27}	1.0086
电子		-1	9.1095×10^{-31}	1/1836

构成原子的微粒数之间存在如下关系：

$$\text{原子序数} = \text{核电荷数}(Z) = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

要表示某种原子的组成，一般是将元素的原子序数（即质子数）写在元素符号的左下角，将质量数写在左上角，即 ${}^A_Z\text{X}$ 的形式。例如：硫的原子序数是 16，质量数是 32，可写作 ${}^{32}_{16}\text{S}$ 。

二、原子核外电子的运动状态

在化学反应中，通常原子核并不发生变化，只是某些核外电子发生变迁。因此，只有了解原子核外电子的运动状态和排布规律，才能认识物质的微观世界及化学变化的本质。

(一) 电子云

生活中见到汽车在公路上奔驰，飞机在天空飞行，这些宏观物体在某一时刻的位置都可以测定或计算出来，并描绘出它们的运动轨迹，而质量微小的电子等微观粒子，在极小的空间做高速运动（其速度接近光速），因此，核外电子的运动规律跟上述宏观物体不同，我们

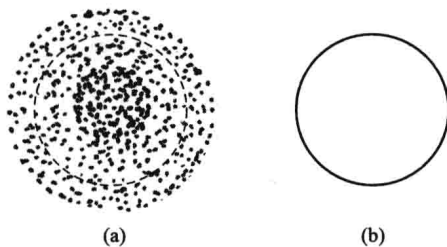


图 1-1 氢原子的电子云示意

无法像宏观物体那样同时测定它的运动速度和位置，也不能描绘它的运动轨迹。在描述核外电子运动时，只能指出它在原子核外空间某区域内出现机会的多少。通常用小黑点的疏密来表示电子在核外空间单位体积内出现机会的多少，如图 1-1。电子在核外空间的球形区域内经常出现，如同一团带负电荷的云雾，笼罩着原子核的周围，人们形象地把它称为电子云。如图 1-1(a) 中，小黑点的疏密表示核外电子

概率密度的大小，即电子在核外空间各处出现机会的多少。电子云的另一种表示方法是电子云界面图，如图 1-1(b)，图中显示的是氢原子电子云界面的剖面图，在该面上每个点的电子云密度相等，界面以内电子出现的概率最大（90%以上），界面以外电子出现的概率最小（10%以下）。

(二) 核外电子的运动状态

核外电子的运动情况是比较复杂的，它的运动状态需要从以下四个方面来描述。

1. 电子层

氢原子核外只有一个电子，所以，氢原子核外电子的运动情况是简单的，但随着原子核电荷数的增加，核外电子数也在增加，核外电子的运动情况也变得复杂。那么，在多电子原子中，核外电子是怎样排布的呢？在多电子原子中，电子间的能量是不同的，能量低的电子，只能在离核近的区域内运动，能量高的电子，在离核远的区域内运动，人们将这些离核距离不等的电子的运动区域叫电子层，用 n 表示。电子层是决定核外电子运动能量的主要

因素。 n 只能取正整数值 1、2、3、 \dots ， n 值的大小反映了电子离核运动的远近和能量的高低， $n=1$ 即第一层，表示电子在离核最近的区域内运动，能量最小； $n=2$ 即第二层，表示电子在离核稍远的区域内运动，能量稍高；依次类推。电子层也可用 K、L、M、N、O、P、Q 等字母表示 $n=1、2、3、4、5、6、7$ 等电子层。

2. 电子亚层和电子云的形状

科学研究表明，即使在同一电子层中，电子的能量也有微小的差异，而且电子云的形状也不同。依据其能量的差异和电子云的形状不同，把同一个电子层又分为一个或几个不同的分层，这些分层叫电子亚层，分别用 s、p、d、f 表示。不同的亚层，电子云的形状不同，s 亚层电子云的形状为球形，如图 1-2 所示，p 电子云的形状为哑铃形，如图 1-3 所示。d 电子云和 f 电子云的形状比较复杂，在此不作介绍。

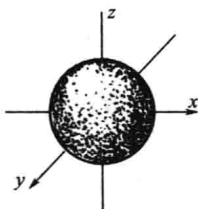


图 1-2 s 电子云

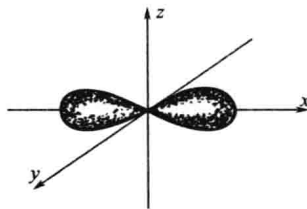


图 1-3 p 电子云

$n=1$ 即 K 层，只有一个亚层，即为 s 亚层，读作 1s 亚层； $n=2$ 即 L 层，分为两个亚层，即为 s 亚层和 p 亚层，读作 2s 亚层和 2p 亚层； $n=3$ 即 M 层，分为三个亚层，分别为 s 亚层、p 亚层和 d 亚层，读作 3s 亚层、3p 亚层和 3d 亚层； $n=4$ 即 L 层，分为四个亚层，分别为 s 亚层、p 亚层、d 亚层和 f 亚层，读作 4s 亚层、4p 亚层、4d 亚层和 4f 亚层。在第一电子层到第四电子层中，电子亚层的数目等于电子层序数。

为了表明电子在核外所处的电子层、电子亚层、能量的高低和电子云的形状，常常把电子层的序数写在亚层符号的前面。例如，处在 K 层中 s 亚层的电子记作 1s 电子；处在 L 层中各亚层的电子，分别记作 4s 电子、4p 电子、4d 电子和 4f 电子等。

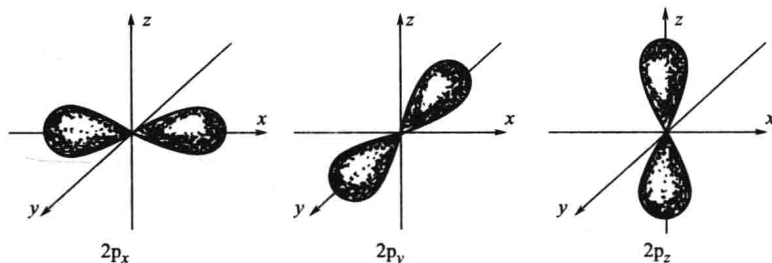


图 1-4 p 电子云的三种伸展方向

3. 电子云的伸展方向

电子云不仅有确定的形状，而且在空间有一定的伸展方向。s 电子云呈球形对称，在空间各个方向上伸展的程度是一样的，把它看作在空间只有一种伸展方向。p 电子云在空间沿着 x 、 y 、 z 轴，有三种伸展方向，如图 1-4 所示。d 电子云在空间有五种伸展方向，f 电子云在空间有七种伸展方向。同一亚层的电子云在空间虽然伸展方向不同，但能量都相同。通常把在一定的电子层中，具有一定形状和伸展方向的电子云所占有的原子空间称为原子轨

道，简称“轨道”。因此，s、p、d、f 亚层就分别有 1、3、5、7 条轨道。可用方框“□”或圆圈“○”表示一条轨道。

现将各电子层可能有的最多轨道数推算如表 1-2。

表 1-2 各电子层可能有的最多轨道数

电子层(n)	电子亚层	每层中的最多轨道数
$n=1$	1s	$1=1^2$
$n=2$	2s2p	$1+3=4=2^2$
$n=3$	3s3p3d	$1+3+5=9=3^2$
$n=4$	4s4p4d4f	$1+3+5+7=16=4^2$
n		n^2

由表 1-2 中可以看出，每个电子层所含有的轨道数，等于该电子层数的平方，即 n^2 ($n \leq 4$)。

4. 电子的自旋

原子核外的电子在围绕原子核运动的同时，本身还有自旋运动。电子的自旋只有两种方向，即顺时针方向或逆时针方向。通常用“↑”和“↓”表示不同的自旋方向。用轨道表示式表示核外电子的运动状态时，应表明其自旋方向。例如， ${}_2\text{He}$ 的 1s 轨道里有两个电子，自旋方向要相反，可表示为 $\uparrow\downarrow$ 。

综上所述，原子核外电子的运动状态要比宏观物体的运动复杂得多，要描述核外一个电子的运动状态时，必须指明它所在的电子层、电子亚层（即电子云的形状）、电子云的伸展方向和电子的自旋方向。

(三) 原子核外电子的排布

1. 泡利不相容原理

1925 年，泡利根据原子的光谱现象和考虑到周期表中每一周期元素的数目，提出一个原则：一个原子中不可能存在四种运动状态完全相同的两个电子。这一原则后来就称为泡利不相容原理。按照这一原理，每个原子轨道上只能容纳自旋方向相反的两个电子，所以对于 n ($n \leq 4$) 个电子层，其轨道总数为 n^2 个，该层能容纳的最多电子数为 $2n^2$ ($n \leq 4$)。

2. 能量最低原理

能量最低原理规定，在不违背不相容原理的前提下，电子的排布方式应使得系统的能量最低。按照这一原理，电子应尽可能优先占据能量最低的原子轨道。

鲍林根据光谱实验结果，总结出多电子原子中原子轨道能量相对高低的一般情况。如图 1-5 所示，每个小方框代表一个原子轨道。从图可见，原子轨道能量是不连续的，像阶梯那样一级一级地变化，因此，通常称图 1-5 为鲍林近似能级图。处在虚线方框内的原子轨道划为同一能级组，图 1-5 中有 7 个能级组。

在氢原子或类氢原子中，由于核外只有一个电子，不存在电子之间的相互作用问题。电子层数不同，亚层相同时，能量不同，例如， $E_{2s} < E_{3s}$ ；电子层数相同，电子亚层不同时，能量也不同，例如， $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。电子层数相同的同一亚层的不同轨道，它们的能量相同，这些轨道就称为等价轨道或简并轨道。在多电子原子中，由于存在着电子之间的相互作用，某些电子层数较大的亚层轨道的能量反而比电子层数较小的亚层轨道的能量要低，如 $E_{4s} < E_{3d}$ ， $E_{5s} < E_{4d}$ 等，这种现象称为能级交错现象。

图 1-5 中方框位置的高低反映了能级的高低，从第三电子层开始就出现了能级交错现象，由于 $E_{4s} < E_{3d}$ ，根据能量最低原理，核外电子充满 3p 轨道后，不是进入 3d 轨道，而

是先进入能量较低的 4s 轨道，4s 轨道充满后再进入 3d 轨道。

根据多电子原子的近似能级图和能量最低原理，可得核外电子填入各层亚层轨道的顺序为： $1s \rightarrow 2s$ 、 $2p \rightarrow 3s$ 、 $3p \rightarrow 4s$ 、 $3d$ 、 $4p \rightarrow 5s$ 、 $4d$ 、 $5p \rightarrow 6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p \rightarrow 7s$ 、 $5f$ 、 $6d$ 、 $7p$ 、……。读者可按图 1-6 电子填入轨道顺序助记图帮助记忆。

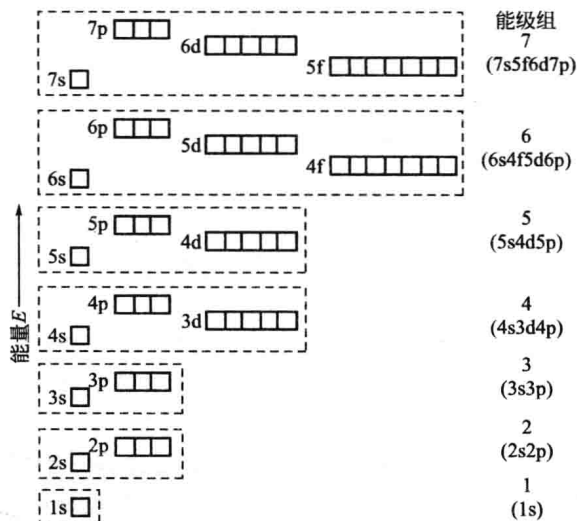


图 1-5 鲍林近似能级图

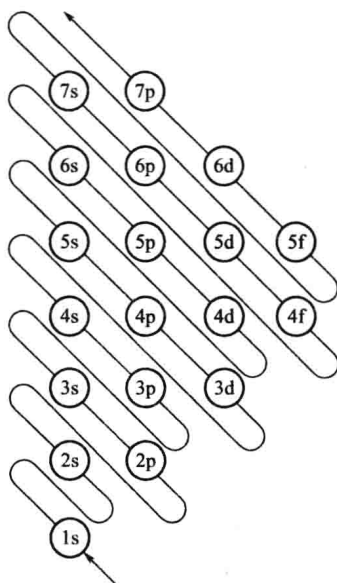


图 1-6 电子填入轨道顺序助记图

3. 洪特规则

1925 年，洪特 (F. Hund) 根据大量光谱实验数据，总结出一条普遍规则：在等价轨道上排布的电子将尽可能分占不同的轨道，而且自旋平行（即自旋状态相同）。例如，碳原子有 6 个电子，按泡利不相容原理和能量最低原理，其电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。按洪特规则，这 2 个 2p 电子的排布应为： $\uparrow \uparrow \square$ ，而不是 $\uparrow \downarrow \square$ ，也不应是 $\uparrow \square \square$ 。

同理，原子序数为 7 的氮元素核外电子排布为： $1s^2 2s^2 2p^3$ ($2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$)，这 3 个 p 电子的电子排布为 $\uparrow \uparrow \uparrow$ 。

原子序数为 8 的氧元素核外电子排布为： $1s^2 2s^2 2p^4$ ($2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$)，这 4 个 p 电子的电子排布为 $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ 。

洪特规则是一个经验规则。后来量子力学计算证明，电子按洪特规则排布，可使原子系统能量最低、最稳定。因为当某一个轨道中已有一个电子时，若另一个电子再进入该轨道与其成对，就必须克服它们之间的相互排斥作用。即需要电子成对能，从而使系统能量增加。因此，电子在等价轨道上采取自旋平行的运动状态，有利于系统的能量降低。

此外，由量子力学的计算表明，作为洪特规则的特例，在等价轨道上，当电子处于全充满（如 p^6, d^{10}, f^{14} ）、半充满（如 p^3, d^5, f^7 ）或全空（如 p^0, d^0, f^0 ）状态时，能量较低，因而是较稳定的状态。

应当指出，核外电子排布的三条原则是根据大量实验事实得出的一般结论。绝大多数原子的核外电子排布符合这三条原则，但也有少数元素例外。随着人们认识的不断深化，这些理论会在实践中不断完善。

三、元素周期律

根据元素周期律，把电子层数相同的各种元素，按原子序数递增的顺序从左到右排成横