

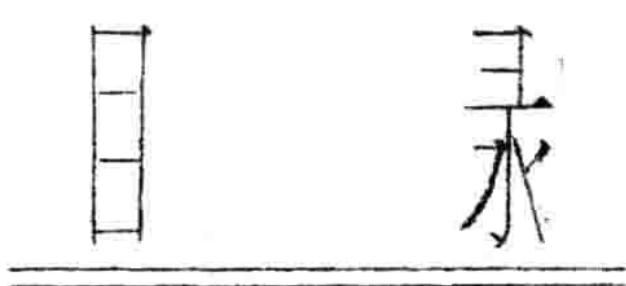
纺织化学

(一)

江汉良 编

西北纺织工学院

一九八四年五月



(一)

第一章 物质结构

§1-1	原子结构	1
一、	核外电子运动的特殊性	2
二、	原子核外电子分布与周期系	12
§1-2	化学键	22
一、	八隅体结构	22
二、	共振体	25
三、	八隅体规则的例外	27
四、	分子轨道理论	28
§1-3	分子结构	35
一、	分子的几何形状	35
二、	范德华力和氢键	39
三、	晶体	49
	思考题与习题	57

第二章 络合物

§2-1	络合物的概念	60
§2-2	络合物的化学键和空间构型	64

一、价键理论	64
二、络合物的空间构型	66
三、晶体场理论	71
四、晶体场理论的应用	74
五、配位场理论	82
§2-3 络合物的电离平衡	84
一、络离子的电离平衡	84
二、络离子电离平衡的移动	87
三、稳定常数的应用	88
§2-4 络合物的应用	91
思考题与习题	96

第三章 有机化合物及工业用油

§3-1 有机化合物的分类和命名	99
§3-2 有机化合物的结构	108
§3-3 几何异构、旋光异构和构象	114
§3-4 有机化合物的重要反应	138
一、氧化反应	138
二、取代反应	145
三、消去反应	164
四、加成反应	168

思考题与习题	178
--------	-----

第四章 碳水化合物

§4-1 单糖、低聚糖及多糖	180
§4-2 淀粉	187
一、淀粉的结构	187
二、淀粉的性质	189
三、其它浆料简介	197
§4-3 纤维素	216
一、纤维素的结构	216
二、纤维素的性质	217
思考题与习题	224

第五章 氨基酸、多肽与蛋白质

§5-1 氨基酸	225
一、氨基酸的构型	226
二、氨基酸的性质	227
§5-2 多肽	235
§5-3 蛋白质	241
一、蛋白质的结构	241
二、副键	245
三、蛋白质的性质	249

§ 5-4	蛋白质纤维	263
一、	羊毛和蚕丝的组成与分子结构	263
二、	羊毛和蚕丝的主要化学性质	265
§ 5-5	丝胶	279
一、	丝胶的组成	283
二、	丝胶的性质	284
	思考题与习题	294

第六章 高分子化合物

§ 6-1	高分子化合物的基本概念	295
一、	什么叫做高分子化合物	295
二、	高分子化合物的分类	298
§ 6-2	高分子化合物的合成	299
一、	加聚反应	299
二、	缩聚反应	305
§ 6-3	高分子化合物的结构与热运动	310
一、	高聚物的分子结构	310
二、	高聚物的热运动	311
三、	大分子间的作用力	313
§ 6-4	高分子化合物的性质	313
一、	高聚物的物理状态和性质	314

二、高聚物的结晶性	316
三、高聚物的机械性能	317
四、高聚物的绝缘性	319
五、高聚物的稳定性	320
六、高聚物的溶解过程	326
§6-5 高分子化合物的加工	327
§6-6 合成纤维	330
一、聚酯纤维	331
二、聚酰胺纤维	339
三、聚丙烯腈纤维	346
四、聚丙烯纤维	353
五、聚乙烯醇纤维	359
六、聚氯乙烯纤维	362
§6-7 工程塑料与合成橡胶	363
思考题与习题	366

第七章 油脂及类脂化合物

§7-1 油脂	368
一、油脂的物理性质	371
二、油脂的化学性质	372
§7-2 蜡	374

一、羊毛蜡	375
二、蚕茧线蜡	377
三、棉蜡	377
§7-3 合成油	379
一、合成油的分类	379
二、硅油	379
§7-4 矿物油	382
一、润滑油	382
二、有机溶剂	388

第一章 物质结构

学习要求:

1. 用微观粒子的波、粒二象性来阐明核外电子运动的特殊性。
2. 通过八隅体规则来复习已学过的离子键、共价键。
3. 用共振体概念来弥补八隅体规则的不足。
4. 用分子轨道理论说明分子的稳定性及顺磁性。
5. 根据电子对互斥理论及杂化轨道理论来判断分子的几何形状。
6. 了解范德华力及氢键对物质性质的影响。

为了深入了解掌握物质的性质和化学变化的规律, 就又要研究物质的微观结构。既原子结构、分子结构和晶体结构。通常人们所遇到的物质除稀有气体外, 都不是以单原子的形式出现, 而是以原子与原子相互化合而形成的分子或晶体的形式出现。因此本章着重讨论元素性质的周期性递变和原子结构的关系, 化学键、范德华力和氢键等内容。

原子轨道的概念是和实验事实相违背的。

一 核外电子运动的特殊性

大量的实验事实表明微观粒子的运动和宏观物体运动不同它具有波的特性，因此电子在核外的运动状态不能运用经典力学的规律去描写，只能通过量子力学（研究微观粒子，如电子、光子、中子、质子、原子、分子等运动规律的科学）的原理才能得到较好的阐明。

1. 微观粒子的波粒二象性：

经典力学认为波与粒是互相排斥的，即有波动性就没有粒子性（粒子是不连续的），有粒子性就没有波动性（波是连续的）。

量子力学认为波与粒是统一的，互不排斥的，对微观粒子来说，即有波动性，又有粒子性，称为波粒二象性。

例如光具有动量（ $p = mv$ ）和能量（ $E = h\nu$ ）这就是光的粒子性，可由光电效应证实。光具有波长 λ 、频率 ν ，这就是光的波动性，可由衍射实验验证。同时从 $p = \frac{h}{\lambda}$ 及 $E = h\nu$ 二式可以看出等式左边为光的粒子性，等式右边是光的波动性，通过普朗克常数把波粒二象性的特殊矛盾给定量的联系起来，揭示出光的二象性。

同理电子是有质量的粒子流具有动量可以做功，由阴极射线实验证明了电子的粒子性。又由电子流通过金属薄片中的空隙（狭缝）产生衍射实验证明了电子的波动性，揭示了电子的二象性。

因此对微观粒子的运动状态是不能用经典力学来描述的。

2. 波函数和原子轨道

根据电子运动的二象性，1926年薛定谔 (E. Schrödinger) 给原子核外电子的运动建立了著名的运动方程称薛定谔方程式。

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

式中 ψ 为粒子的波函数， E 和 V 分别代表总能量和势能， h 为普朗克常数。前三项是与这个粒子相关的波函数 ψ 对 x, y, z 的二阶偏微分。

波动方程式是用数学的数学语言来求解和列出的，不是本课程的任务，本课程将着重介绍通过求解薛定谔方程式所得到的一些重要概念。

从薛定谔方程式所解得的波函数 ψ 不是一个具体数目，是一个描写原子核外电子运动状态的数学函数式。它是空间坐标的函数，即 $\psi(x, y, z)$ ，可以粗略地把 ψ 看成是在 x, y, z 三维空间里能找到该运动电子的一个区域，我们把这个区域叫做原子轨道。因此，波函数 ψ 和原子轨道是同义词。在一定状态下（如基态），每一个电子都有自己的波函数 ψ ，例如 $\psi_s, \psi_p, \psi_d, \psi_f \dots$ 。每一个波函数 ψ 都代表核外电子的某种运动状态，这个运动状态相应于一定的能量 E_k （即该电子处在一定的能级中），能量高低象阶一样故称能级。若把各种波函数和空间坐标（为了求解薛定谔方程式的便利将直角坐标转换成球坐标 r, θ, ϕ 表示）的函数关系用图形表示出来，还可以得到各种波函数的图形。

以下为 ψ 画出它在三维空间里的图形。

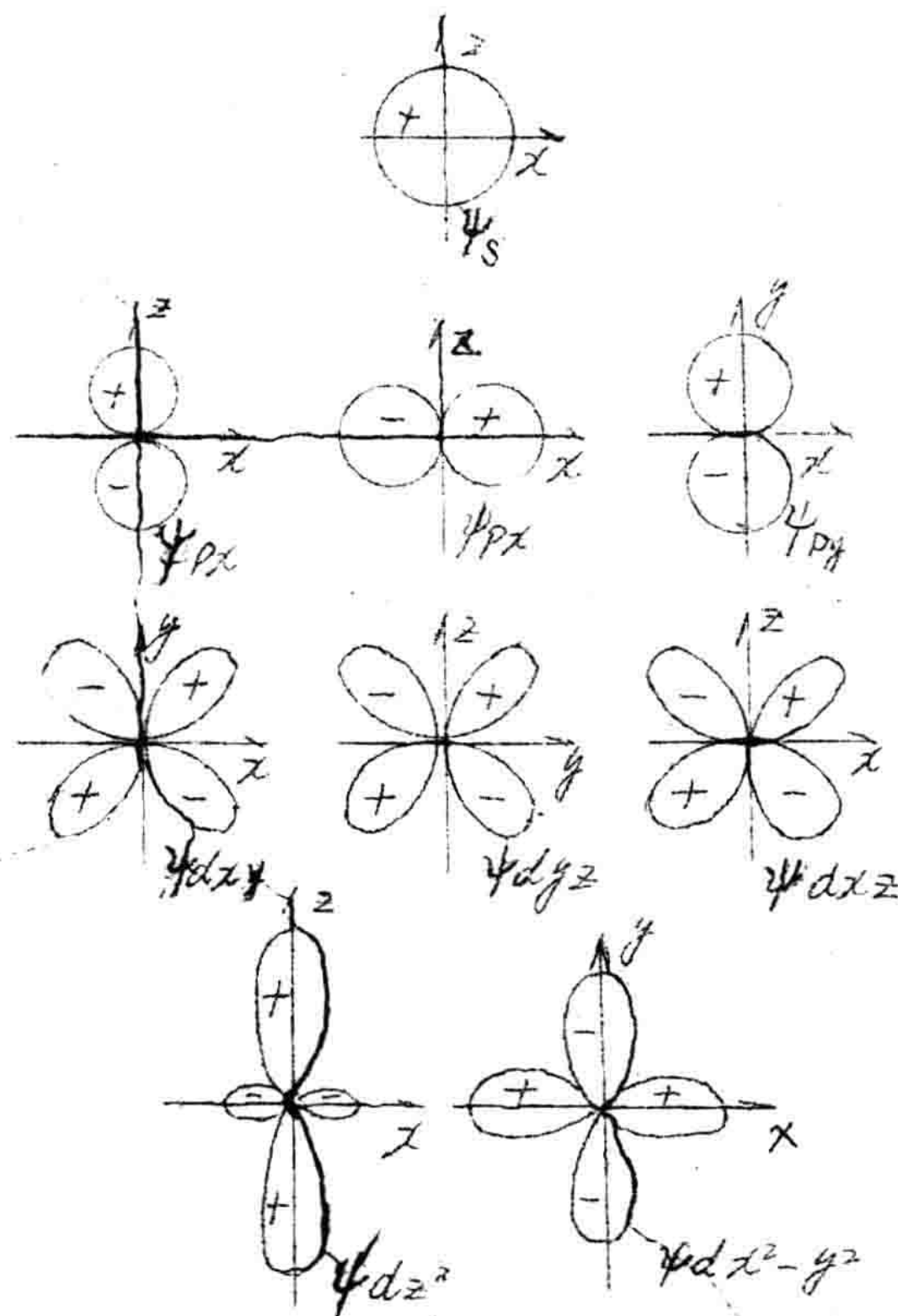


图 1-1 S、p、d 原子轨道角度分布图 (平面图)

在 ψ 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值随 θ 角变化出现正, 负值。这种正负号对于原子轨道重叠形成化学键时有重要的意义。

3. 量子数的概念

量子力学中在解波动方程时用四个参数 (四个量子数) 来确定, 电子空间运动的状态。就好象一个点在空间的位置要由 x, y, z 三个坐标来决定一样。下面分别对这些量子数进行讨论。

(1). 主量子数 n

n 是代表电子离核的平均距离大小及能级的高低, 即 n 可代表核外电子的主层。

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

$$\text{电子层} = K, L, M, N, O, P, Q, \dots$$

当 $n=1$ 时即表示离核最近, 能量最低的主层, $n=2$ 代表着离核次近的主层, ……等等。

$$\text{能量 } E (\text{电子伏特}) = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2}$$

式中 m 为电子质量, e 为电子电荷数, Z 为核电荷数, h 为普朗克常数, n 为主量子数。

例如 氢原子 $E = \frac{-13.6}{n^2} = -13.6 \text{ eV}$

即 $n=1$ $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

以上得出和玻尔理论所导出的结果一样, 这就说明玻尔理论对氢原子能级的阐述是正确的。

(2) 角量子数 l

l 决定 ψ 的形状, 又称付量子数。量子力学指出, 每一个主层是由一个或多个分层的组成的, 每一个分层是用 l 来表示的, 即代表该分层中电子轨道的形状。 l 值可以是 $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ 的正整数。

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{分层符号} = s, p, d, f, g, h, \dots$$

到目前为止对我们有用的符号, 只有 s, p, d, f 四个, 因为对现有元素的基态原子来说, 目前只有这四个分层。

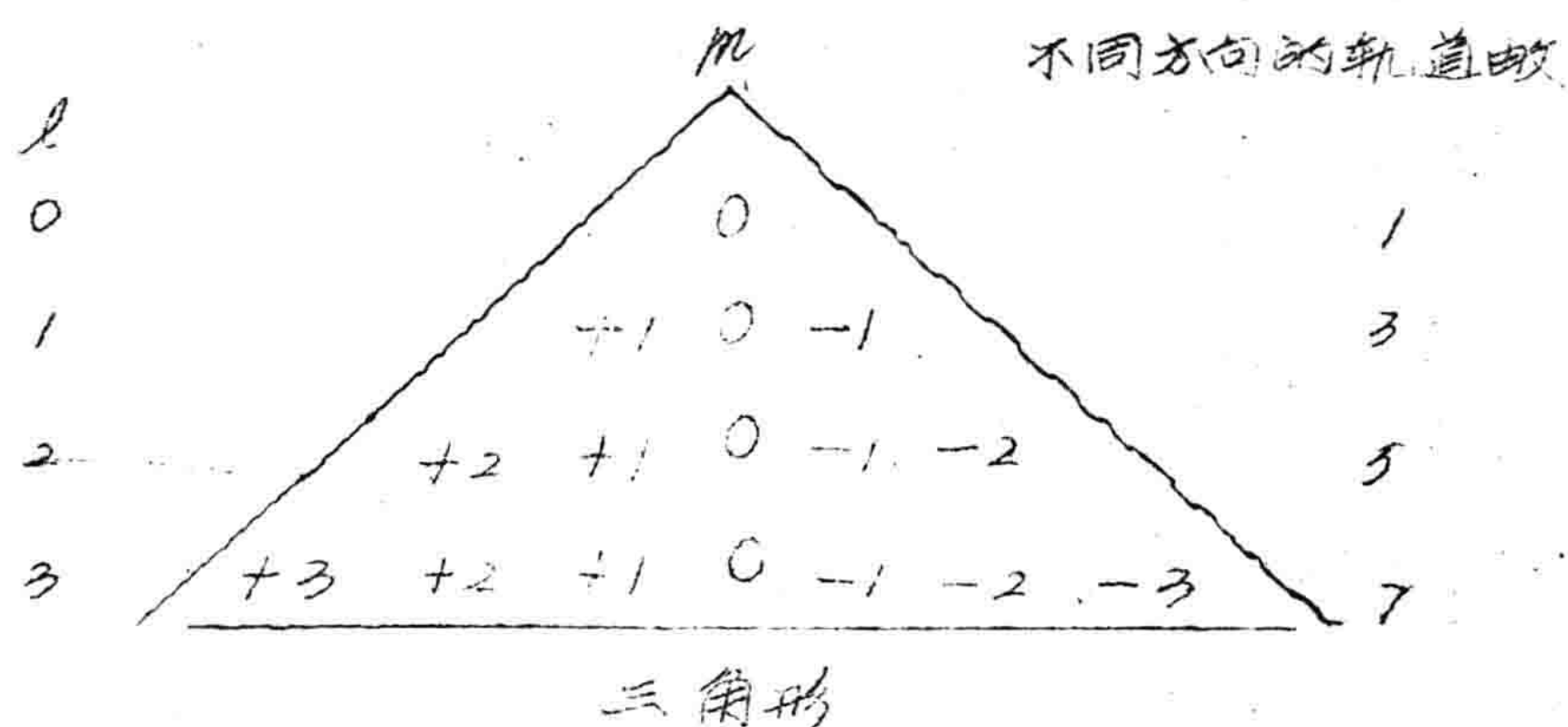
n	l	分层的数
1	0 S	1
2	0, 1 S, P	2
3	0, 1, 2 S, P, d	3
4	0, 1, 2, 3 S, P, d, f	4
---	---	---
n	0, 1, 2, 3, ..., $n-1$	n

以上可以看出每个给定的主能级层中，分层的数目就等于 n 值。

(3) 磁量子数 m 。

在每个分层中由 1 个或几个原子轨道组成的，即 m 是表示原子轨道在空间的伸展方向。一个分层中有几个允许的磁量子数，那么这个分层就有几个不同方向的同类原子轨道。

m 的值是从 l 到 $-l$ 的所有整数（包括 0）。



(4) 自旋量子数 m_s

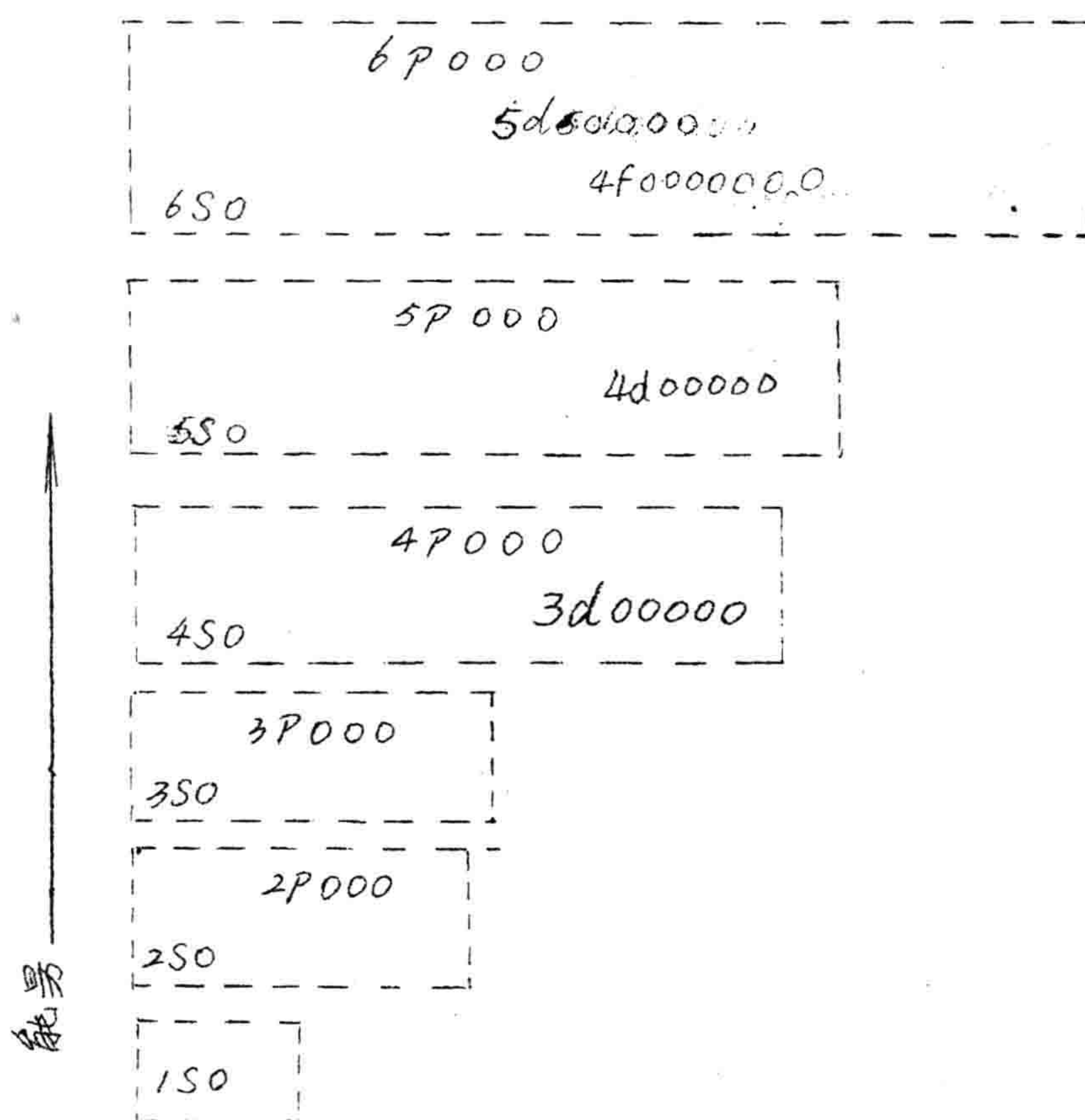
原子中电子除了以极高速度在核外空间运动以外，还有自

旋运动，电子有两种不同方向的自旋，即顺时针方向和逆时针方向的自旋，因此自旋量子数 m_s 有两个值，即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。通常用向上和向下的箭头来表示，即 $\uparrow$ 代表顺时针方向自旋电子， $\downarrow$ 代表逆时针方向自旋电子。

于是可以指出，在原子中的每一个电子可以有一套（4个）量子数，即 n, l, m, m_s ，这四个量子数确定该电子是在哪一个原子轨道中运动（ n, l, m ）和怎样自旋的（ m_s ）。不过要有一个限制，在任何一个原子中不允许两个电子具有同一套（4个）量子数。这个规则叫泡利不相容原理，这个原理规定了在任何一原子轨道中可以容纳两个电子，但这两个电子必须相反自旋。即任何一个 ψ ，只可能容纳 $\uparrow\downarrow$ 二个电子。

量子数	轨道名称	波函数	轨道数	n^2 主层中轨道数	$2n^2$ 主层中最多电子数
$n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	1S	ψ_{1s}	1	1	2
$n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	2S	ψ_{2s}	1	4	8
$n=2 \quad l=1 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	$2p_z$	ψ_{2p_z}	3		
$m=\pm 1 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	$2p_x(+)$ $2p_y(-)$	ψ_{2p_x} ψ_{2p_y}			
$n=3 \quad l=0 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3S 3P _z	ψ_{3s}	1	9	18
$n=3 \quad l=1 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3P _z	ψ_{3p_z}	3		
$m=\pm 1 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3P _x (+) 3P _y (-)	ψ_{3p_x} ψ_{3p_y}			
$n=3 \quad l=2 \quad m=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3d _{z²}	$\psi_{3d_{z^2}}$	5		
$m=\pm 1 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3d _{yz} (+) 3d _{xz} (-)	$\psi_{3d_{yz}}$ $\psi_{3d_{xz}}$			
$m=\pm 2 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$	3d _{x²-y²} (+) 3d _{xy} (-)	$\psi_{3d_{x^2-y^2}}$ $\psi_{3d_{xy}}$			

在多电子原子中原子轨道的能级除决定于主量子数以外，还决定于角量子数。从近似能级图可以看出，当角量子数相同时随着主量子数的增大，轨道的能级升高。例如 $1s < 2s < 3s$ ……， $2p < 3p < 4p$ ……等。当主量子数相同时随着角量子数的增大，轨道的能级升高。例如 $ns < np < nd < nf$ 。还有当主量子数和角量子数都改变时，有时出现“能级交错”现象，即某些主量子数较大的原子轨道其能级反而比主量子数较小的原子轨道低。例如 $4s < 3d$ ， $5s < 4d$ ， $6s < 4f < 5d < 6p$ ， $7s < 5f < 5d$ ……。根据各原子轨道的能级高低还可再把它划分成若



1-2 近似能级图

于能级组如各 1-3 中用点线的方框标示, 同一能级组内各原子轨道的能级较接近, 相邻两能级组之间能级相差较大。原子轨道能级从低到高的顺序为:

1s; 2s; 2p; 3s; 3p; 4s; 3d; 4p; 5s; 4d; 5p;
6s; 4f; 5d; 6p;

图 1-2 中能级组的划分是造成元素能够划分为周期的本质原因, 如表 1-1 所表示。若不按能级组划分则每层最多电子数为 2, 8, 18, 32, 64,

4. 屏蔽效应与穿透效应.

在多电子原子中的电子和氢原子的电子不同, 除受到原子

能 级 组	周期性	每周元素数	每层最多电子数
1s	一	2	2
2s2p	二	8	8
3s3p	三	8	8
4s3d4p	四	18	18
5s4d5p	五	18	18
6s4f5d6p	六	32	32
7s5f6d7p	七	32	32(目前没有)

表 1-1 能级组与周期的关系

核的吸引外, 还存在着和其余电子的相互关系。这对解决多电子原子结构问题带来了困难。有一种近似方法是把多电子原子中其余电子对指定电子的相互作用简单地看成是抵消了一部分核电荷对指定电子的作用, 使核电荷减少, 因而提出了有效核电荷的概念。在多电子原子中其余电子对指定电子抵消核电荷

的作用叫屏蔽效应。其抵消核电荷的程度即屏蔽效应的强弱可以用一个实验事实归纳得到的经验常数即屏蔽常数 (σ) 来衡量。这样有效核电荷数 (Z') 就等于核电荷数 (Z) 减去屏蔽常数 (σ):

$$Z' = Z - \sigma$$

根据上述近似处理方法, 对多电子原子中的每一个电子来说可归结为只受到有效核电荷势场的作用, 和氢原子中的一个电子只受到质子势场的作用相似, 只是核的势场强度不同而已。在一般的情况下, 屏蔽常数可简单地按下面的方法取数: 外层对内层电子为零, 同层电子之间为 0.35 (第一层电子之间为 0.30), $(n-1)$ 层对 n 层为 0.85, $(n-1)$ 层以内的对 n 层为 1.00。例如氢原子的 $Z=2$, 有 2 个 1s 电子, 由于同层电子间存在屏蔽效应, 使作用在 1s 电子上的 $Z' = Z - \sigma = 2.00 - 0.30 = 1.70$ 。又如钠原子的 $Z=11$, 作用在 1s 电子上的 $Z' = Z - \sigma = 11 - 0.30 = 10.70$, 作用在 2s 或 2p 电子上的 $Z' = Z - \sigma = 11 - 2 \times 0.85 - 7 \times 0.35 = 6.8$, 作用在 3s 电子上的 $Z' = Z - \sigma = 11 - 2 \times 1 - 8 \times 0.85 = 2.2$ 。在钠原子中 s 轨道的能级随主量子数的增大而升高。一方面是由于电子离核的平均距离增大, 另一方面是由于处于内层的电子数增多, 对 s 电子屏蔽效应增强, Z' 减少。

对角量子数比较小的原子轨道的电子 (如 s 电子) 穿过内层出现在原子核附近的几率较大, 较易避开其余电子的屏蔽效应, 还受到的有效核电荷数也较多, 所以能级较低, 例如 $3s < 3p < 3d$ 。所谓穿透效应就是指由于外层电子穿过内层钻入原子核附近时使屏蔽效应减弱的作用。当主量子数相同时, 穿透效应随角量子数的增大而减弱。

以上屏蔽效应和穿透效应可以解释为什么 $4d > 4s$ 的特殊能级变化。这是由于 3d 轨道 ($l=2$) 穿透效应较弱, 能级几乎没有改变, 而 4s 轨道 ($l=0$) 的穿透效应较强, 能级 $\sim 10 \sim$