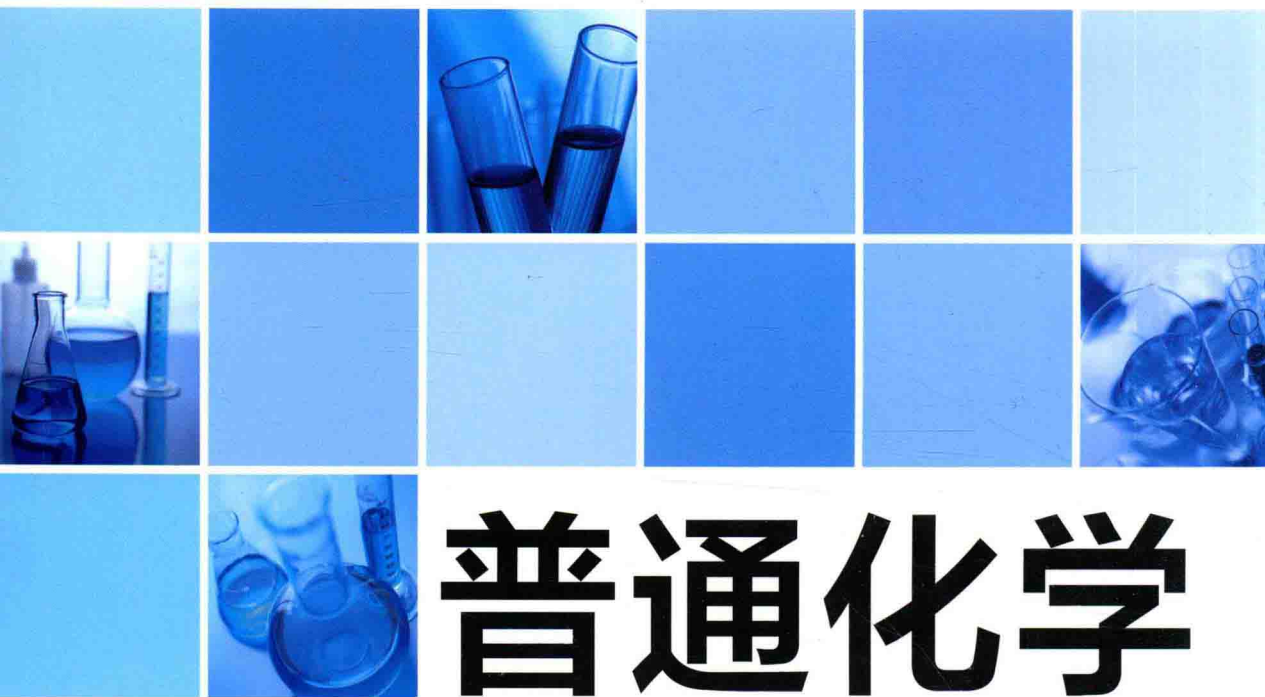


高职高专“十二五”规划教材



普通化学

徐晓强 陈月 刘洪宇 主编

PUTONG HUAXUE



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

普通化学

徐晓强 陈 月 刘洪宇 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对高职学生基础状况及未来发展需要编写, 全书包括物质结构及元素周期律, 元素化学, 分散体系, 滴定分析法, 酸碱平衡及酸碱滴定法, 沉淀溶解平衡及沉淀分析法、电化学和氧化还原平衡, 配位平衡及配位滴定法, 紫外-可见分光光度法, 气相色谱分析法, 有机化学概述及烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、有机高分子化合物、糖类和蛋白质, 化学与健康共计 22 章内容。

本书针对高职高专的教学特点, 突出实用性和实践性, 贯彻理论“必需、够用”的原则, 注重相关新知识、新技术、新材料和新工艺的介绍, 可作为高等职业教育石油、化工、医药、卫生、环境、农林等专业的通用教材, 也可作为化学爱好者的业余读本。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/徐晓强, 陈月, 刘洪宇主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 10
高职高专“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-21706-6

I. ①普… II. ①徐…②陈…③刘… III. 普通化学-高等职业教育-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 303002 号

责任编辑: 满悦芝

装帧设计: 关 飞

责任校对: 宋 夏

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 24 $\frac{3}{4}$ 字数 648 千字 2015 年 1 月北京第 1 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: 45.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高等职业院校的教材建设是高职高专院校教学改革工作的重要组成部分。随着高等职业教育的迅猛发展,迫切需要与之相适应的、面向 21 世纪的教材和教学参考书。编者遵照教育部制定的《高职高专教育基础课程教学基本要求》,根据高职高专教育与培养技术应用型人才的目标和要求编写了这本教材。本书可作为高职院校石油、化工、医药、卫生、环境、农林等专业的通用教材。在教学内容编排上,依据学生的特点,有的放矢地组织教材内容,力求做到叙述简洁、文字精练、由浅入深、通俗易懂。

本书针对高职学生基础状况及未来发展需要,坚持“需用为准、够用为度、实用为先”的原则,在保证知识的先进性、科学性、实用性的同时,注重教材的基础性,着重讲清基本概念、基本思想、基本方法,做到理论清晰、淡化公式推导、知识要点明确、重视实际应用等。特别是注重学生实践动手能力的培养,有针对性地在部分章节后选编了实验内容,力求知行合一,使学生学习完本课程后达到基本概念清晰、知识够用、基本方法会用的要求,为专业学习奠定基础。各章节后附有习题,供复习和自学参考。

本书由徐晓强、陈月和刘洪宇主编,金贞玉、王新副主编,全书共 22 章。具体编写分工如下:第 1~4 章由陈月编写,第 5、6 章由金贞玉编写,第 7~10 章由刘洪宇编写,第 11~20 章由徐晓强编写,第 21、22 章由王新编写。全书由徐晓强统稿、审定。张金东、刘婷婷、陈磊、吴春丽、崔帅做了大量的资料收集和核对以及制图等工作。

在本书编写过程中得到了周铭教授、李辉教授的大力支持,他们同时为本书提出了很多宝贵的意见,在此表示衷心的感谢。在编写过程中,参考了有关教材、著作,在此也向相关作者一并表示谢意。

由于编者水平有限,教材中缺点和疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2014 年 9 月

目 录

| | | | |
|-------------------------------|----|----------------------------|----|
| 第 1 章 物质结构及元素周期律 | 1 | 2.5.4 实验步骤 | 48 |
| 1.1 原子核外电子的运动状态 | 1 | 2.5.5 思考题 | 49 |
| 1.1.1 波函数和薛定谔方程 | 1 | 习题 | 49 |
| 1.1.2 波函数和原子轨道 | 1 | 第 3 章 分散体系 | 52 |
| 1.1.3 四个量子数 | 2 | 3.1 分散系概述 | 52 |
| 1.2 原子核外电子的分布 | 6 | 3.1.1 分散系概念 | 52 |
| 1.2.1 多电子原子的能级 | 6 | 3.1.2 分散系分类 | 53 |
| 1.2.2 核外电子排布 | 7 | 3.2 溶液 | 54 |
| 1.2.3 元素周期表及其应用 | 9 | 3.2.1 溶液浓度的表示方法及其换算 | 54 |
| 1.3 化学键和分子间作用力 | 11 | 3.2.2 溶液的配制与稀释 | 55 |
| 1.3.1 化学键 | 11 | 3.3 稀溶液的依数性 | 57 |
| 1.3.2 分子间作用力、氢键 | 17 | 3.3.1 蒸气压下降 | 58 |
| 习题 | 20 | 3.3.2 溶液的沸点升高 | 58 |
| 第 2 章 元素化学 | 23 | 3.3.3 溶液的凝固点降低 | 59 |
| 2.1 p 区元素及其化合物 | 23 | 3.3.4 渗透压 | 59 |
| 2.1.1 卤族元素及其化合物 | 23 | 3.4 溶胶 | 61 |
| 2.1.2 氧族元素及其化合物 | 26 | 3.4.1 溶胶的基本性质 | 61 |
| 2.1.3 氮族元素及其化合物 | 28 | 3.4.2 胶体的稳定性与聚沉 | 63 |
| 2.1.4 碳族元素及其化合物 | 31 | 3.5 凝胶 | 64 |
| 2.1.5 硼、铝及其化合物 | 33 | 3.5.1 凝胶的形成与分类 | 64 |
| 2.2 s 区元素及其化合物 | 35 | 3.5.2 凝胶的性质 | 65 |
| 2.2.1 通性 | 35 | 3.6 粗分散体系 | 65 |
| 2.2.2 s 区元素的重要化合物 | 36 | 3.6.1 悬浊液 | 65 |
| 2.3 d 区元素及其化合物 | 39 | 3.6.2 乳状液 | 66 |
| 2.3.1 通性 | 39 | 习题 | 67 |
| 2.3.2 铬及其重要化合物 | 41 | 第 4 章 滴定分析法概论 | 68 |
| 2.3.3 锰及其重要化合物 | 42 | 4.1 滴定分析法对滴定分析反应的要 | |
| 2.4 ds 区元素与化合物 | 44 | 求和滴定分析分类 | 68 |
| 2.4.1 铜族元素及其化合物 | 44 | 4.1.1 滴定分析法对滴定反应的要求 | 68 |
| 2.4.2 锌族元素及其化合物 | 45 | 4.1.2 滴定分析分类 | 68 |
| 2.5 实验 铜、银、锌、镉、汞 | 47 | 4.2 滴定方式 | 69 |
| 2.5.1 实验目的 | 47 | 4.2.1 直接滴定法 | 69 |
| 2.5.2 实验原理 | 47 | 4.2.2 返滴定法 | 69 |
| 2.5.3 仪器及药品 | 48 | | |

| | | | |
|---------------------------|-----|---|-----|
| 4.2.3 置换滴定法 | 69 | 5.7.2 工业纯碱中总碱度的测定 | 102 |
| 4.2.4 间接滴定法 | 69 | 5.7.3 混合碱的分析 | 103 |
| 4.3 标准溶液浓度的表示方法 | 70 | 5.7.4 铵盐中含氮量的测定 | 103 |
| 4.3.1 物质的量浓度 | 70 | 5.8 实验 | 104 |
| 4.3.2 滴定度 | 70 | 5.8.1 酸碱反应与缓冲溶液 | 104 |
| 4.4 标准溶液的配制和浓度的标定 | 70 | 5.8.2 HCl 标准溶液的配制与标定 | 106 |
| 4.4.1 标准溶液的配制 | 70 | 习题 | 107 |
| 4.4.2 标定标准溶液的方法 | 71 | | |
| 4.5 滴定分析的计算 | 72 | 第 6 章 沉淀溶解平衡及沉淀分析法 | 110 |
| 4.5.1 滴定分析计算的根据和常用公式 | 72 | 6.1 溶度积和溶度积规则 | 110 |
| 4.5.2 滴定分析法有关计算 | 72 | 6.1.1 溶度积 | 110 |
| 4.6 定量分析中的误差 | 73 | 6.1.2 溶解度与溶度积的关系 | 111 |
| 4.6.1 误差及其产生的原因 | 73 | 6.1.3 溶度积规则 | 111 |
| 4.6.2 误差的表示方法 | 74 | 6.1.4 影响难溶物质溶解度的因素 | 112 |
| 习题 | 78 | 6.2 分步沉淀、沉淀的转化、 沉淀的溶解 | 114 |
| 第 5 章 酸碱平衡与酸碱滴定法 | 79 | 6.2.1 分步沉淀 | 114 |
| 5.1 酸碱平衡 | 79 | 6.2.2 沉淀的转化 | 115 |
| 5.1.1 酸碱质子理论 | 79 | 6.2.3 沉淀的溶解 | 116 |
| 5.1.2 酸碱的解离平衡常数及其 相对强度 | 81 | 6.3 沉淀滴定法 | 116 |
| 5.2 酸碱平衡中组分的分布 与浓度的计算 | 83 | 6.3.1 莫尔法——铬酸钾作指示剂 | 117 |
| 5.2.1 分布系数与分布曲线 | 83 | 6.3.2 佛尔哈德法——铁铵矾作指 示剂 | 117 |
| 5.2.2 组分平衡浓度的计算方法 | 85 | 习题 | 118 |
| 5.3 溶液酸度的计算 | 86 | 第 7 章 电化学和氧化还原平衡 | 120 |
| 5.3.1 质子条件式 | 86 | 7.1 氧化还原反应及其配平 | 120 |
| 5.3.2 各种溶液酸度的计算 | 87 | 7.1.1 氧化还原反应 | 120 |
| 5.4 酸碱平衡的影响因素 | 90 | 7.1.2 氧化还原反应方程式的配平 | 121 |
| 5.4.1 稀释定律 | 90 | 7.2 电极电势 | 123 |
| 5.4.2 同离子效应 | 91 | 7.2.1 原电池及其表示方法 | 123 |
| 5.4.3 盐效应 | 91 | 7.2.2 原电池的电动势和电极电势 | 125 |
| 5.5 缓冲溶液和指示剂 | 91 | 7.3 电极电势与氧化还原平衡 | 130 |
| 5.5.1 缓冲溶液 | 91 | 7.3.1 原电池的电动势 E 与电池反 应的 $\Delta_r G_m$ 的关系 | 130 |
| 5.5.2 酸碱指示剂 | 94 | 7.3.2 电极电势的应用 | 131 |
| 5.6 酸碱滴定 | 97 | 7.4 氧化还原滴定曲线 | 134 |
| 5.6.1 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱 | 97 | 7.4.1 氧化还原滴定曲线 | 134 |
| 5.6.2 强碱滴定一元弱酸 | 99 | 7.4.2 氧化还原反应速率的影响因素 | 136 |
| 5.6.3 多元酸(或多元碱)、 混酸的滴定 | 101 | 7.4.3 氧化还原反应的指示剂 | 138 |
| 5.7 酸碱滴定的应用 | 102 | 7.5 常用的氧化还原滴定法及应用 | 139 |
| 5.7.1 食用醋中总酸度的测定 | 102 | 7.5.1 高锰酸钾法 | 139 |

| | | | |
|--|-----|-----------------------------------|-----|
| 7.5.2 重铬酸钾法 | 140 | 9.2.2 物质的颜色与光的关系 | 172 |
| 7.5.3 碘量法 | 141 | 9.2.3 光吸收的基本定律 | 174 |
| 7.6 实验 | 143 | 9.3 可见分光光度法 | 176 |
| 7.6.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的 配制与标定 | 143 | 9.3.1 概述 | 176 |
| 7.6.2 KMnO_4 标准溶液的配 制与标定 | 145 | 9.3.2 显色反应 | 176 |
| 习题 | 147 | 9.3.3 显色剂 | 177 |
| 第 8 章 配位平衡及配位滴定法 | 149 | 9.3.4 测量条件的选择 | 179 |
| 8.1 配位化合物 | 149 | 9.3.5 定量测定方法——工作曲线法 | 180 |
| 8.1.1 配合物的组成 | 149 | 9.3.6 可见分光光度计 | 181 |
| 8.1.2 配位化合物的命名 | 150 | 9.4 紫外分光光度法 | 182 |
| 8.1.3 配位化合物的分类 | 151 | 9.4.1 概述 | 182 |
| 8.2 配合物的稳定常数 | 152 | 9.4.2 紫外吸收光谱的产生原理 | 183 |
| 8.2.1 不稳定常数 | 152 | 9.4.3 紫外吸收光谱的应用 | 184 |
| 8.2.2 稳定常数 | 152 | 9.4.4 紫外-可见分光光度计 | 184 |
| 8.2.3 配离子稳定常数的应用 | 153 | 9.5 实验 | 185 |
| 8.3 金属离子与 EDTA 形 成的螯合物 | 154 | 9.5.1 邻二氮菲分光光度法测定水 中总铁含量 | 185 |
| 8.3.1 乙二胺四乙酸及其二钠盐 | 154 | 9.5.2 紫外分光光度法测定未知 有机物含量 | 186 |
| 8.3.2 EDTA 与金属离子的配合物 | 155 | 习题 | 188 |
| 8.3.3 配位反应的副反应及 副反应系数 | 156 | 第 10 章 气相色谱分析法 | 190 |
| 8.4 配位滴定法 | 158 | 10.1 概述 | 190 |
| 8.4.1 滴定曲线 | 159 | 10.2 气相色谱的基本理论 | 191 |
| 8.4.2 酸效应曲线和金属离子被准确 滴定的最小 pH 值 | 160 | 10.2.1 色谱有关的名词术语 | 191 |
| 8.4.3 金属指示剂 | 162 | 10.2.2 气相色谱的基本理论 | 193 |
| 8.4.4 提高配位滴定选择性的方法 | 163 | 10.3 气相色谱的分析方法 | 195 |
| 8.4.5 选用其他配位滴定剂 | 166 | 10.3.1 分离条件的选择 | 195 |
| 8.5 实验 | 166 | 10.3.2 气相色谱定性分析 | 198 |
| 8.5.1 EDTA 标准溶液的配制与标定 | 166 | 10.3.3 气相色谱定量分析 | 200 |
| 8.5.2 碳酸钙含量的测定 | 168 | 10.4 气相色谱仪 | 202 |
| 习题 | 169 | 10.4.1 概述 | 202 |
| 第 9 章 紫外-可见分光光度法 | 171 | 10.4.2 气路系统 | 203 |
| 9.1 概述 | 171 | 10.4.3 进样系统 | 203 |
| 9.1.1 紫外-可见分光光度法的分类 | 171 | 10.4.4 分离系统 | 204 |
| 9.1.2 紫外-可见分光光度法的特点 | 171 | 10.4.5 检测系统 | 204 |
| 9.2 光吸收的基本原理 | 172 | 10.4.6 数据处理和温度控制系统 | 206 |
| 9.2.1 电磁波谱 | 172 | 习题 | 207 |
| | | 第 11 章 有机化学概述 | 208 |
| | | 11.1 有机化合物与有机化学 | 208 |
| | | 11.2 有机化合物的结构及表示方法 | 209 |

| | | | |
|----------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 11.3 有机化合物的特征 | 209 | 13.2 烯烃的结构 | 232 |
| 11.4 有机化合物的分类 | 210 | 13.2.1 乙烯的结构 | 232 |
| 11.4.1 按碳骨架分类 | 210 | 13.2.2 其他烯烃的结构 | 233 |
| 11.4.2 按官能团分类 | 211 | 13.3 烯烃的顺反异构与命名 | 233 |
| 11.5 有机化合物的共价键 | 211 | 13.3.1 烯烃的顺反异构 | 233 |
| 11.5.1 共价键的属性 | 211 | 13.3.2 顺反异构体的命名 | 233 |
| 11.5.2 共价键的断裂方式与反应类型 | 213 | 13.4 烯烃的物理性质 | 235 |
| 习题 | 214 | 13.5 烯烃的化学性质 | 235 |
| | | 13.5.1 加成反应 | 235 |
| 第12章 烷烃、环烷烃 | 215 | 13.5.2 聚合反应 | 237 |
| 12.1 烷烃的通式、构造异构和命名 | 215 | 13.5.3 氧化反应 | 238 |
| 12.1.1 烷烃的通式和同系物 | 215 | 13.5.4 α -氢原子的反应 | 239 |
| 12.1.2 烷烃的构造异构 | 215 | 13.6 烯烃的制法 | 239 |
| 12.1.3 不同类型的碳原子和氢原子 | 216 | 13.6.1 从裂解气、炼厂气中分离 | 239 |
| 12.1.4 烷基 | 216 | 13.6.2 醇脱水 | 239 |
| 12.1.5 烷烃的命名 | 216 | 13.6.3 卤代烷脱卤化氢 | 240 |
| 12.1.6 环烷烃的命名 | 218 | 13.7 实验——环己烯的制备 | 240 |
| 12.2 烷烃、环烷烃的结构 | 219 | 13.7.1 实验目的 | 240 |
| 12.2.1 甲烷分子的结构 | 219 | 13.7.2 实验原理 | 240 |
| 12.2.2 其他烷烃分子的结构 | 220 | 13.7.3 仪器与药品 | 240 |
| 12.2.3 环烷烃的结构 | 220 | 13.7.4 实验步骤 | 240 |
| 12.3 烷烃、环烷烃的构象 | 221 | 13.7.5 检验与测试 | 241 |
| 12.3.1 乙烷分子的构象 | 221 | 13.7.6 注意事项 | 241 |
| 12.3.2 正丁烷分子的构象 | 221 | 13.7.7 思考题 | 241 |
| 12.3.3 环己烷的分子的构象 | 222 | 习题 | 241 |
| 12.4 烷烃、环烷烃的物理性质 | 223 | | |
| 12.4.1 烷烃的物理性质 | 223 | 第14章 炔烃 | 243 |
| 12.4.2 环烷烃的物理性质 | 224 | 14.1 炔烃的通式、构造异构和命名 | 243 |
| 12.5 烷烃、环烷烃的化学性质 | 225 | 14.1.1 炔烃的通式与同分异构 | 243 |
| 12.5.1 取代反应 | 225 | 14.1.2 炔烃的命名 | 243 |
| 12.5.2 氧化反应 | 227 | 14.2 炔烃的结构 | 244 |
| 12.5.3 裂化、裂解反应 | 227 | 14.2.1 乙炔的结构 | 244 |
| 12.5.4 开环反应 | 228 | 14.2.2 其他炔烃的结构 | 245 |
| 12.6 烷烃、环烷烃的来源 | 228 | 14.3 炔烃的物理性质 | 245 |
| 12.6.1 天然气 | 229 | 14.4 炔烃的化学性质 | 245 |
| 12.6.2 石油 | 229 | 14.4.1 加成反应 | 245 |
| 习题 | 230 | 14.4.2 聚合反应 | 247 |
| | | 14.4.3 氧化反应 | 247 |
| 第13章 烯烃 | 231 | 14.4.4 炔烃的反应 | 248 |
| 13.1 烯烃的通式、构造异构和命名 | 231 | 14.5 炔烃的制法 | 248 |
| 13.1.1 烯烃的通式与构造异构 | 231 | 14.5.1 乙炔的制法 | 248 |
| 13.1.2 烯烃的命名 | 231 | 14.5.2 其他炔烃的制法 | 249 |

| | | | |
|------------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| 习题 | 249 | 16.6 卤代烯烃和卤代芳烃 | 271 |
| 第 15 章 芳香烃 | 250 | 16.6.1 卤代烯烃与卤代芳烃的分类 | 271 |
| 15.1 芳香烃的分类与命名 | 250 | 16.6.2 卤代烯烃和卤代芳烃中卤原子的活性比较 | 273 |
| 15.1.1 芳烃的分类 | 250 | 16.7 实验——溴乙烷的制备 | 273 |
| 15.1.2 芳烃的命名 | 250 | 16.7.1 实验目的 | 273 |
| 15.2 苯分子的结构 | 251 | 16.7.2 实验原理 | 273 |
| 15.3 单环芳烃的物理性质 | 252 | 16.7.3 仪器与药品 | 273 |
| 15.4 单环芳烃的化学性质 | 252 | 16.7.4 实验步骤 | 273 |
| 15.4.1 亲电取代反应 | 253 | 16.7.5 注意事项 | 274 |
| 15.4.2 加成反应 | 255 | 16.7.6 思考题 | 274 |
| 15.4.3 氧化反应 | 256 | 习题 | 275 |
| 15.4.4 芳烃侧链上的反应 | 256 | 第 17 章 醇、酚、醚 | 276 |
| 15.5 稠环芳烃 | 257 | 17.1 醇 | 276 |
| 15.5.1 萘 | 257 | 17.1.1 醇的分类和命名 | 276 |
| 15.5.2 蒽和菲 | 258 | 17.1.2 醇的制备 | 277 |
| 15.6 芳烃的来源与制备 | 259 | 17.1.3 醇的物理性质 | 278 |
| 15.6.1 由石油加工得到芳烃 | 259 | 17.1.4 醇的化学性质 | 279 |
| 15.6.2 从煤焦油中提取芳烃 | 259 | 17.1.5 重要的醇 | 282 |
| 15.7 实验 | 260 | 17.2 酚 | 284 |
| 15.7.1 苯甲酸的制备 | 260 | 17.2.1 酚的命名 | 284 |
| 15.7.2 对甲苯磺酸钠的制备 | 261 | 17.2.2 酚的物理性质 | 284 |
| 习题 | 262 | 17.2.3 酚的化学性质 | 285 |
| 第 16 章 卤代烃 | 264 | 17.2.4 重要的酚 | 288 |
| 16.1 卤代烃的分类与命名 | 264 | 17.3 醚 | 288 |
| 16.1.1 卤代烃的分类 | 264 | 17.3.1 醚的分类与命名 | 288 |
| 16.1.2 卤代烃的命名 | 265 | 17.3.2 醚的制备 | 289 |
| 16.2 卤代烃的制备 | 266 | 17.3.3 醚的物理性质 | 289 |
| 16.2.1 烃的卤代 | 266 | 17.3.4 醚的化学性质 | 290 |
| 16.2.2 不饱和烃与卤素或卤化氢加成 | 266 | 17.3.5 环氧乙烷 | 291 |
| 16.2.3 芳环上的氯甲基化 | 266 | 17.4 实验 | 291 |
| 16.2.4 以醇为原料制备 | 267 | 17.4.1 正丁醚的制备 | 291 |
| 16.3 卤代烃的物理性质 | 267 | 17.4.2 乙酸乙酯的制备 | 293 |
| 16.4 卤代烃的化学性质 | 267 | 17.4.3 乙酸正丁酯的制备 | 294 |
| 16.4.1 取代反应 | 267 | 习题 | 296 |
| 16.4.2 消除反应 | 269 | 第 18 章 醛、酮 | 298 |
| 16.4.3 与金属镁反应(格氏试剂的生成) | 269 | 18.1 醛和酮的分类和命名 | 298 |
| 16.5 亲核取代反应机理 | 269 | 18.1.1 醛和酮的分类 | 298 |
| 16.5.1 双分子亲核取代机理(S _N 2) | 270 | 18.1.2 醛和酮的命名 | 298 |
| 16.5.2 单分子亲核取代机理(S _N 1) | 271 | 18.2 多官能团有机化合物的命名 | 299 |

| | | | |
|---------------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| 18.3 醛和酮的制备 | 300 | 20.3 几种重要的高分子合成材料 | 333 |
| 18.3.1 醇脱氢或氧化反应制备 | 300 | 20.3.1 塑料 | 334 |
| 18.3.2 羰基合成制备 | 300 | 20.3.2 合成橡胶 | 336 |
| 18.3.3 烷基苯氧化反应制备 | 300 | 20.3.3 合成纤维 | 337 |
| 18.3.4 傅-克酰基化反应制备 | 301 | 20.3.4 涂料和黏合剂 | 338 |
| 18.4 醛和酮的物理性质 | 301 | 20.4 油田常用高分子化合物 | 341 |
| 18.5 醛和酮的化学性质 | 302 | 20.4.1 部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) | 341 |
| 18.5.1 羰基的亲核加成反应 | 302 | 20.4.2 酚醛树脂 | 341 |
| 18.5.2 与氨的衍生物缩合反应 | 304 | 20.4.3 脲醛树脂 | 341 |
| 18.5.3 氧化还原反应 | 304 | 20.4.4 羧甲基纤维素 | 341 |
| 18.5.4 α -氢原子的反应 | 305 | 20.4.5 生物聚合物黄胞胶 | 342 |
| 18.6 重要的醛和酮 | 307 | 20.4.6 木质素磺酸盐 | 342 |
| 18.6.1 甲醛 | 307 | 20.4.7 水解聚丙烯腈 | 342 |
| 18.6.2 乙醛 | 307 | 习题 | 342 |
| 18.6.3 丙酮 | 308 | 第 21 章 糖类和蛋白质 | 344 |
| 18.6.4 环己酮 | 308 | 21.1 糖 | 344 |
| 习题 | 308 | 21.1.1 单糖 | 344 |
| 第 19 章 羧酸及其衍生物 | 310 | 21.1.2 二糖 | 349 |
| 19.1 羧酸 | 310 | 21.1.3 多糖 | 350 |
| 19.1.1 羧酸的分类和命名 | 310 | 21.2 氨基酸、蛋白质 | 351 |
| 19.1.2 羧酸的制备 | 311 | 21.2.1 氨基酸 | 351 |
| 19.1.3 羧酸的物理性质 | 312 | 21.2.2 蛋白质 | 354 |
| 19.1.4 羧酸的化学性质 | 312 | 习题 | 358 |
| 19.1.5 重要的羧酸 | 317 | 第 22 章 化学与健康 | 359 |
| 19.2 羧酸衍生物 | 318 | 22.1 化学与健康概述 | 359 |
| 19.2.1 羧酸衍生物的分类和命名 | 318 | 22.1.1 健康的概念 | 359 |
| 19.2.2 羧酸衍生物的物理性质 | 319 | 22.1.2 健康与化学的关系 | 359 |
| 19.2.3 羧酸衍生物的化学性质 | 320 | 22.1.3 影响健康的因素 | 360 |
| 19.2.4 重要的羧酸衍生物 | 322 | 22.2 化学元素与健康 | 363 |
| 19.3 实验 | 323 | 22.2.1 化学元素在人体中的作用 | 363 |
| 19.3.1 肉桂酸的制备 | 323 | 22.2.2 人体中的基本元素 | 363 |
| 19.3.2 乙酰水杨酸的制备 | 324 | 22.3 营养物质与健康 | 366 |
| 习题 | 325 | 22.3.1 水 | 366 |
| 第 20 章 有机高分子化合物 | 327 | 22.3.2 矿物质 | 367 |
| 20.1 高分子化合物概述 | 327 | 22.3.3 糖类 | 367 |
| 20.1.1 高分子化合物的基本 概念和特征 | 327 | 22.3.4 油脂 | 368 |
| 20.1.2 聚合物的分类和命名 | 328 | 22.3.5 蛋白质 | 369 |
| 20.2 高分子化合物的结构和性能 | 329 | 22.3.6 维生素 | 370 |
| 20.2.1 高分子化合物的结构 | 329 | 22.4 食品污染与人体健康 | 371 |
| 20.2.2 高分子链的柔顺性 | 330 | 22.4.1 食品污染的危害 | 371 |
| 20.2.3 高分子化合物的力学状态 | 331 | 22.4.2 食品污染的防治 | 373 |
| 20.2.4 高分子化合物的性能 | 332 | 22.5 绿色化学 | 374 |

| | | | |
|----------------------|-----|------------|-----|
| 22.5.1 绿色化学的定义 | 374 | 习题 | 376 |
| 22.5.2 绿色化学的特点 | 374 | 附录 | 377 |
| 22.5.3 绿色化学产品 | 375 | 参考文献 | 386 |

第1章

物质结构及元素周期律

原子是参加反应的基本粒子，但原子核并不发生化学变化（核反应除外），反应只是发生在原子核外的电子层中，因此，只有了解原子核外电子的运动状态，即了解物质结构和物质变化的内在原因，才能研究化学反应的规律，掌握物质的性质以及物质性质和结构之间的关系。

1.1 原子核外电子的运动状态

1.1.1 波函数和薛定谔方程

微观粒子的运动规律无法用经典力学来描述，而是需要用量子力学来描述。薛定谔提出了描述微观粒子运动状态的基本方程——薛定谔方程（Schrödinger equation），这个方程是一个二阶偏微分方程，它的形式如下：

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

式中， ψ 为波函数； E 为体系的总能量； V 为体系的势能； h 为普朗克常数； m 为微观粒子的质量； x 、 y 、 z 为空间坐标。

有了薛定谔方程，原则上讲，任何体系电子的运动状态都应能求解了。但由于薛定谔方程求解过程相当复杂，至今只能精确求解单电子体系（如 H， He^+ ， Li^{2+} ）的薛定谔方程。

对单电子体系来说，解薛定谔方程所得到的一系列 ψ 是描述特定微观粒子运动状态的波函数。它是空间坐标 x 、 y 、 z 的函数， $\psi = f(x, y, z)$ 。由于薛定谔方程的导出和求解需要较深的数学基础，故这里仅定性地介绍解氢原子薛定谔方程的结果，并把它推广到其他原子上。

为了数学上的求解方便，需把直角坐标 (x, y, z) 变换为球坐标 (r, θ, φ) ，如图 1-1 所示，并把 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 分解为径向函数 $R(r)$ 和角度函数 $Y(\theta, \varphi)$ 的积，即 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ 。从而求得这个函数的解——波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 。

1.1.2 波函数和原子轨道

对薛定谔方程求解，所得的解为一系列波函数 $\psi(n, l, m)$ ，如 ψ_{1s} 或 $\psi(1, 0, 0)$ 、 ψ_{2s} 或 $\psi(2, 0, 0)$ 、 ψ_{2p} 或 $\psi(2, 1, 0)$ 等和与其相应的一系列能量 E_{1s} 、 E_{2s} 、 E_{2p} 等，波函数 ψ 用来描

述微观粒子的运动状态。

波函数 ψ 就是原子轨道。如 $\psi(1, 0, 0)$ 为 1s 轨道，表示为 ψ_{1s} ；如 $\psi(2, 0, 0)$ 为 2s 轨道，表示为 ψ_{2s} ；如 $\psi(2, 1, 0)$ 为 2p 轨道，表示为 ψ_{2p} 等。要注意的是，量子力学中的“原子轨道”的意义不是指电子在核外运动遵循的轨迹，而是指电子的一种空间运动状态，它不同于宏观物体的运动轨道。

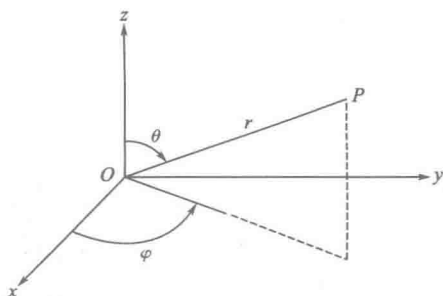


图 1-1 直角坐标与球坐标的关系

$$x = r \sin \theta \cos \varphi; y = r \sin \theta \sin \varphi; \\ z = r \cos \theta; r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

1.1.3 四个量子数

核外电子的运动状态可以用 ψ 和 E 描述，但是 ψ 和 E 求解需要引入三个量子数，或者说，只有引用了这三个量子数，才能从薛定谔方程解出有意义的结果来，才能帮助了解原子核外电子的运动状态。

1.1.3.1 主量子数 n

主量子数 n 表示核外电子出现最大概率区域离核的远近，可以用 n 来表示 (n 的取值为 1, 2, 3, 4... 的正整数)。 n 越大，电子离核平均距离越远，能量越高。氢原子的电子能量为：

$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} (\text{J})$$

n 表示原子核外电子层数， n 相同的电子称为同层电子。也可以用字母来表示不同的电子层。

| | | | | | | | | |
|-------------|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| 主量子数(n) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | ... |
| 电子层 | K | L | M | N | O | P | Q | ... |

1.1.3.2 角量子数 l

角量子数 l 表示电子运动的角动量的大小，它决定电子在空间的角度分布情况，决定原子轨道的形状或电子云角度分布的形状。在同一电子层内，电子的运动状态和能量稍有不同，也就是说在同一电子层中还存在着若干电子亚层，此时 n 相同， l 不同，能量也稍有不同。每一个 l 值对应一种轨道，每一种轨道都有特定的光谱符号。

l 的取值为由 0~($n-1$) 的正整数，一个数值表示一个电子亚层。 l 数值与光谱学上规定的电子亚层符号之间的对应关系如下：

| | | | | | | |
|-------------|---|---|---|---|---|---|
| 角量子数(l) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 电子亚层符号 | s | p | d | f | g | h |

例如， $n=1$ 时， $l=0$ ，表示 1s 亚层，相应电子为 1s 电子；

$n=2$ 时， $l=0, 1$ ，表示 2s、2p 亚层，相应电子为 2s、2p 电子；

$n=3$ 时， $l=0, 1, 2$ ，表示 3s、3p、3d 亚层，相应电子为 3s、3p、3d 电子；

$n=4$ 时， $l=0, 1, 2, 3$ ，表示 4s、4p、4d、4f 亚层，相应电子为 4s、4p、4d、4f 电子。

1.1.3.3 磁量子数 m

磁量子数 m 用来描述轨道的取向。在同一亚层中往往还包含着若干个空间伸展方向不同的原子轨道。它是用来描述原子轨道或电子云在空间的不同伸展方向的。

m 的取值为 $-l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$ 共 $(2l+1)$ 个整数。这意味着亚层中的电子有 $(2l+1)$ 个取向，每一个 m 值对应一个轨道。如表 1-1 所示。

表 1-1 磁量子数与原子轨道的关系

| 项目 | $s(l=0)$ | $p(l=1)$ | $d(l=2)$ |
|--------------|----------|-----------------|--|
| 取向数 $(2l+1)$ | 1 | 3 | 5 |
| m 取值 | 0 | $-1, 0, +1$ | $-2, -1, 0, +1, +2$ |
| 对应原子轨道名称 | s | p_y, p_z, p_x | $d_{xy}, d_{yz}, d_x^2, d_{xz}, d_x^2-y^2$ |

n, l, m 三个量子数决定了一个原子轨道，也就决定了一个波函数 ψ ，一般 n, l 相同， m 不同的同一亚层的原子轨道属于同一能级，能量是完全相等的，叫等价轨道或称简并轨道。

亚层 s p d f
 等价轨道 一个 s 轨道 三个 p 轨道 五个 d 轨道 七个 f 轨道

1.1.3.4 自旋量子数 m_s

自旋量子数不能从薛定谔方程中得到，是后来在实验和理论进一步研究中引入的。 m_s 其值可取 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ，表示电子两种不同的“自旋”状态。自旋相反，用“ $\uparrow\downarrow$ ”表示；自旋相同用“ $\uparrow\uparrow$ ”表示。

可见，原子核外每一个电子的运动状态可以用四个量子数 n, l, m, m_s 来描述。主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近(电子处在哪一个电子层)，角量子数 l 决定原子轨道的形状(电子处在这一电子层的哪一个亚层上)，在多电子原子中 l 也影响电子的能量，磁量子数 m 决定原子轨道在空间伸展的方向(电子处在哪一个轨道上)，自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。只有知道了 n, l, m, m_s 四个量子数，才能确切地知道该电子的运动状态。在同一原子中，没有运动状态完全相同的两个电子存在，即在同一原子中，不能有四个量子数(n, l, m, m_s)完全相同的两个电子存在。如表 1-2 所示。

表 1-2 量子数与电子层最大容量

| 电子层主量子数 n | K | | | L | | | M | | | N | |
|--------------------|----|----|---------------|----|---------------|---------------------------|----|----|---------------------|---------------------------------------|--|
| | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | | |
| 电子亚层 | s | s | p | s | p | d | s | p | d | f | |
| 电子亚层角量子数 l | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | |
| 电子亚层符号 | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | |
| 磁量子数 m | 0 | 0 | -1 0 +1 | 0 | -1 0 +1 | -2 -1 0 +1 +2 | 0 | 0 | -1 0 +1 +2 | -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 | |
| 电子亚层轨道数目 | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 | 7 | |
| 容纳电子数目 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | |
| n 电子层最大容量 $2n^2$ | 2 | 8 | | 18 | | | 32 | | | | |

1.1.3.5 原子轨道和电子云的角度分布图

波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 往往是很复杂的，用起来很不方便。常将 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 分解成只含径

向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 的乘积形式, 即

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

表 1-3 氢原子的若干波函数 (a_0 为波尔半径)

| 轨道 | $\psi(r, \theta, \varphi)$ | $R(r)$ | $Y(\theta, \varphi)$ |
|-----------------|---|---|--|
| 1s | $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ | $2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 2s | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}(2 - \frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}$ | $\sqrt{\frac{1}{8\pi a_0^3}}(2 - \frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 2p _z | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}(\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0} \cos\theta$ | $\sqrt{\frac{1}{24\pi a_0^3}}(\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$ |
| 2p _x | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}(\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\varphi$ | | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$ |
| 2p _y | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}(\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\varphi$ | | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$ |

其中, $R(r)$ 只与电子离核的远近有关, 称为波函数的径向部分; $Y(\theta, \varphi)$ 表示与角度 θ 、 φ 有关系, 称为波函数的角度部分。分别对此两部分的函数值作图, 可以得到径向波函数分布图和角度波函数分布图。求解薛定谔方程得出氢原子的波函数及其径向部分和角度部分如表 1-3 所示。

由于波函数的角度分布图对于讨论原子轨道的空间构型意义重大, 所以下面着重讨论波函数的角度分布图。对 $Y(\theta, \varphi)$ 函数, 如果分别赋予其不同的 θ 、 φ 值, 通过运算求出 Y 值, 然后作图, 就可得到某些闭合的立体曲面, 这个曲面就是波函数或原子轨道的角度分布图。

【例 1-1】 画出 p_z 原子轨道分布图。

解 求解薛定谔方程可得:

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

不同 θ 时 Y 的相对大小为如表 1-4 所示。

表 1-4 不同 θ 时 Y 的相对大小

| θ | 0° | 30° | 45° | 60° | 90° | 120° | 135° | 150° | 180° |
|--------------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|
| $\cos\theta$ | +1 | +0.866 | +0.707 | +0.5 | 0 | -0.5 | -0.707 | -0.866 | -1 |
| Y_{p_z} | +0.489 | +0.423 | +0.346 | +0.244 | 0 | -0.244 | -0.346 | -0.423 | -0.489 |

由表 1-4 中数据可以先画出 Y_{p_z} 在 xz 平面上的曲线如图 1-2 所示。由于 Y_{p_z} 不随 φ 而变化, 故将该曲线绕 z 轴旋转 360° , 得到的空间闭合曲面就是 p_z 的原子轨道的角度分布图。此图形分布在 xy 平面的上下两侧, 在 z 轴上出现极值, 且对称地分布在 z 轴的周围, 呈“8”字形双球面, 习惯上叫做哑铃形。 z 轴为 p_z 原子轨道的对称轴。在 xy 平面上 Y_{p_z} 值为零, 故 xy 平面是 p_z 原子轨道角度分布图的节面。 Y_{p_z} 的数值可为正值或负值, 故在相应的曲线或曲面区域内分别以“+”或“-”号标记之。这些正负号以及 Y 的极大值空间取向对原子之间能否成键以及成键的方向性起着重要的作用。 p_x 、 p_y 和 p_z 原子轨道的角度分布图形相似, 只是对称轴不同。

其他原子轨道角度分布图，也可依类似的方法画出。图 1-3 给出了其他原子轨道的角度分布剖面图。s 轨道呈球形，d 轨道都呈花瓣形，其中 $Y_{d_{xy}}$ 、 $Y_{d_{yz}}$ 、 $Y_{d_{zx}}$ 分别在 x 轴和 y 轴、 y 轴和 z 轴、 x 轴和 z 轴之间夹角的角平分线上出现极值； $Y_{d_{z^2}}$ 在 z 轴上， $Y_{d_{x^2-y^2}}$ 在 x 轴上和 y 轴上分别出现极值。

1.1.3.6 电子云图与角度分布图

波函数 Y 的平方 Y^2 却反映了粒子在空间某点单位体积内出现的概率即概率密度。在这个意义上，对照电子衍射图，在衍射强度大的地方，电子出现的概率就大，在衍射强度小的地方，电子出现的概率就小，而在整个区域里形成一个有规律连续概率分布。

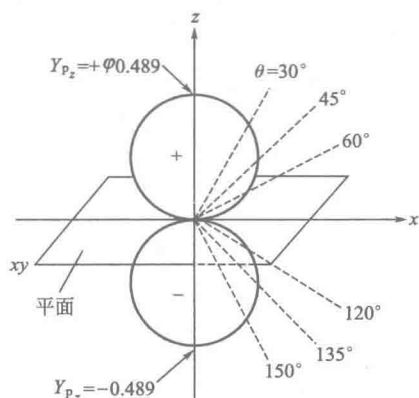


图 1-2 p_z 原子轨道的角度

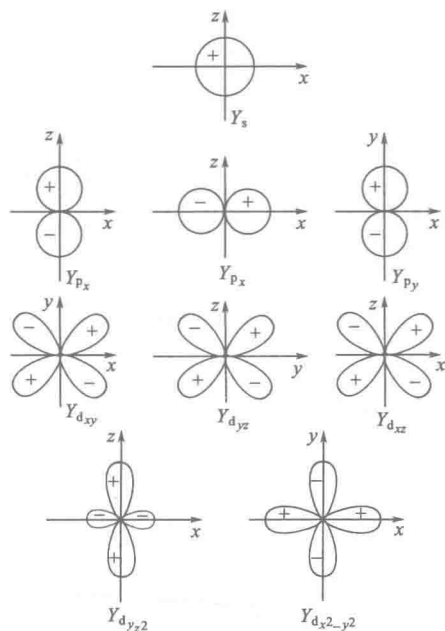


图 1-3 s、p、d 原子轨道角度分布



图 1-4 基态氢原子 1s 电子云示意图

为了形象化地表示核外电子运动的概率，习惯用小黑点分布的疏密来表示电子出现概率的相对大小。小黑点较密的地方，表示概率较大，即单位体积内电子出现的机会多。用这种方法来描述电子在核外出现的概率分布的空间图像称电子云。图 1-4 是基态氢原子 1s 电子云示意图。

电子云角度分布图是 Y^2 值随 θ 、 φ 变化的图像，作图方法与原子轨道角度分布图类似，

所得图像就称为电子云角度分布图(见图 1-5)。这种图形只能表示出电子在空间不同角度所出现的概率大小,并不能表示出电子出现的概率密度和离核远近的关系。它们和相应的原子轨道角度分布图的形状基本相似,但有以下两点区别。

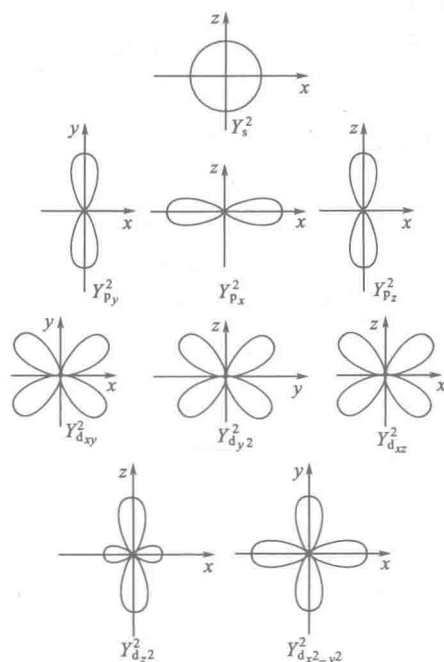


图 1-5 s、p、d 电子云角度分布剖面图

① 原子轨道角度分布有正、负号之分,而电子云角度分布均为正值,这是由于 Y 值经平方后就没有正、负号的区别了。

② 电子云的角度分布要比原子轨道的角度分布“瘦”一些,由表 1-3 可以知道 $|Y| < 1$, 所以 Y^2 值更小些。在讨论分子的几何结构及其价键类型时常用到电子云图像。

1.2 原子核外电子的分布

除氢以外其他元素的原子,都属于多电子原子。在多电子原子中,由于电子不仅受原子核的吸引,而且还受其他电子对它的排斥。这样,作用于该电子上的核的吸引力以及电子之间的斥力也远比氢原子中的电子要复杂得多。

1.2.1 多电子原子的能级

1.2.1.1 屏蔽效应

在多电子原子中,电子不仅受到原子核的吸引,而且电子之间存在着排斥作用,因而多电子原子的薛定谔方程无法求得精确解。斯莱脱认为,在多电子原子中,某一电子受其余电子排斥作用的结果,与原子核对该电子的吸引作用正好相反。因此,可以认为其余电子的存在削弱了原子核对该电子的吸引作用,也就是说,该电子实际上所受到的核的引力要比相应数值等于原子序数 z 的核电荷的引力为小,这样就引入了一个有效核电荷 z^* 的概念。

$$z^* = z - \sigma$$