



上 篇

现代基础化学

MODERN FUNDAMENTAL CHEMISTRY

朱裕贞 顾 达 黑恩成

化学工业出版社

现代基础化学

Modern Fundamental Chemistry

上 篇



上海市教育委员会组织编写

朱裕贞 顾 达 黑恩成

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

现代基础化学/朱裕贞 顾达 黑恩成. —北京: 化学工业出版社, 1998. 11
高等学校教材
ISBN 7-5025-2036-8

I. 现… II. 朱… III. 化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 28808 号

现代基础化学

Modern Fundamental Chemistry

上 篇

上海市教育委员会组织编写

朱裕贞 顾 达 黑恩成

责任编辑: 骆文敏 刘俊之

责任校对: 王安达

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/18 印张 24½ 插页 1 字数 428 千字

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2036-8/G · 598

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

内 容 提 要

本书是面向 21 世纪工科化学系列课程改革新体系模式(以物理化学为枢纽的两阶段课程体系)中第一门化学课教材。本教材融入了物理化学原理的初步内容,用现代化的视角精选有关的化学原理和必备的化学基础知识。

全书分上下两篇。上篇为化学原理(第一章~第十一章);由微观本质入手,进而讨论化学的宏观规律;下篇为现代化学概论(第十二章~第二十一章),构筑现代化学基础知识框架,并注意反映工科化学特点,同时介绍化学与社会进步和现代高科技发展相关的知识。每章均有相关科学家的生平事迹和参考书目。本书采用中华人民共和国国家标准所指定的符号和单位。

本书可供高等工业院校化工与制药类、材料类、环境与安全类、轻工纺织食品类、生物工程类专业作为教材,亦可供有关专业技术人员参考。

前 言

人类即将跨入 21 世纪，正在进入信息社会，不同学科深入交叉渗透，各科技领域发生共鸣共振，必将爆发出更为惊人的综合效果。20 世纪中叶以来现代科技已进入相当迅猛的发展期，它对物质世界奥秘的探索至广至深，所涉及的空间线度从 10^{-16}cm （电子半径）到 10^{28}cm （100 亿光年），纵贯 44 个数量级；涉及的时间范围从 10^{-22}s （共振态粒子）到 10^{18}s （100 亿年），横穿 40 个数量级；新技术的生命周期从 20 世纪 40 年代的 20~25 年下降到目前的 4~5 年；集成电路在短短 30 年中更新五代；GaAs 器件问世使计算机快速运转超过 1 亿次/秒；停滞 75 年不前的超导技术，因 1986 年发现 La-Ba-Cu-O 化合物的超导临界温度高达 35K 而突破，近年来又有高达 156K 的超导材料合成；1985 年簇状化合物有了新发现，碳素多面体原子簇 C_{60} 、 C_{70} 及 C_{32} 、 C_{44} 、 C_{50} 、 C_{58} 、 C_{84} …… C_{240} 、 C_{540} 、 C_{960} ……等，形成 Fullerenes 家族和它们的各种衍生物。航天技术发展迅速，已有 100 多颗空间探测器送往月球、火星和其他行星，在宇宙空间失重的条件下已进行晶体生长，空间化学由此应运而生。物质的第四态——等离子态在化学合成、制膜技术、表面处理、超微量分析和精细化学品的加工等领域开拓出一系列新技术、新工艺，取得了诸多令人瞩目的应用成果，等离子体化学和工艺蓬勃发展。化学已成为高科技发展的强大支柱，化学已渗入社会、技术和科学的各个领域。为此，大学化学系列课程必须适应时代的发展，整体考虑、同步改革、恰当交叉融合，探索课程体系的新模式。1995 年初，华东理工大学开始了面向 21 世纪工科（化工类）化学系列课程改革的探索，研究提出了一个在化学理论课程教学中，以物理化学为枢纽，全面安排通用理论课程与专业理论课程的两个阶段方案。第一门课程就是《现代基础化学》。它将物理化学的初步内容构成了化学原理部分；进而展开现代化学知识的概要介绍，并与关系国民经济发展的各种关键科学技术相联系。在此基础上，按不同需要学习或选修元素无机化学、有机化学和应用生物化学。然后是更完整的物理化学，并由此转向化工原理、化学工程、化学工艺等专业课程的学习。

本教材分上下两篇，上篇为化学原理，下篇为现代化学概论。

上篇化学原理的内容和组成

内容含三个方面

- (1) 对化学科学理论的现代基础作初步的展开。
- (2) 阐明化学原理的主线——定性地讨论物质制备、性能和内部结构关系的规律。
- (3) 化学原理向定量的方向发展——讨论平衡规律、化学反应速率规律与结构的关系。

由于物质的性能和宏观化学变化规律都是物质内部结构特征的外部反映。为此，上篇由微观本质入手进而讨论化学的宏观规律。

组成成分三个部分

- (1) 物质结构和存在形态（包括第一章～第五章）：原子结构、分子结构、固体结构、配合物结构和新型配合物、物质的聚集状态。
- (2) 化学变化的宏观规律（包括第六章～第八章）：热力学第一定律、热力学第二、第三定律、化学平衡、化学反应速率和机理。
- (3) 用宏观规律处理四大平衡体系（包括第九章～第十一章）：离子平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

下篇现代化学概论的内容和组成

内容在二条线上展开

- (1) 展示化学分支学科——无机化学、有机化学的内涵，运用化学原理认识元素及其化合物在千变万化中形成多样化的真实世界。
- (2) 显示化学与材料、能源、信息、环境、生命等社会发展的关键领域广泛交叉渗透；了解化学与提高人类生活质量、促进科技发展和社会进步的紧密关系。

组成成分两个部分

- (1) 化学基础知识（包括第十二章～第十五章）：非金属通论及氮、硼、稀有气体，金属通论及铬、锰、稀土金属，碳及有机化合物、聚合物。
- (2) 化学与社会进步和现代高科技发展相关的知识（包括第十六章～第二十一章）：环境与化学、材料与化学、信息与化学、能源与化学、生命与化学和核化学。

本教材内容处理原则

1. 提供工程人才（化工类）所必备的现代化学基础，与当代化学科学发展相适应。对原子的量子力学模型、分子轨道理论和固体中的非晶体结构、非化学计量化合物等概念加以定性的描述，注意化学原理对高科技领域的推动

和应用；用现代视野拓宽化学知识面，了解化学与高科技发展的关系将对未来有新的启示。

2. 融入的部分物理化学内容并非简单的下放，而是着眼于化学的本身，淡化物理过程。同时，避开工程问题，适当应用高一级数学，以阐明有关概念。目的在于为后续课程铺设台阶和安上接口。为此，讨论热力学第一定律对相变、热容和节流未予深入；热力学第二定律对化学反应的方向和限度有较完整和确切的概念，只应用克劳修斯不等式处理恒温、恒压，只做体积功的一般化学反应条件，未引进化学势，不涉及热力学基本方程；化学反应动力学具有基本内容的轮廓，没有统计和繁复的数学论证。

3. 点面结合，以点带面，构筑现代化学基础知识的框架。未按周期系逐一介绍元素及其化合物，而是将非金属、金属和有机化学，用通论进行面上概括；选择非金属中的氮、硼、稀有气体，金属中的铬、锰、稀土金属以及有机、无机聚合物进行点上深入，抓住典型，着重分析：①结构与性质的内在联系；②剖析典型产品制备工艺路线的选择和反应条件的优化；③在现代高科技领域中的应用。同时，还勾勒出后续有关课程的骨架，以便进一步深入和丰满。

本教材最后六章为拓宽化学知识的现代视野而开出的“窗口”，供师生选读或讲座。

4. 重视人文素质的培养，以科学家轶事启迪人生。本教材每一章均选择与该章内容相关、在科学上作出极大贡献的1~2位科学家，介绍他们的生平事迹，全书共24位科学家。他们刻苦勤奋、契而不舍，有的还甘为人梯，造就许多科技英才；有的更善于组织协调众多人攻克大的研究课题和难关，推动科学发展，造福人类；但也有个别的将科技成果用于战争，摧残人类，必然遭受非议，成为历史的耻辱。由此可以领悟到科学家的成功秘诀和做人的哲理。

5. 采用中华人民共和国国家标准 GB 3102.8—93 所指定的符号和单位。数据基本来自 David R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics” 77th. ed. (1996~1997) 和 J. A. Dean “Lang’s Handbook of Chemistry” 13th. ed. (1985)。

本教材各章列出参考书目供学有余力的学生查阅和扩展自学能力，也可供教师备课参阅。

本教材经三年半的努力，由集体智慧结晶而成。从国内外化学教学和教材研究起始，走访工厂企业、科研部门以及中学教材编写单位，总结长期积累的教学经验，在朱裕贞等编的《工科无机化学》（第二版）教材的基础上，参照胡英等编的《物理化学》（第三版）和按面向21世纪的化学教学要求重

新编写而成。参加编写的人员有：华东理工大学理学院化学系朱裕贞教授、黑恩成教授、焦家俊副教授；国家超细粉末工程研究中心顾达教授；基础教育学院基础化学组臧祥生副教授、刘士荣副教授和生物化学工程学院生物化学系欧伶副教授。全书由华东理工大学朱裕贞教授统稿，苏小云教授审阅；融入物理化学的有关内容由吕瑞东副教授重点审阅；涉及各学科的有关内容由下列各专家教授分别审阅（以姓氏笔划为序）于遵宏、叶汝强、朱明华、刘国杰、刘宝坤、张济新、陈绍洲、周达飞、荣国斌、赵玉庭、钱旭红、袁勤生、徐传宁、徐佩若、奚关根、翁清清、章先楼、黄瀛华、樊行雪、戴坚舟。审阅者提出许多宝贵和中肯的意见，在此致以诚挚的谢意。

本教材由同济大学施宪法教授和中国纺织大学郑利民教授审稿，他们提出不少经推敲的真知灼见，为此由衷地表示感谢。

对于审稿人和审阅人的意见，编者都进行认真的思考并加以修改。本教材还经 1997 级学生以黑白胶印本试用，对试用中发现的问题也作了切实的修正。

全书彩图 389 幅，其中 323 幅彩图由华东理工大学工业美术设计造型专业毕业的年晓峰和张沪两位先生绘制，其余 66 幅为彩照，从而能形象地反映出化学多彩、多维的本色，有利于提高教学效果。

本教材适用于化工与制药类、材料类、环境与安全类、轻工纺织食品类、生物工程类专业；也适用于能源动力类、电气信息类、机械类的相关专业和部分应用理科专业（如应用物理、应用数学等）。在使用本教材时，请根据不同的学科和专业对化学基础的不同要求，并针对学习本课程学生的实际情况，可以有选择地取舍内容，有目的地改变前后次序，以便切实为学生打好化学的基础。并对后续课的学习和未来化学科技的发展产生深究和求知的欲望。

为求教材质量的提高，敬请同行和读者批评指正。

编者

1998 年 8 月

目 录

上篇 化学原理

第一章 原子结构和元素周期系	1
§ 1-1 原子结构理论的发展概况	2
1.1.1 原子的含核模型	2
1.1.2 原子的玻尔模型	3
§ 1-2 原子的量子力学模型	6
1.2.1 微观粒子的波粒二象性	7
1.2.2 核外电子运动状态的近代描述	9
1.2.3 原子轨道和电子云的图像	16
§ 1-3 原子的电子结构与元素周期系	20
1.3.1 多电子原子的能级	20
1.3.2 核外电子排布的规则	23
1.3.3 原子的电子结构和元素周期系	24
§ 1-4 原子结构与元素性质的关系	31
1.4.1 原子参数	31
1.4.2 元素的金属性和非金属性	40
1.4.3 氧化值	40
科学家卢瑟福	42
复习思考题和习题	43
参考书目	46
第二章 分子结构和分子间力、氢键	47
§ 2-1 价键理论	49
2.1.1 共价键的本质	49
2.1.2 共价键的特征	50
2.1.3 共价键的类型	51
2.1.4 键参数	53
§ 2-2 杂化轨道理论	55
2.2.1 杂化轨道概念及其理论要点	55

2.2.2 s 和 p 原子轨道杂化	56
2.2.3 等性杂化和不等性杂化轨道	58
§ 2-3 分子轨道理论	61
2.3.1 分子轨道的形成及基本要点	61
2.3.2 分子轨道的能级顺序	63
2.3.3 分子轨道理论的应用	65
§ 2-4 分子间力和氢键	70
2.4.1 分子间力	70
2.4.2 氢键	76
科学家路易斯	79
复习思考题和习题	80
参考书目	82
 第三章 固体结构和固体的性能	 83
§ 3-1 晶体的结构和类型	84
3.1.1 晶格与晶胞	84
3.1.2 晶体的类型	86
§ 3-2 离子晶体	87
3.2.1 几种典型的离子晶体	87
3.2.2 离子半径和配位比	90
3.2.3 晶格能	92
3.2.4 离子的极化和变形	94
§ 3-3 原子晶体和分子晶体	96
3.3.1 原子晶体	96
3.3.2 分子晶体	97
§ 3-4 金属晶体	97
3.4.1 金属晶体的改性共价键理论	97
3.4.2 金属晶体的紧密堆积结构	98
§ 3-5 混合型晶体	100
§ 3-6 晶体的缺陷	102
3.6.1 点缺陷	102
3.6.2 线缺陷	104
3.6.3 面缺陷	104
§ 3-7 非化学计量化合物	105
§ 3-8 非晶体的结构	108

3.8.1 玻璃的结构理论	109
3.8.2 新型非晶体	110
§ 3-9 固体的结构与性能	110
3.9.1 固体的电性	111
3.9.2 固体的磁性	114
3.9.3 固体的光学性质	115
科学家布拉格父子	117
复习思考题和习题	119
参考书目	120
 第四章 配合物结构和新型配合物	121
§ 4-1 配合物的基本概念	122
4.1.1 配合物的组成	122
4.1.2 配合物的命名	124
4.1.3 螯合物	125
4.1.4 配合物的几何异构现象	126
§ 4-2 配合物结构的价键理论	128
4.2.1 杂化轨道和空间构型	129
4.2.2 外轨型配合物和内轨型配合物	132
§ 4-3 配合物结构的晶体场理论	133
4.3.1 晶体场理论的基本要点和 d 轨道的分裂	133
4.3.2 分裂能	135
4.3.3 晶体场理论的应用	137
§ 4-4 配合物结构的分子轨道理论	142
4.4.1 形成 σ 键配合物的分子轨道	143
4.4.2 形成 π 键配合物的分子轨道	144
§ 4-5 新型配合物	145
科学家维尔纳	149
复习思考和题习题	150
参考书目	152
 第五章 物质的聚集状态	153
§ 5-1 理想气体	154
5.1.1 理想气体定律	154
5.1.2 气体分子运动论	159

§ 5-2 实际气体	160
5.2.1 实际气体与理想气体的偏差	161
5.2.2 理想气体状态方程的修正	162
§ 5-3 液体和溶液	165
5.3.1 液体的蒸发和蒸气压	165
5.3.2 溶液的一般概念和浓度表示法	168
5.3.3 稀溶液的性质	169
§ 5-4 相变化和相图	177
5.4.1 相变化的基本类型	177
5.4.2 相图	178
§ 5-5 等离子体	181
科学家范特霍夫	184
复习思考题和习题	185
参考书目	187
 第六章 热力学第一定律和热化学	188
§ 6-1 化学反应中的能量关系	189
6.1.1 系统和环境	189
6.1.2 系统的状态	190
6.1.3 状态函数	191
6.1.4 功和热	193
6.1.5 过程	194
§ 6-2 热力学第一定律	195
6.2.1 热力学能	196
6.2.2 能量的单位	196
6.2.2 热力学第一定律的数学表达式	197
§ 6-3 一般化学反应的过程特征	198
6.3.1 恒容过程	198
6.3.2 恒压过程	198
§ 6-4 化学反应热效应	200
6.4.1 反应进度	201
6.4.2 热化学标准状态	202
6.4.3 盖斯定律	203
6.4.4 热化学方程式	204
§ 6-5 生成焓和燃烧焓	205

6.5.1 标准摩尔生成焓	205
6.5.2 标准摩尔燃烧焓	207
§ 6-6 热容和相变焓	209
6.6.1 热容	209
6.6.2 相变焓	210
§ 6-7 化学反应热的计算	211
科学家焦耳	215
复习思考题和习题	216
参考书目	218
 第七章 热力学第二、第三定律和化学平衡	219
§ 7-1 与化学反应方向有关的问题	220
7.1.1 化学反应方向与化学反应热	220
7.1.2 化学反应方向与系统的混乱度	221
7.1.3 熵	222
§ 7-2 热力学第二定律	222
7.2.1 热力学第二定律	222
7.2.2 理想热机与卡诺定理	223
7.2.3 克劳修斯不等式	225
§ 7-3 热力学第三定律	227
§ 7-4 吉氏函数和化学反应的方向	230
7.4.1 摩尔反应吉氏函数	230
7.4.2 标准摩尔反应吉氏函数	230
7.4.3 标准摩尔生成吉氏函数	231
§ 7-5 化学反应的限度——化学平衡	231
7.5.1 化学平衡	232
7.5.2 平衡常数	233
7.5.3 同时平衡规则	237
7.5.4 化学平衡的计算	237
7.5.5 化学反应等温方程式	239
§ 7-6 化学平衡的移动	240
7.6.1 浓度对化学平衡的影响	240
7.6.2 压力对化学平衡的影响	240
7.6.3 温度对化学平衡的影响	242
7.6.4 平衡移动的总规律	243

科学家吉布斯	243
复习思考题和习题	244
参考书目	247
第八章 化学反应速率和反应机理	248
§ 8-1 化学反应速率	249
§ 8-2 化学反应速率方程	251
8.2.1 化学反应速率方程的基本形式	251
8.2.2 反应速率常数	253
8.2.3 反应级数	253
§ 8-3 浓度对反应速率的影响	254
§ 8-4 温度对反应速率的影响	258
§ 8-5 催化剂对反应速率的影响	261
§ 8-6 影响多相化学反应速率的因素	263
§ 8-7 反应速率理论	264
8.7.1 简单碰撞理论	264
8.7.2 过渡状态理论	266
8.7.3 反应速率与活化能的关系	268
§ 8-8 化学反应的机理	269
8.8.1 质量作用定律和基元反应	269
8.8.2 链反应	272
科学家李远哲	275
复习思考题和习题	276
参考书目	279
第九章 酸碱和离子平衡	280
§ 9-1 酸碱质子理论	281
9.1.1 酸碱定义	282
9.1.2 酸碱强弱和酸碱解离常数	284
§ 9-2 弱酸和弱碱的解离平衡计算	287
9.2.1 一元弱酸弱碱的解离平衡	287
9.2.2 多元弱酸弱碱的解离平衡	291
9.2.3 酸碱平衡的移动——同离子效应	292
§ 9-3 缓冲溶液	295
§ 9-4 酸碱中和反应	300

§ 9-5 沉淀 - 溶解平衡	302
9.5.1 溶度积	302
9.5.2 溶度积规则	304
§ 9-6 沉淀的生成和溶解	305
9.6.1 沉淀的生成	305
9.6.2 沉淀的溶解	307
9.6.3 沉淀转化	311
§ 9-7 分步沉淀	312
科学家阿仑尼乌斯	313
复习思考题和习题	314
参考书目	318
 第十章 电化学基础和氧化还原平衡	 319
§ 10-1 氧化还原反应与方程式的配平	321
10.1.1 氧化还原反应	321
10.1.2 氧化还原反应方程式的配平	323
§ 10-2 电解质溶液的导电机理	326
10.2.1 电解质离子的定向迁移与电极反应	326
10.2.2 法拉第定律	327
§ 10-3 原电池和电极反应的标准电势	328
10.3.1 原电池	328
10.3.2 电极反应的电势	331
§ 10-4 能斯特方程和电极反应的电势	336
§ 10-5 电极反应的电势的应用	339
§ 10-6 电动势与 $\Delta_r G_m$ 及 $K^\ominus$ 的关系	343
10.6.1 电动势与摩尔反应吉氏函数的关系	343
10.6.2 标准电动势与标准平衡常数的关系	344
§ 10-7 元素电势图及其应用	344
科学家法拉第	347
复习思考题和习题	348
参考书目	351
 第十一章 配合物在溶液中的稳定性和配位平衡	 352
§ 11-1 配合物的稳定常数和配位平衡	353
11.1.1 稳定常数的表示方法	353

11.1.2 配离子平衡浓度的计算	355
§ 11-2 影响配离子在溶液中稳定性的因素	356
11.2.1 中心离子的性质对配离子稳定性的影响	357
11.2.2 配体性质对配合物稳定性的影响	357
11.2.3 配位原子和中心离子的关系对配合物稳定性的影响	359
§ 11-3 配位平衡的移动	360
11.3.1 配离子之间的平衡	360
11.3.2 配位平衡与沉淀溶解平衡	360
11.3.3 配位平衡与氧化还原平衡	362
11.3.4 配位平衡与酸碱平衡	364
§ 11-4 配位平衡的应用	365
科学家鲍林	367
复习思考题和习题	368
参考书目	370

下篇 现代化学概论

第十二章 非金属元素通论和氮、硼、稀有气体	371
第十三章 金属元素通论和铬、锰、稀土元素	413
第十四章 碳及有机化合物	456
第十五章 聚合物	490
第十六章 环境与化学	515
第十七章 材料与化学	536
第十八章 信息与化学	558
第十九章 能源与化学	577
第二十章 生命与化学	597
第二十一章 核化学	624

附 录

附录一	646
附录二	646
附录三	647
附录四	652
附录五	653
附录六	655

附录七	659
附录八	661
索引	663