



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

(高职高专教材)

高分子材料化学基础

第二版

▶ 郭建民 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

(高职高专教材)

高分子材料化学基础

第二版

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,表面现象与分散体系,高聚物的合成反应,高聚物的化学反应。本教材内容丰富,难易程度适中,每章附有学习目标和习题。

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

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料化学基础/郭建民主编. —2版. —北京:
化学工业出版社, 2009.3
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-04927-8

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第025453号

责任编辑:于 卉
责任校对:蒋 宇

文字编辑:刘志茹
装帧设计:于 兵

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 $\frac{3}{4}$ 彩插1 字数493千字 2009年5月北京第2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: 33.00 元

版权所有 违者必究

元素周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	电子层	
周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	H 氢 1s ¹ 1.00794(7)	He 氦 1s ² 4.002602(2)											B 硼 2s ² 2p ¹ 10.811(7)	C 碳 2s ² 2p ² 12.0107(8)	N 氮 2s ² 2p ³ 14.0067(2)	O 氧 2s ² 2p ⁴ 15.9994(3)	F 氟 2s ² 2p ⁵ 18.9984032(5)	Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.1797(6)	K	
2	Li 锂 2s ¹ 6.941(2)	Be 铍 2s ² 9.012182(3)											Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.981538(2)	Si 硅 3s ² 3p ² 28.0855(3)	P 磷 3s ² 3p ³ 30.973761(2)	S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.065(5)	Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.453(2)	Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.948(1)	L	
3	Na 钠 3s ¹ 22.989770(2)	Mg 镁 3s ² 24.3050(6)											Ga 镓 4s ² 4p ¹ 69.723(1)	Ge 锗 4s ² 4p ² 72.64(1)	As 砷 4s ² 4p ³ 74.92160(2)	Se 硒 4s ² 4p ⁴ 78.96(3)	Br 溴 4s ² 4p ⁵ 79.904(1)	Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.798(2)	M	
4	K 钾 4s ¹ 39.0983(1)	Ca 钙 4s ² 40.078(4)	Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.955910(8)	Ti 钛 3d ² 4s ² 47.867(1)	V 钒 3d ³ 4s ² 50.9415	Cr 铬 3d ⁵ 4s ¹ 51.9961(6)	Mn 锰 3d ⁵ 4s ² 54.938049(9)	Fe 铁 3d ⁶ 4s ² 55.845(2)	Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.933200(9)	Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.6934(2)	Cu 铜 3d ¹⁰ 4s ¹ 63.546(3)	Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.409(4)								N
5	Rb 铷 5s ¹ 85.4678(3)	Sr 锶 5s ² 87.62(1)	Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.90585(2)	Zr 锆 4d ² 5s ² 91.224(2)	Nb 铌 4d ⁴ 5s ¹ 92.90638(2)	Mo 钼 4d ⁵ 5s ¹ 95.94(2)	Tc 锝 4d ⁵ 5s ² 97.907	Ru 钌 4d ⁷ 5s ¹ 101.07(2)	Rh 铑 4d ⁸ 5s ¹ 102.90550(2)	Pd 钯 4d ¹⁰ 106.42(1)	Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.8682(2)	Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.411(8)								N
6	Cs 铯 6s ¹ 132.90545(2)	Ba 钡 6s ² 137.327(7)	La-Lu 镧系 5f ⁰⁻¹⁴ 6s ² 89-103	Hf 铪 5d ² 6s ² 178.49(2)	Ta 钽 5d ³ 6s ² 180.9479(1)	W 钨 5d ⁴ 6s ² 183.84(1)	Re 铼 5d ⁵ 6s ² 186.207(1)	Os 铱 5d ⁶ 6s ² 190.23(3)	Ir 铱 5d ⁷ 6s ² 192.217(3)	Pt 铂 5d ⁹ 6s ¹ 195.078(2)	Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 196.96655(2)	Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.59(2)								N
7	Fr 钫 7s ¹ 223.02*	Ra 镭 7s ² 226.03*	Ac-Lr 锕系 5f ⁰⁻¹⁴ 6d ⁰⁻¹ 7s ² 89-103	Rf 钚 6d ² 7s ² 261.11*	Db 铪 6d ³ 7s ² 262.11*	Sg 钼 6d ⁴ 7s ² 263.12*	Bh 铱 6d ⁵ 7s ² 264.12*	Hs 铳 6d ⁶ 7s ² 265.13*	Mt 铷 6d ⁷ 7s ² 266.13	Ds 铊 6d ⁸ 7s ² 269	Rg 铊 6d ⁹ 7s ² 272	Uub [†] 6d ¹⁰ 7s ² 277								N

原子序数

元素符号 (红色的为放射性元素)

元素名称 (注: 为的人造元素)

价层电子构型

s区元素

d区元素

f区元素

p区元素

ds区元素

稀有气体

氧化态 (单质的氧化态为0, 未列入; 常见的为红色)

以 ¹²C=12 为基准的相对原子质量 (注: 有的是半衰期最长同位素的相对原子质量)

★ 镧系	57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9055(2)	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.116(1)	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.90765(2)	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.24(3)	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² 144.91*	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.36(3)	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 151.964(1)	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.25(3)	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.92534(2)	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.500(1)	67 Ho 铥 4f ¹¹ 6s ² 164.93032(2)	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.259(3)	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.93421(2)	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.04(3)	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 174.967(1)
★ 锕系	89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² 227.03*	90 Th 钍 6d ² 7s ² 232.0381(1)	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.03588(2)	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.02891(3)	93 Np 镎 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 237.05*	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² 244.06	95 Am 镅 5f ⁷ 7s ² 243.06*	96 Cm 锔 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 247.07*	97 Bk 锫 5f ⁹ 7s ² 247.07*	98 Cf 锿 5f ¹⁰ 7s ² 251.08*	99 Es 镄 5f ¹¹ 7s ² 252.08*	100 Fm 镆 5f ¹² 7s ² 257.10*	101 Md 镈 5f ¹³ 7s ² 258.10*	102 No 镎 5f ¹⁴ 7s ² 259.10*	103 Lr 铹 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² 260.11*

高职高专高分子材料加工技术专业规划教材 编审委员会

顾 问 陶国良
主任委员 王荣成
副主任委员 陈滨楠 陈炳和 金万祥 冉新成 王慧桂
杨宗伟 周大农

委 员 (按姓名汉语拼音排列)

卜建新	蔡广新	陈滨楠	陈炳和	陈政荣	陈华堂
陈 健	陈庆文	丛后罗	戴伟民	邸九生	付建伟
高朝祥	郭建民	侯文顺	侯亚合	胡 芳	金万祥
孔 萍	李光荣	李建钢	李跃文	刘巨源	刘青山
刘琼琼	刘少波	刘希春	罗成杰	罗承友	麻丽华
聂恒凯	潘文群	潘玉琴	庞思勤	戚亚光	冉新成
桑 永	王国志	王红春	王慧桂	王加龙	王玫瑰
王荣成	王艳秋	王 颖	王玉溪	王祖俊	翁国文
吴清鹤	肖由炜	谢 晖	徐应林	薛叙明	严义章
杨印安	杨中文	杨宗伟	张 芳	张金兴	张晓黎
张岩梅	张裕玲	张治平	赵继永	郑家房	郑式光
周大农	周 健	周四六	朱卫华	朱 雯	朱信明
邹一明					

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。

由于编者水平有限，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

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

目 录

绪论	1
一、本课程内容简介	1
二、本课程在本专业中的地位和作用	1
三、本课程的学习方法	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、原子的组成	3
二、原子核外电子的运动状态	4
三、元素周期律	7
四、元素基本性质变化的周期性	8
第二节 分子结构和分子间力、氢键	10
一、离子键	10
二、共价键	11
三、分子间作用力	15
四、氢键	17
第三节 晶体结构	18
一、离子晶体	18
二、分子晶体	18
三、原子晶体	19
四、金属晶体	19
五、晶体缺陷	20
习题	20
第二章 有机化合物和高聚物的基本概念	22
第一节 有机化合物的基本概念	22
一、有机化合物及其特性	22
二、有机化合物的结构	23
三、均裂反应和异裂反应	24
四、亲电试剂和亲核试剂	24
五、有机化合物的分类	25
第二节 高聚物的基本概念	26
一、高聚物的定义	26
二、高聚物的基本特性	26
三、高聚物的聚合度与相对分子质量	27
四、高聚物的几何形状	28
习题	29
第三章 烃和碳链高聚物	30
第一节 饱和烃	30
一、烷烃的通式和同分异构	30
二、烷烃的命名	31
三、烷烃的结构	33
四、烷烃的物理性质	34
五、烷烃的化学性质	35
第二节 不饱和烃	38
一、不饱和烃的结构	38
二、不饱和烃的同分异构现象	40
三、不饱和烃的命名	41
四、不饱和烃的物理性质	43
五、不饱和烃的化学性质	43
六、二烯烃	49
七、重要的烯烃及高聚物	51
第三节 脂环烃	52
一、环烷烃	52
二、环烯烃	53
第四节 芳香烃	54
一、单环芳烃	54
二、稠环和多环芳烃	60
三、重要的芳烃及高聚物	61
第五节 卤代烃	62
一、卤代烷烃	62
二、卤代烯烃和卤代芳烃	66

三、重要的卤代烃及高聚物	67	习题	68
第四章 含氧(硫)有机化合物与杂链高聚物	71		
第一节 醇、酚、醚	71	二、醛、酮的物理性质	89
一、醇	71	三、醛、酮的化学性质	89
二、酚	77	第三节 羧酸及其衍生物	97
三、醚	83	一、羧酸	97
第二节 醛和酮	87	二、羧酸衍生物	104
一、醛、酮的分类、同分异构和命名	87	习题	110
第五章 含氮(硅)有机化合物与杂链高聚物	116		
第一节 胺	116	二、偶氮化合物	130
一、胺的分类和命名	116	第四节 含氮杂链高聚物	131
二、胺的物理性质	118	一、聚酰胺	131
三、胺的化学性质	119	二、聚丙烯酰胺	132
四、重要的胺及高聚物	123	三、聚酰亚胺	133
第二节 脘与异氰酸酯	124	四、聚氨酯	133
一、脘	124	五、脲醛树脂	135
二、异氰酸酯	125	第五节 含硅化合物和元素有机高聚物	135
三、重要的脘及高聚物	126	一、硅及重要的硅化合物	136
第三节 重氮和偶氮化合物	127	二、有机硅高聚物	139
一、重氮化合物	127	习题	140
第六章 构象异构和对映异构	143		
第一节 构象异构	143	第二节 对映异构	145
一、乙烷的构象	143	一、物质的旋光性	145
二、正丁烷的构象	144	二、对映异构	147
三、直链烷烃的平面锯齿形构象	145	习题	149
第七章 杂环化合物	151		
第一节 杂环化合物的分类和命名	151	二、吡咯	155
一、杂环化合物的分类	151	三、噻吩	156
二、杂环化合物的命名	152	四、吡啶	157
第二节 杂环化合物的物理性质	153	五、喹啉	158
第三节 杂环化合物的化学性质	153	习题	159
一、咪唑及其衍生物	153		
第八章 物理化学基础	161		
第一节 基本概念	161	五、焓及其性质	164
一、体系与环境	161	第二节 热力学第一定律	165
二、状态与状态函数	162	一、热力学第一定律	165
三、热力学标准态	163	二、热力学第一定律的应用	166
四、热力学能	164	第三节 熵与熵变	168

一、自发过程及其特征	168	二、化学平衡体系的计算	180
二、热力学第二定律	169	三、化学平衡的移动	181
三、混乱度和熵	170	四、化学反应速率	183
第四节 吉布斯函数	173	第六节 溶液与相平衡	187
一、吉布斯函数及其判据式	173	一、稀溶液的两个经验定律	187
二、吉布斯函数的物理意义	174	二、相律	189
三、标准生成 Gibbs 函数	175	三、单组分体系	192
第五节 化学平衡和化学反应速率	176	四、二组分双液体系	194
一、化学平衡	177	习题	196
第九章 表面现象与分散体系	200		
第一节 表面现象	200	二、溶胶的光学性质	207
一、物质的表面特性	200	三、溶胶的动力学性质	207
二、吸附	203	四、溶胶的电性质	208
第二节 分散体系	206	五、溶胶的热力学不稳定性质	211
一、分散体系的分类	206	习题	212
第十章 高聚物的聚合反应	214		
第一节 概述	214	二、自由基聚合	232
一、按单体和聚合物在组成和结构上 发生的变化分类	214	三、阳离子型聚合	239
二、按聚合机理或动力学分类	215	四、阴离子聚合	241
第二节 逐步聚合反应	215	五、定向聚合	243
一、概述	215	六、连锁聚合反应的实施方法	247
二、缩聚反应	216	第四节 共聚合反应	252
三、线型缩聚反应	218	一、共聚合反应与共聚物	252
四、体型缩聚反应	224	二、共聚反应机理与共聚物组成方程	253
五、缩聚反应的实施方法	228	三、竞聚率的意义	255
第三节 连锁聚合反应	229	四、其他共聚合反应	255
一、概述	229	习题	257
第十一章 高聚物的化学反应	259		
第一节 概述	259	二、高分子药物	267
一、研究高聚物化学反应的意义	259	三、高分子试剂	268
二、高聚物化学反应的特点	260	四、高分子催化剂	269
三、高聚物化学反应的分类	262	五、具有光、电、磁性能的功能 高分子	270
第二节 高聚物的官能团反应	263	第四节 高聚物的交联与扩链反应	272
一、纤维素的化学处理	263	一、高聚物的交联反应	272
二、聚醋酸乙烯酯的水解	264	二、高聚物的扩链反应	274
三、烯类聚合物的氯化及脱氯反应	264	第五节 高聚物的降解反应	275
四、环化反应	265	一、研究高聚物降解的意义	275
第三节 功能高分子	265	二、高聚物的降解机理	276
一、离子交换树脂	266		

三、降解反应的类型	277	二、引起高聚物老化的因素	280
第六节 高聚物的老化与稳定	280	三、高聚的防老化	281
一、高聚物的老化现象	280	习题	282
附录一 在 100kPa、298K 时一些单质和化合物的热力学函数	283		
附录二 常见物理和化学常数 (1986 年国际推荐值)	286		
参考文献	287		

1. 本书是根据教育部 1995 年颁布的《工科化学课程基本要求》(试行)和《工科化学课程教学大纲》(试行)编写而成的。在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献。

2. 本书可作为高等院校化学专业及相关专业(如环境工程、材料工程等)的教材,也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

3. 本书共分 10 章。第一章至第四章为物理化学基础,第五章至第十章为物理化学在化工中的应用。

4. 本书在编写过程中,力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。

5. 本书在编写过程中,参考了国内外许多教材和有关文献,在此表示衷心的感谢。

6. 本书在编写过程中,得到了许多同志的帮助,在此表示衷心的感谢。

7. 本书在编写过程中,得到了许多同志的帮助,在此表示衷心的感谢。

8. 本书在编写过程中,得到了许多同志的帮助,在此表示衷心的感谢。

9. 本书在编写过程中,得到了许多同志的帮助,在此表示衷心的感谢。

10. 本书在编写过程中,得到了许多同志的帮助,在此表示衷心的感谢。



绪 论

一、本课程内容简介

《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、本课程在本专业中的地位 and 作用

高分子材料是以高分子化合物为主要组分的材料。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、加工成型性能好、高强度、耐腐蚀等特性，因此，用途十分广泛。高分子材料在现代生产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；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，人们日常生活、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 WTO 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，选用任何一种方法都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，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、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。在学习中，首先要注意培养自己的辩证唯物主义的科学思维，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和独立思考的能力。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，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、电子云伸展方向和电子自旋的物理意义。
2. 掌握核外电子排布的两条规律。
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具有十分重要的意义。

一、原子的组成

原子是由位于原子中心，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的。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、中子及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

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，我们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

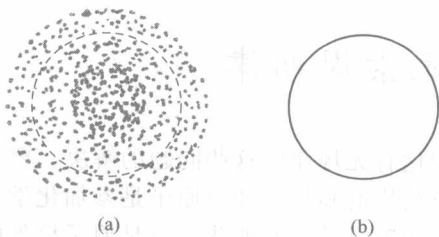


图 1-1 氢原子的电子云示意图

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运动，能量高的电子，在离核远的区域运动，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…， 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。我们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，这个分层叫电子亚层，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，p电子云的形状为哑铃形，如图1-3。d电子云和f电子云的形状比较复杂，在此不作介绍。

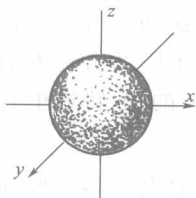


图 1-2 s 电子云

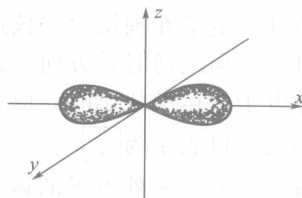


图 1-3 p 电子云

$n=1$ 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。

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，我们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。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。

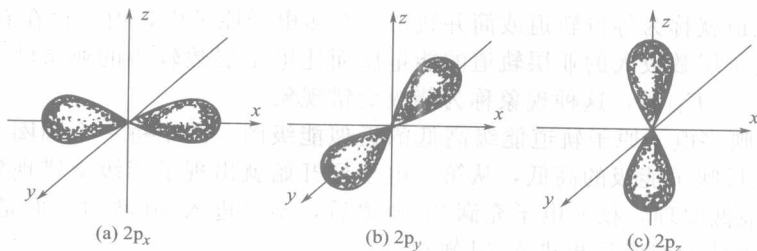


图 1-4 p 电子云的三种伸展方向

现将各电子层可能有的最多轨道数推算见表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, 每个电子层内所含有的轨道数, 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“ \uparrow ”和“ \downarrow ”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, 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 1-5 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 1-6 是反映多电子原子轨道能级高低的近似能级图。图中每一个圆圈表示一个轨道, 圆圈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: $1s \rightarrow 2s$ 、 $2p \rightarrow 3s$ 、 $3p \rightarrow 4s$ 、 $3d$ 、 $4p \rightarrow 5s$ 、 $4d$ 、 $5p \rightarrow 6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p \rightarrow 7s$ 、 $5f$ 、 $6d$ 、 $7p \cdots$ 。读者可按图 1-6 电子填入轨道顺序助记图帮助记忆。