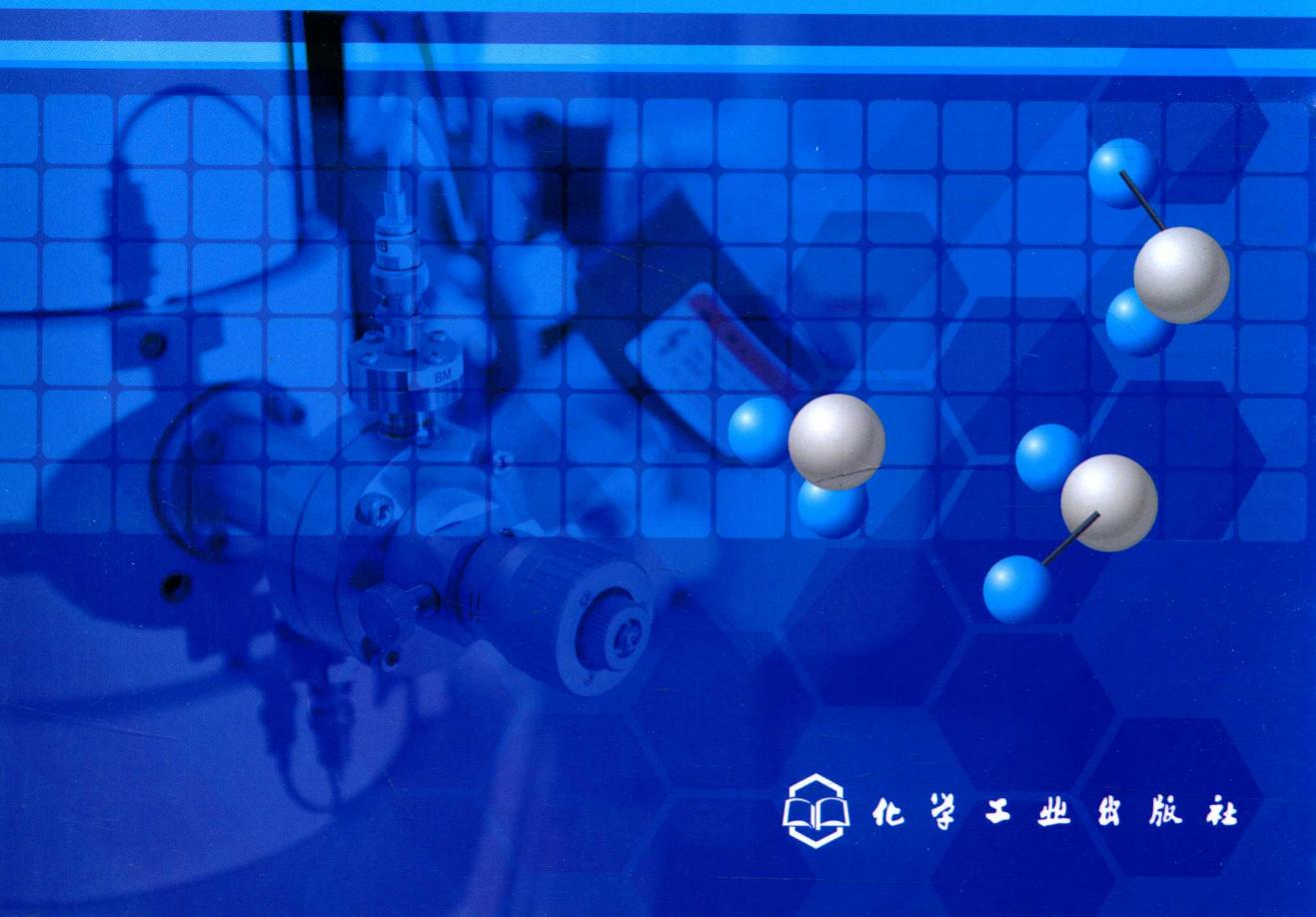


普通高等教育“十二五”规划教材

# 工科基础化学

赵振波 孙国英 侯瑞斌 任清 主编

GONGKE JICHU  
HUAXUE



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

# 工科基础化学

赵振波 孙国英 侯瑞斌 任清 主编



化学工业出版社

·北京·

本书是长春工业大学“提升本科教育教学质量”教学改革重大项目“基础化学教学内容及课程体系的改革”课题的研究成果。

全书共分 19 章，主要内容有：气体、热力学；化学热力学；化学动力学；界面化学；光化学；催化作用；原子结构与元素周期性；共价键与分子的结构；分析质量保证与控制；样品采集与处理；化学定量分析；电化学原理及应用；吸光光度法；色谱；有机化合物的分类命名、结构和物理性质；基本有机化合物；元素化学。

本书可作为高等院校非化学多学时专业，如化学工程与工艺、生物技术、生物工程、制药工程、环境工程、高分子材料与工程、资源循环科学与工程、食品科学与工程等专业的基础化学教材，也可作为金属材料工程专业、材料成型及控制工程专业、材料物理专业的高校师生的基础化学教材和参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据



工科基础化学/赵振波等主编 北京：化学工业出版社，2015.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-24524-3

I. ①工… II. ①赵… III. ①化学-高等学校-教材  
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 149860 号

---

责任编辑：满悦芝 石 磊

文字编辑：颜克俭

责任校对：王素芹

装帧设计：史利平

---

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：三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 42 $\frac{3}{4}$  字数 1066 千字 2015 年 10 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：98.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

FOREWORD

本书是长春工业大学“提升本科教育教学质量”教学改革重大项目“基础化学教学内容及课程体系的改革”课题的研究成果。

课程体系是传统教学内容各门课的整合。我国传统上实施的是沿袭前苏联“无机化学”、“有机化学”、“分析化学”和“物理化学”的传统模式。随着美国、英国等国世界著名大学在物理化学基础之上营造化学大厦课程体系在人才培养上所取得的骄人成绩的冲击，近年来我国一些高校结合国情、校情，尝试实施了一些新课程体系。

教育部化学类专业教学指导委员会规定的教学内容是教育教学改革、培养合格人才的指南。无论是基本教学内容还是特色教学内容都要不折不扣地在课程内容中予以贯彻，都要尽可能赋予新内涵、尽可能用最新的学术成果阐述、尽可能与科学技术前沿相结合，做到“常教常新、常教常精”，不断实现教学内容的创新。

教学内容的内在逻辑关联和学校具体的人才培养情况是课程体系制定的根本依据。

本书根据《高等学校化学类专业指导性专业规范》，在一级学科层面安排教学内容，知识点一旦出现，就要讲到位，达到教学基本要求，避免内容重复，并对原有教学大纲安排进行适当调整。

本书由长春工业大学化学与生命科学学院赵振波、孙国英、侯瑞斌和任清任主编，关爽、傅海、朱晓飞、姜春竹、尚小红、杨国程老师也参加了部分章节的编写工作。

本书在编写过程中，得到了校、院领导，以及许多其他老师的大力支持和热情帮助，在此向所有支持者表示衷心的感谢！

本书是对工科基础基础化学教材改革的尝试，内容选择和章节编排上难免存在疏漏之处，匆忙之际，不当之处在所难免，恳请读者不吝指正。

编者

2015年9月于长春

# 目录

CONTENTS

## ○ 第1章 气体

1

1.1 理想气体 .....	1
1.1.1 理想气体状态方程 .....	1
1.1.2 摩尔气体常数 .....	2
1.1.3 理想气体模型 .....	3
1.1.4 理想气体混合物 .....	3
1.2 实际气体 .....	4
1.2.1 实际气体的行为 .....	4
1.2.2 范德华方程 .....	5
1.2.3 其他状态方程式 .....	7
1.3 气液间的转变-实际气体的等温线和液化 .....	7
1.3.1 液体的饱和蒸气压 .....	7
1.3.2 临界参数 .....	8
1.3.3 真实气体的 $p$ - $V_m$ 图及气体的液化 .....	8
1.3.4 范德华方程式的等温线 .....	8
1.3.5 范德华气体的临界参数 .....	8
1.3.6 对比状态和对比状态定律 .....	9
1.4 压缩因子图——实际气体的有关计算 .....	9
1.4.1 普遍化压缩因子 .....	9
1.4.2 普遍化压缩因子图 .....	9
1.4.3 压缩因子图的应用 .....	10

## ○ 第2章 热力学

11

2.1 热力学概论 .....	11
2.1.1 热力学的目的和内容 .....	11
2.1.2 热力学方法的重要性和局限性 .....	11
2.2 热力学基本概念 .....	12
2.2.1 体系与环境 .....	12
2.2.2 体系的分类 .....	12

2.2.3 体系的性质	12
2.2.4 热力学平衡态	13
2.2.5 状态和状态函数	13
2.2.6 过程和途径	14
2.2.7 热和功	14
2.3 热力学第一定律	15
2.3.1 热力学第一定律的文字表述	15
2.3.2 热力学能	15
2.3.3 热力学第一定律的数学表达式	16
2.4 热的计算	16
2.4.1 单纯变温过程热的计算	16
2.4.2 相变过程热的计算	18
2.5 可逆过程	20
2.5.1 不同过程时的体积功	20
2.5.2 可逆过程	22
2.5.3 理想气体绝热可逆过程方程	22
2.5.4 卡诺循环	23
2.6 实际气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$	24
2.6.1 焦耳-汤姆逊效应	24
2.6.2 实际气体的 $pV-p$ 等温线	26
2.6.3 实际气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$	26
2.7 热化学	27
2.7.1 标准态	27
2.7.2 化学反应计量式（标准式）	27
2.7.3 反应进度	27
2.7.4 标准摩尔反应焓	28
2.7.5 盖斯定律	28
2.7.6 标准摩尔生成焓	28
2.7.7 标准摩尔燃烧焓	29
2.7.8 标准摩尔反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律	30
2.7.9 恒压热效应和恒容热效应	30
2.8 两个热力学定律简介	31
2.9 自发过程的不可逆性	31
2.9.1 自发过程的方向和限度	31
2.9.2 自发过程的不可逆性	31
2.10 热力学第二定律	32
2.10.1 热力学第二定律的经典叙述	32
2.10.2 两种经典叙述的等效性	33
2.10.3 卡诺定理	33

2.11	熵	34
2.11.1	可逆过程的热温商与熵	34
2.11.2	不可逆过程的热温商	36
2.11.3	热力学第二定律的本质和熵的统计意义	38
2.12	熵变的计算	39
2.12.1	理想气体体系熵变的计算	39
2.12.2	相变过程	41
2.13	热力学第三定律和化学反应的熵变	42
2.13.1	热力学第三定律	42
2.13.2	由标准熵计算标准摩尔反应熵	43
2.14	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	43
2.14.1	亥姆霍兹函数及其判据	43
2.14.2	吉布斯函数及其判据	44
2.15	热力学状态函数间的关系式	44
2.15.1	热力学基本方程	44
2.15.2	对应系数关系式	45
2.15.3	其他判据式	45
2.15.4	麦克斯韦关系式	46
2.15.5	麦克斯韦关系式的应用	46
2.15.6	吉布斯-亥姆霍兹方程	47
2.16	$\Delta G$ 的计算	47

## ○ 第3章 化学热力学

49

3.1	多组分体系的热力学	49
3.1.1	概述	49
3.1.2	组成的表示法	49
3.1.3	偏摩尔量	50
3.1.4	化学势	53
3.1.5	气体组分的化学势	55
3.1.6	稀溶液中的两个经验定律	58
3.1.7	理想液态混合物	59
3.1.8	理想稀溶液	61
3.1.9	稀溶液的依数性	64
3.1.10	活度与活度因子	66
3.2	化学平衡	69
3.2.1	化学反应的摩尔吉布斯函数	70
3.2.2	化学反应等温方程式和标准平衡常数	71
3.2.3	标准摩尔反应吉布斯函数的计算	74
3.2.4	平衡常数的测定和平衡转化率的计算	74

3.2.5	温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	75
3.2.6	同时平衡	77
3.3	相平衡	78
3.3.1	相律	78
3.3.2	单组分体系的相平衡	81
3.3.3	二组分体系理想液态混合物气液平衡相图	83
3.3.4	二组分真实液态混合物气液平衡相图	86
3.3.5	二组分液态部分互溶的双液系	90
3.3.6	二组分液固平衡相图	95

## ○ 第4章 化学动力学

104

4.1	化学反应的反应速率及速率方程	104
4.1.1	反应速率的定义	105
4.1.2	反应速率的图解表示	106
4.1.3	基元反应和复合反应	106
4.1.4	基元反应的速率方程——质量作用定律	107
4.1.5	反应级数	108
4.1.6	用气体组分的分压表示的速率方程	108
4.2	具有简单级数的化学反应	108
4.2.1	零级反应	108
4.2.2	一级反应	109
4.2.3	二级反应	110
4.2.4	$n$ 级反应	112
4.3	温度对反应速率的影响	113
4.3.1	范特霍夫规则	113
4.3.2	阿伦尼乌斯方程	114
4.3.3	活化能	116
4.4	典型复合反应	117
4.4.1	对行反应	117
4.4.2	平行反应	118
4.4.3	连串反应	119
4.5	复合反应速率近似处理方法	120
4.5.1	稳态近似法	120
4.5.2	平衡态近似法	122
4.6	链反应	122
4.6.1	单链反应的特征	122
4.6.2	单链反应的机理推导反应速率方程	123
4.6.3	支链爆炸反应	123
4.7	双分子反应的碰撞理论	126

4.8	单分子反应理论	127
4.9	过渡态理论	128
4.9.1	势能面和反应途径	128
4.9.2	过渡态理论速率常数公式的建立	130
4.9.3	热力学关系式	131

## ○ 第5章 界面化学

133

5.1	表面自由能与表面张力、溶液表面吸附、表面吸附剂	133
5.1.1	表面自由能与表面张力	133
5.1.2	溶液表面吸附和 Gibbs 吸附公式	134
5.1.3	表面活性剂	135
5.2	固体表面对气体的吸附	138
5.2.1	物理吸附与化学吸附	138
5.2.2	朗格缪尔 (Langmuir) 吸附	139
5.2.3	弗罗德利希 (Freundlich) 等温式	140
5.2.4	BET 多层吸附公式	140

## ○ 第6章 胶体化学

142

6.1	胶体的光学性质	142
6.1.1	丁铎尔效应	142
6.1.2	瑞利公式	143
6.2	胶体的动力性质	144
6.2.1	布朗运动	144
6.2.2	扩散和渗透压	145
6.2.3	沉降与沉降平衡	146
6.3	胶体的电学性质	147
6.3.1	电动现象	147
6.3.2	电泳	147
6.3.3	电渗	148
6.3.4	沉降电势和流动电势	149
6.4	溶胶的稳定性与聚沉作用	149
6.4.1	溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论	149
6.4.2	溶胶的聚沉	151

## ○ 第7章 光化学

154

7.1	单分子电子激发态衰变的相关光物理过程	154
7.1.1	光化学基本定律	154
7.1.2	单分子电子激发态衰变——雅布伦斯基 (Jablonski) 图	155
7.2	光化学反应动力学 量子产率 光敏与猝灭	156

7.2.1	量子产率	156
7.2.2	光化学反应动力学	157
7.2.3	光敏和猝灭	157

## ○ 第8章 催化作用

159

8.1	催化剂与催化作用	159
8.1.1	概念	159
8.1.2	催化反应机理	159
8.1.3	催化剂的基本特征	160
8.2	均相催化 复相催化 酶催化	161
8.2.1	均相催化	161
8.2.2	复相催化	161
8.2.3	酶催化	162

## ○ 第9章 原子结构与元素周期性

163

9.1	原子结构的近代概念	163
9.1.1	玻尔氢原子模型	163
9.1.2	电子的波粒二象性	164
9.1.3	微观粒子运动的统计性规律	164
9.1.4	测不准原理	164
9.2	核外电子运动状态的描述	165
9.2.1	波函数与原子轨道	165
9.2.2	原子轨道角度分布图	166
9.2.3	电子云	167
9.2.4	量子数	168
9.3	原子中电子的分布	169
9.3.1	多电子原子轨道能级	169
9.3.2	基态原子中电子的分布	171
9.3.3	元素周期系与核外电子分布的关系	174
9.4	元素性质的周期性	176
9.4.1	原子半径	176
9.4.2	电离能	177
9.4.3	电子亲和能	177
9.4.4	元素的电负性	179

## ○ 第10章 共价键与分子的结构

180

10.1	价键理论	180
10.1.1	共价键的形成	180
10.1.2	价键理论的要点	180

10.1.3	共价键的特征	181
10.1.4	共价键的类型	181
10.1.5	价键理论的局限性	183
10.2	杂化轨道理论	183
10.2.1	杂化轨道理论的要点	183
10.2.2	杂化类型与分子构型	183
* 10.3	价层电子对互斥理论	186
10.3.1	价层电子对互斥理论要点	186
10.3.2	分子的空间结构	187
10.4	分子轨道理论	188
10.4.1	分子轨道的形成	189
10.4.2	分子轨道能级	189
10.4.3	电子在分子轨道中的分布	189
10.5	分子间力与氢键	190
10.5.1	分子的极性与偶极矩	190
10.5.2	分子的变形性	191
10.5.3	分子间力	191
10.5.4	氢键	193
10.6	晶体结构	194
10.6.1	晶体及其内部结构	194
10.6.2	离子晶体	195
10.6.3	原子晶体和分子晶体	198
10.6.4	金属晶体	198
10.6.5	混合型晶体	199
10.6.6	离子极化对物质性质的影响	200

## ◎ 第 11 章 分析质量保证与控制

204

11.1	分析误差理论	204
11.1.1	误差与偏差	204
11.1.2	准确度与精密度	206
11.1.3	误差的来源 (sources of error)	207
11.1.4	提高分析准确度的方法	208
11.1.5	有效数字的意义及位数	209
11.1.6	有效数字的修约规则	210
11.1.7	计算规则	211
11.1.8	分析化学中数据记录及结果表示	211
11.2	分析化学中的数据处理	212
11.2.1	随机误差的正态分布	212
11.2.2	提高分析结果准确度的方法	213

11.3 分析质量控制 .....	214
11.3.1 质量保证与质量控制概述 .....	214
11.3.2 分析全过程的质量保证与质量控制 .....	217
11.3.3 标准方法与标准物质 .....	218

## ○ 第 12 章 样品采集与处理

220

12.1 采样方法 .....	221
12.1.1 固体试样的采集 .....	221
12.1.2 液体试样的采集 .....	222
12.1.3 生物样品的采集与制备 .....	223
12.1.4 气体样品的采集 .....	225
12.2 样品预处理方法 .....	225
12.2.1 溶解法 .....	226
12.2.2 熔融法 .....	227
12.2.3 半熔法 .....	227
12.2.4 干法灰化法 .....	228
12.2.5 微波消解法 .....	228
12.3 分离和富集方法 .....	231
12.3.1 沉淀分离法 .....	232
12.3.2 液-液萃取分离法 .....	234
12.3.3 离子交换分离法 .....	238
12.3.4 液相色谱分离法 .....	242

## ○ 第 13 章 化学定量分析

244

13.1 滴定分析基本原理、基准物质与标准溶液、多组分选择滴定 .....	244
13.1.1 滴定分析法概述 .....	244
13.1.2 标准溶液和基准物质 .....	246
13.1.3 酸碱滴定法 .....	250
13.1.4 配位滴定法 .....	262
13.2 重量分析基本原理 沉淀溶解平衡 .....	274
13.2.1 重量分析法的分类和特点 .....	274
13.2.2 重量分析法的分析过程及对沉淀的要求 .....	275
13.2.3 重量分析法应用选例 .....	276
13.2.4 沉淀溶解平衡 .....	276

## ○ 第 14 章 电化学原理及应用

278

14.1 电化学原理 .....	278
14.1.1 电解质溶液的导电机理 .....	278
14.1.2 离子在电场中的迁移 .....	279

14.1.3	电解质溶液的电导	281
14.1.4	强电解质的活度和活度系数	285
14.1.5	可逆电池与不可逆电池	288
14.1.6	电池电动势的产生及测定	290
14.1.7	可逆电池的热力学	293
14.1.8	电极电势	295
14.1.9	电解与极化	299
14.1.10	析出电位及金属的分离	301
14.1.11	金属的腐蚀与防腐	302
14.2	电位分析法	303
14.2.1	电位分析法的基本原理	304
14.2.2	离子选择性电极的分类	305
14.2.3	电位分析法	308
14.3	氧化还原滴定法	309
14.3.1	氧化还原反应平衡	309
14.3.2	氧化还原反应进行的程度	310
14.3.3	氧化还原反应的速率与影响因素	311
14.3.4	氧化还原滴定曲线及终点的滴定	312
14.3.5	氧化还原滴定指示剂	313
14.3.6	高锰酸钾法	314
14.3.7	重铬酸钾法	315
14.3.8	碘量法	316

## ○ 第 15 章 吸光光度法

319

15.1	吸光光度法基本原理	319
15.1.1	物质对光的选择性吸收	320
15.1.2	光的吸收基本定律	321
15.1.3	朗伯-比耳定律	321
15.2	光度计及其基本部件	322
15.2.1	分光光度计的主要部件	322
15.2.2	吸光度的测量原理	323
15.3	显色反应及显色条件的选择	323
15.3.1	显色反应和显色剂	323
15.3.2	显色反应条件的选择	324
15.3.3	吸光度测量条件的选择	326
15.4	吸光光度法的应用	326
15.4.1	定量分析	326
15.4.2	配合物组成和酸碱离解常数的测定	328
15.4.3	酸碱离解常数的测定	328

15.5 紫外吸收光谱法简介 .....	329
15.5.1 基本原理 .....	330
15.5.2 紫外可见分光光度计 .....	332
15.5.3 紫外可见吸收光谱法的应用 .....	333

## ○ 第 16 章 色谱

336

16.1 色谱基础理论 .....	336
16.1.1 色谱法的分类 .....	336
16.1.2 色谱法基础知识及术语 .....	337
16.1.3 色谱动力学基础理论 .....	339
16.2 气相色谱 .....	344
16.2.1 气相色谱固定相 .....	345
16.2.2 典型的气相色谱检测器 .....	347
16.3 液相色谱与高效液相色谱 .....	349
16.3.1 高效液相色谱仪 .....	350
16.3.2 高效液相色谱的固定相、流动相 .....	353
16.4 色谱-质谱联用 .....	354
16.5 毛细管电泳 .....	355

## ○ 第 17 章 有机化合物的分类、命名、结构和物理性质

357

17.1 有机化合物的分类 .....	357
17.1.1 按照碳的骨架分类 .....	357
17.1.2 按官能团分类 .....	358
17.2 有机化合物的表示方法 .....	359
17.3 有机化合物的命名 .....	359
17.3.1 俗名和普通命名法 .....	360
17.3.2 衍生物命名法 .....	360
17.3.3 系统命名法 .....	360
17.4 有机化合物的同分异构 .....	370
17.4.1 同分异构现象 .....	370
17.4.2 构造异构 .....	371
17.5 有机化合物物理性质及与结构的关系 .....	371
17.5.1 沸点与分子结构的关系 .....	371
17.5.2 熔点与分子结构的关系 .....	372
17.5.3 溶解度与分子结构的关系 .....	373

## ○ 第 18 章 基本有机化合物

374

18.1 饱和烃 .....	374
18.1.1 链烷烃 .....	374

18.1.2 环烷烃	381
18.1.3 饱和烃的主要来源和用途	386
18.2 不饱和烃	387
18.2.1 单烯烃	388
18.2.2 炔烃	398
18.2.3 二烯烃	404
18.3 芳烃	408
18.3.1 单环芳烃	409
18.3.2 多环芳烃	422
18.3.3 芳香性, 休克尔 (Hückel) 规则	427
18.3.4 芳烃的来源、制法与应用	429
18.4 立体化学	430
18.4.1 异构体的分类	430
18.4.2 对映异构	430
18.4.3 偏振光和比旋光度	432
18.4.4 分子的手性和对称因素	435
18.4.5 含一个手性碳的化合物	436
18.4.6 构型和构型标记	437
18.4.7 含两个手性碳原子化合物	438
18.4.8 环状化合物的立体异构	439
18.4.9 不含手性碳原子化合物的旋光异构	440
18.4.10 旋光异构在研究反应历程中的应用	441
18.4.11 立体专一性	445
18.5 卤代烃	445
18.5.1 卤代烃的分类与结构	445
18.5.2 物理性质	446
18.5.3 化学性质	446
18.5.4 不饱和卤代烃和卤代芳烃	461
18.5.5 重要的卤代烃	463
18.6 有机化合物的波谱分析	466
18.6.1 核磁共振波谱	466
18.6.2 红外吸收光谱	472
18.7 醇、酚、醚和环氧化合物	477
18.7.1 醇	478
18.7.2 酚	490
18.7.3 醚和环氧化合物	497
18.8 醛和酮	503
18.8.1 醛、酮的定义和分类	503
18.8.2 羰基的结构	503

18.8.3 醛、酮的物理性质	504
18.8.4 醛、酮的化学性质	505
18.8.5 醛和酮的制法	520
18.9 羧酸及羧酸衍生物	521
18.9.1 羧酸	521
18.9.2 羧酸衍生物	530
18.10 有机含氮化合物	539
18.10.1 硝基化合物	539
18.10.2 胺类	543
18.10.3 重氯及偶氯化合物	554
18.11 杂环化合物	562
18.11.1 杂环化合物的分类	562
18.11.2 单杂环化合物的结构与芳香性	563
18.11.3 单杂环化合物的化学性质	564
18.11.4 重要五元杂环及衍生物	569

## ○ 第19章 元素化学

571

19.1 氢、氢能源	571
19.1.1 氢原子的性质及其成键特征	571
19.1.2 氢气的物理性质与化学性质	572
19.1.3 氢气的制备	573
19.1.4 氢能源	574
19.2 IA、IIA族元素及其化合物	577
19.2.1 概述	577
19.2.2 单质的性质	578
19.2.3 重要化合物	579
19.2.4 盐类	582
19.2.5 对角线规则	583
19.3 IIIA-VIIA族元素及其化合物	584
19.3.1 硼族元素的特性	584
19.3.2 碳族元素	590
19.3.3 氮族元素	597
19.3.4 氧族元素	605
19.3.5 卤族元素	618
19.4 稀有气体	628
19.4.1 稀有气体的存在、结构、性质和用途	629
19.4.2 稀有气体化合物	630
19.5 I B、II B族元素及其常见化合物	632
19.5.1 铜族(I B)元素	632

19.5.2 锌族(ⅡB)元素 .....	636
19.6 过渡元素及其常见化合物 .....	641
19.6.1 过渡元素概述 .....	641
19.6.2 钛族、钒族元素 .....	644
19.6.3 铬族元素 .....	648
19.6.4 锰族元素 .....	652
19.6.5 铁系元素和铂系元素 .....	654
19.7 稀土元素 .....	660
19.7.1 镧系元素概述 .....	661
19.7.2 镧系元素的重要化合物 .....	663
19.7.3 镧系元素的提取 .....	664
19.7.4 稀土元素的应用 .....	665

参考文献