



面向 21 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

近代化学基础

下 册

四川大学工科基础化学教学中心 编



高等 教育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

近代化学基础

下 册

四川大学工科基础化学教学中心 编



A0967115



高等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

近代化学基础·下册/四川大学工科基础化学教学
中心编. —北京:高等教育出版社, 2002. 8
ISBN 7-04-010765-1

I . 近… II . 四… III . 化学—高等学校—教材
IV . 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 028736 号

近代化学基础 下册
四川大学工科基础化学教学中心 编

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	国防工业出版社印刷厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	2002 年 8 月第 1 版
印 张	36.25	印 次	2002 年 8 月第 1 次印刷
字 数	670 000	定 价	37.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



目 录

第十四章 氢和氢的化合物	(1)
14.1 氢	(1)
14.1.1 氢的同位素	(1)
14.1.2 氢的性质及制备方法	(2)
14.2 氢化物	(4)
14.2.1 氢化物的类型和性质	(5)
14.2.2 过氧化氢	(9)
14.2.3 氮的氢化物——氨、联氨和羟氨	(12)
14.2.4 硼的氢化物——硼烷	(16)
14.3 氢能源	(19)
14.3.1 能源氢气的生产	(19)
14.3.2 氢能的储存及利用	(20)
思考题	(21)
习题	(22)
第十五章 主族元素化合物——氧化物、氢氧化物、含氧酸和含氧酸盐	(23)
15.1 碱金属和碱土金属的氧化物、过氧化物和超氧化物	(23)
15.1.1 氧化物	(23)
15.1.2 过氧化物	(24)
15.1.3 超氧化物	(25)
15.2 氢氧化物的酸碱性和含氧酸强度判断	(26)
15.2.1 氢氧化物的酸碱性——ROH 经验规则	(26)
15.2.2 含氧酸的强度——鲍林规则	(27)
15.3 硼和铝的含氧化合物	(28)
15.3.1 硼的含氧化合物	(28)
15.3.2 铝的含氧化合物	(31)
15.4 硅的含氧化合物	(35)
15.4.1 二氧化硅	(35)
15.4.2 硅酸和硅胶	(35)
15.4.3 硅酸盐	(36)
15.5 锡、铅的含氧化合物	(38)
15.5.1 锡、铅的氧化物和氢氧化物	(38)
15.5.2 锡(II)还原性和铅(IV)的氧化性	(40)

15.6 氮族元素的含氧化合物	(41)
15.6.1 氮的含氧化合物	(41)
15.6.2 磷的含氧化合物	(47)
15.6.3 砷、锑、铋的含氧化合物和硫代酸盐	(54)
15.6.4 氮族元素的吉布斯自由能 - 氧化态图	(58)
15.7 硫的含氧化合物	(60)
15.7.1 亚硫酸及其盐	(61)
15.7.2 连二亚硫酸钠	(62)
15.7.3 硫酸及其盐	(63)
15.7.4 硫代硫酸及其盐	(66)
15.7.5 过硫酸及其盐	(67)
15.8 卤素的含氧酸和含氧酸盐	(68)
15.8.1 次卤酸及其盐	(69)
15.8.2 卤酸及其盐	(70)
15.8.3 高卤酸及其盐	(71)
15.8.4 氯、溴、碘的吉布斯自由能 - 氧化态图	(73)
思考题	(74)
习题	(75)
第十六章 过渡元素及其化合物	(78)
16.1 过渡元素通性	(78)
16.1.1 原子半径和离子半径	(79)
16.1.2 氧化态	(80)
16.1.3 金属的化学活泼性	(81)
16.1.4 配位性和磁性	(82)
16.1.5 水合离子的颜色	(83)
16.2 钛和钛的化合物	(84)
16.2.1 单质的性质及制备	(84)
16.2.2 钛的重要化合物	(86)
16.2.3 钛合金	(90)
16.3 钇和钇的化合物	(91)
16.3.1 单质的性质和用途	(91)
16.3.2 钇的重要化合物	(92)
16.4 铬和铬的化合物	(96)
16.4.1 单质的性质和用途	(96)
16.4.2 铬的元素电势图和吉布斯自由能 - 氧化态图	(97)
16.4.3 铬的重要化合物	(98)
16.5 锰和锰的化合物	(104)

16.5.1 单质的性质和用途	(104)
16.5.2 锰的元素电势图和吉布斯自由能-氧化态图	(104)
16.5.3 锰的重要化合物	(106)
16.6 铁、钴、镍及其化合物	(111)
16.6.1 单质的性质和用途	(111)
16.6.2 铁、钴、镍的元素电势图和吉布斯自由能-氧化态图	(112)
16.6.3 铁、钴、镍的重要化合物	(113)
16.7 铜族元素及其化合物	(118)
16.7.1 单质的性质和用途	(118)
16.7.2 重要化合物	(120)
16.8 锌族元素及其化合物	(128)
16.8.1 单质的性质和用途	(128)
16.8.2 锌、镉、汞的重要化合物	(130)
16.9 镧系元素及其化合物	(136)
16.9.1 镧系元素在自然界中的分布和存在状态	(137)
16.9.2 镧系元素的电子层结构和氧化态	(138)
16.9.3 镧系收缩与原子和离子半径	(139)
16.9.4 稀土元素的性质和应用	(140)
16.9.5 稀土元素的重要化合物	(146)
思考题	(149)
习题	(150)
第十七章 过渡元素的配合物	(154)
17.1 简单配合物	(154)
17.1.1 钛的配合物	(154)
17.1.2 铬的配合物	(155)
17.1.3 铁、钴、镍的配合物	(157)
17.1.4 铜、银、金的配合物	(159)
17.1.5 锌、镉、汞的配合物	(163)
17.1.6 铂的配合物	(164)
17.2 融合物	(165)
17.3 多酸型配合物	(167)
17.4 金属有机化合物	(169)
17.4.1 金属羧基配合物	(169)
17.4.2 烯、炔烃配合物	(171)
17.4.3 二茂铁及其衍生物	(172)
17.5 簇状配合物	(173)
17.5.1 金属簇合物	(173)

17.5.2 非金属簇合物	(175)
习题	(176)
第十八章 脂肪族烃类化合物	(177)
18.1 饱和烃(烷烃)	(177)
18.1.1 烷烃的来源	(177)
18.1.2 烷烃的构象	(178)
18.1.3 烷烃的物理性质	(182)
18.1.4 烷烃的化学性质	(184)
18.1.5 烷烃的制法	(190)
18.2 不饱和烃	(191)
18.2.1 不饱和烃的结构及 π 键的性质	(191)
18.2.2 不饱和烃的构造异构及烯烃的顺反异构	(192)
18.2.3 不饱和烃的命名	(193)
18.2.4 不饱和烃的物理性质	(197)
18.2.5 烯烃的化学性质	(199)
18.2.6 炔烃的化学性质	(211)
18.2.7 二烯烃与共轭体系	(217)
18.2.8 不饱和烃的来源与制备	(224)
18.3 脂环烃	(226)
18.3.1 脂环烃的分类	(227)
18.3.2 环烷烃的性质	(229)
18.3.3 环烷烃的稳定性及构象	(232)
思考题	(237)
习题	(238)
第十九章 芳香族烃类化合物	(242)
19.1 苯系芳烃	(242)
19.1.1 苯系芳烃的分类及命名	(242)
19.1.2 单环芳烃的结构及共振论简介	(244)
19.1.3 单环芳烃的性质	(248)
19.1.4 稠环芳烃	(265)
19.1.5 芳烃的来源与制备	(271)
19.2 非苯芳烃及休克尔规则	(272)
19.2.1 休克尔规则	(272)
19.2.2 非苯芳烃芳香性的判断	(273)
思考题	(274)
习题	(275)
第二十章 对映异构	(279)

20.1 立体异构	(279)
20.2 具有一个手性中心的化合物	(279)
20.2.1 手性分子和对映异构体	(279)
20.2.2 对称平面与对称中心	(280)
20.3 平面偏振光与旋光仪	(281)
20.3.1 平面偏振光	(281)
20.3.2 旋光仪	(282)
20.4 构型的表示方法	(283)
20.4.1 立体透视式	(283)
20.4.2 费歇尔投影式	(284)
20.5 构型的标记	(286)
20.5.1 相对构型与绝对构型	(286)
20.5.2 构型标记法——D/L 及 R/S 标记	(287)
20.6 具有两个手性碳原子的对映异构	(289)
20.6.1 具有两个不同手性碳原子的化合物	(289)
20.6.2 具有两个相同手性碳原子的化合物	(290)
20.7 不含手性碳原子化合物的对映异构	(290)
20.7.1 含除碳外的其它手性原子的化合物	(290)
20.7.2 不含手性原子的手性分子	(291)
20.8 环状化合物的立体异构	(292)
思考题	(293)
习题	(294)
第二十一章 卤代烃	(296)
21.1 卤代烃的分类和命名	(296)
21.1.1 卤代烃的分类	(296)
21.1.2 卤代烃的命名	(296)
21.2 卤代烃的物理性质	(297)
21.3 卤代烷的化学性质	(299)
21.3.1 卤代烷的亲核取代反应	(299)
21.3.2 卤代烷的消去反应	(307)
21.3.3 卤代烷与金属的反应	(310)
21.4 卤代烯烃和卤代芳烃	(312)
21.4.1 分类	(312)
21.4.2 结构与反应活性	(312)
21.5 多卤代烃与人类和环境	(315)
思考题	(316)
习题	(316)

第二十二章 醇、酚、醚	(321)
22.1 醇	(321)
22.1.1 醇的分类、命名与结构	(321)
22.1.2 醇的物理性质	(323)
22.1.3 醇的化学性质	(325)
22.1.4 醇的制备	(333)
22.2 酚	(335)
22.2.1 酚的结构和命名	(336)
22.2.2 酚的物理性质	(337)
22.2.3 酚的化学性质	(338)
22.2.4 酚的来源和制法	(345)
22.3 醚	(346)
22.3.1 醚的结构、分类和命名	(346)
22.3.2 醚的物理性质	(347)
22.3.3 醚的化学性质	(348)
22.3.4 环醚与冠醚	(350)
22.3.5 醚的制备	(351)
思考题	(352)
习题	(352)
第二十三章 醛和酮	(357)
23.1 醛、酮的分类和结构	(357)
23.1.1 醛、酮的分类	(357)
23.1.2 醛、酮的结构	(357)
23.1.3 醛、酮的命名	(358)
23.2 醛、酮的物理性质	(359)
23.3 醛、酮的化学性质	(362)
23.3.1 亲核加成反应	(362)
23.3.2 氧化和还原反应	(368)
23.3.3 α -氢原子的反应	(371)
23.4 醛、酮的制法	(374)
23.4.1 醇及不饱和烃的氧化	(374)
23.4.2 芳烃的酰化	(374)
23.4.3 羰基合成	(375)
思考题	(375)
习题	(375)
第二十四章 羧酸及其衍生物	(378)
24.1 羧酸	(378)

24.1.1 羧酸的分类、命名和结构	(378)
24.1.2 羧酸的物理性质	(380)
24.1.3 羧酸的化学性质	(382)
24.1.4 羧酸的来源和制备	(387)
24.2 取代酸	(389)
24.2.1 羟基酸	(389)
24.2.2 氨基酸	(390)
24.3 美酸衍生物	(395)
24.3.1 美酸衍生物的分类和命名	(395)
24.3.2 美酸衍生物的结构	(397)
24.3.3 美酸衍生物的物理性质	(397)
24.3.4 美酸衍生物的化学性质	(400)
24.4 β -二羧基化合物及其在有机合成中的应用	(405)
24.4.1 β -二羧基化合物的互变异构和酸性	(405)
24.4.2 内二酸乙酯和乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	(406)
思考题	(410)
习题	(410)
第二十五章 有机含氮化合物	(414)
25.1 硝基化合物	(415)
25.1.1 硝基化合物的结构	(415)
25.1.2 硝基化合物的制备	(415)
25.1.3 硝基化合物的物理性质	(416)
25.1.4 硝基化合物的化学性质	(418)
25.2 胺	(421)
25.2.1 胺的分类及命名	(421)
25.2.2 多官能团化合物的命名	(422)
25.2.3 胺的结构	(424)
25.2.4 胺的物理性质	(425)
25.2.5 胺的化学性质	(427)
25.2.6 胺的制备	(433)
25.2.7 季铵盐和季铵碱	(435)
25.3 重氮化合物和偶氮化合物	(437)
25.3.1 重氮盐的制备、性质及应用	(437)
25.3.2 偶氮化合物及偶氮染料	(441)
思考题	(442)
习题	(442)
第二十六章 杂环化合物	(447)

26.1 杂环化合物的分类和命名	(447)
26.2 五元杂环化合物	(449)
26.2.1 五元杂环化合物的结构	(450)
26.2.2 五元杂环化合物的化学性质	(450)
26.2.3 糖醛	(452)
26.2.4 重要的吡咯衍生物与卟啉	(452)
26.3 六元杂环化合物	(453)
26.3.1 吡啶的结构	(453)
26.3.2 吡啶的性质	(454)
26.4 脂杂环化合物	(456)
26.5 生物碱	(458)
思考题	(460)
习题	(460)
第二十七章 碳水化合物	(463)
27.1 单糖	(464)
27.1.1 葡萄糖的结构	(464)
27.1.2 单糖的化学性质	(468)
27.1.3 重要的单糖	(472)
27.2 二糖	(474)
27.2.1 还原性二糖	(474)
27.2.2 非还原性二糖	(475)
27.3 多糖	(476)
27.3.1 淀粉	(476)
27.3.2 纤维素	(478)
27.3.3 其它多糖及其生理功能	(479)
思考题	(480)
习题	(480)
第二十八章 类脂化合物	(482)
28.1 蜡	(482)
28.2 油脂	(482)
28.3 磷脂	(483)
28.4 胆类	(484)
28.5 胆族化合物	(485)
思考题	(487)
第二十九章 化学合成与分离	(488)
29.1 化学合成与分离概述	(488)

29.1.1 化学合成	(488)
29.1.2 分离	(489)
29.2 无机合成方法简介	(490)
29.2.1 气相合成法	(490)
29.2.2 液相合成法	(491)
29.2.3 固相合成法	(492)
29.3 有机合成方法简介	(493)
29.4 常见的分离方法	(494)
29.4.1 蒸馏分离法	(494)
29.4.2 萃取分离法	(495)
29.4.3 泡沫分离法	(496)
29.4.4 沉淀分离法	(497)
29.4.5 溶解—沉淀法	(498)
29.4.6 色谱分离法	(498)
29.4.7 电泳法	(501)
29.4.8 膜分离法	(502)
习题	(506)
第三十章 化学与现代科学技术	(507)
30.1 化学与材料	(507)
30.1.1 纳米材料	(507)
30.1.2 新型一维材料	(510)
30.1.3 新型薄膜材料	(512)
30.1.4 梯度功能材料	(513)
30.1.5 超导材料	(514)
30.1.6 功能高分子材料	(516)
30.2 化学与信息	(520)
30.2.1 半导体	(520)
30.2.2 光导纤维	(521)
30.2.3 化学传感器	(522)
30.3 化学生物学简介	(523)
30.3.1 生命元素与人体健康	(523)
30.3.2 金属酶	(526)
30.3.3 蛋白质与核酸	(528)
30.3.4 抗癌机制与抗癌药物	(533)
30.3.5 化学生物学的一些重要研究方向	(536)
30.4 绿色化学简介	(537)
30.4.1 绿色化学的特点	(537)

30.4.2 绿色化学研究的主要内容	(538)
30.4.3 绿色化学与环境	(541)
思考题	(543)
主要参考文献	(545)
部分习题答案	(547)
索引	(552)

第十四章 氢和氢的化合物

14.1 氢

氢是宇宙中最丰富的元素。太空探测得知，在太阳和许多恒星的大气中含有大量的氢，氢是太阳、木星大气（分别含氢 81.75%，82%）的主要组成部分。在地壳中氢的含量也相当丰富，约占地壳质量的 1%，但自然界中的氢主要以化合态存于水和有机化合物中，大气中氢的含量是极少的，在邻近海面的大气中仅有 5×10^{-5} %（体积分数）的单质氢。

氢是周期表的第一个元素，核外只有一个电子，处在 1s 轨道上。它可以失去一个电子成为 H^+ ，如像 I A 族元素；可以获得一个电子成为 H^- ，使价轨道全充满，如像 VIIA 族元素。氢在元素周期表中的位置，有人将它排在 VIIA 族，但氢的电离性能（I）值和电子亲和能（A）值均与碱金属元素显示出一致的变化趋势，在低温高压下，氢气可以转变成黑色晶体——金属氢。因而，一般将氢排在周期表 I A 族的第一个位置上。

14.1.1 氢的同位素

同位素是指一种元素的原子具有相同的质子数，而具有不同的质量数，并在周期表中处于同一个位置的元素。氢有三种同位素： ${}_1^1H$ （氕）、 ${}_1^2H$ （氘）、 ${}_1^3H$ （氚），它们的组成及丰度见表 14-1。

表 14-1 氢的同位素表

名称 组成及丰度	氕(${}_1^1H$)	氘(${}_1^2H$)	氚(${}_1^3H$)
符号	H	D	T
质子数	1	1	1
中子数	0	1	2
质量数	1	2	3
丰度%	99.985	0.015	10^{-17} （数量级）

由 ${}_1^1H$ 组成的 H_2 叫氕， ${}_1^2H$ 组成的 D_2 叫重氢。 ${}_1^3H$ 组成的 T_2 叫超重氢，超重

氚是氢的放射性同位素，自然界中不存在。这三种同位素之间质量数差别很大，它们在物理性质上所表现出来的差别要比其它的同位素之间存在的差别大得多。然而，它们具有相同的电子结构，决定了它们的化学性质基本相同，仅在反应速率和平衡常数方面有一些差别。例如，同卤素反应时，H₂比D₂的活化能低，反应速率快；电解水时，释放的H₂比D₂快6倍。

D(氘)和O(氧)组成的水D₂O叫重水，重水在原子能工业中大量用来作为反应堆的减速剂、冷却剂，也用于制造氢弹的热核材料——氘或氘化锂。控制热核反应成功后，重水将会成为主要的核燃料。反应堆所需重水纯度要在99.75%以上，重水可采用反复电解水的方法富集；也可采用高功率的激光照射三氟甲烷(CDF₃, CHF₃)获得DF，由DF按下面反应转化重水：



14.1.2 氢的性质及制备方法

1. 氢的性质

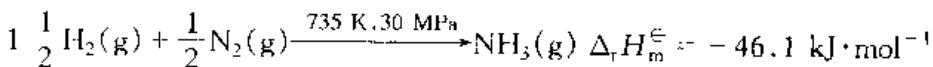
氢在常温下是无色无味无臭的气体，其物理性质如表14-2所示。

表 14-2 氢的物理性质

性 质	物 理 常 数
密度/g·cm ⁻³	0.071
熔点/K	13.95
沸点/K	20.35
临界温度/K	33.15
临界压力/MPa	1.32
水溶解度(273 K)/mol·L ⁻¹	9.55×10 ⁻⁴

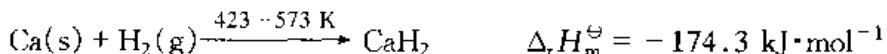
氢分子中的H—H键能(436 kJ·mol⁻¹)较大，通常要在加热或增压甚至需催化剂参与下才能同其它物质发生化学反应。

(1) 氢气同非金属元素直接反应生成相应的氢化物 氢与氯生成氯化氢，被用来制盐酸；氢与氮可以合成氨：



硫、硒、碳等单质也可以在加热或高温的条件下,直接同氢反应生成氢化物。

(2) 氢气同活泼金属在高温下反应生成离子型氢化物 例如:



许多过渡金属及内过渡金属在高压和适当高温下可以与氢生成金属型氢化物。

(3) 氢具有较强的还原性 工业上利用这一性质,在高温下从某些卤化物或氧化物还原制取相应的单质。例如:



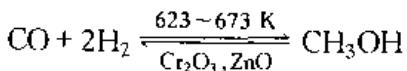
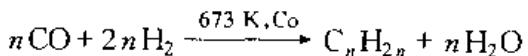
这种方法制得的单质纯度高。

应指出,在室温下氢气的还原能力并不强,只有很少的化合物可以被其直接还原。例如:



可用这一反应来检查氢气的存在。

(4) 氢气可以参与一些重要的有机反应 氢气与 CO 反应时根据条件不同可以制取烃或醇类:

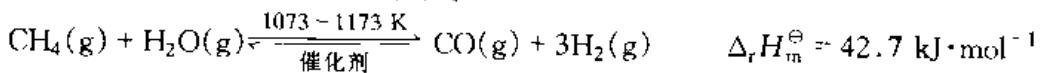
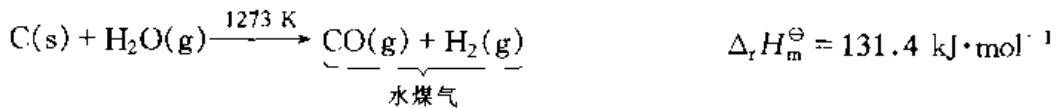


也可用于不饱和烃、植物油的加氢、不饱和脂肪酸的氢化等。

2. 氢的制备方法

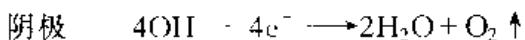
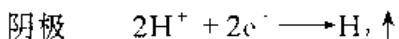
氢气既是重要的工业原料,又是新的能源。它的制备方法可分为工业、实验室和能源制法三类。工业上大量制氢,主要是通过以下途径。

(1) 由天然气或煤制氢 工业上制氢最常用的是天然气(主要成分 CH₄)或煤为原料。用水蒸气通过炽热的煤层或同天然气作用就可获得氢气,反应如下:



(2) 电解水制氢 用直流电电解 15%~20% NaOH 或 KOH 溶液,在阴极上

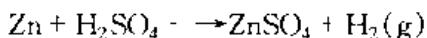
放出氯气，而在阳极上放出氧气：



阴极上产生的氢气纯度可达 99.99% ~ 99.999%，但耗电量高，效率低。每生产 1 kg 氢需要 57 kW·h 电，总转化率还不到 32%，比用天然气制氢的成本要高 2~3 倍。

在氯碱工业中，电解 NaCl 水溶液制取 NaOH 和氯气时也可制得氢气。

实验室制备氢气最常用的方法是锌与稀硫酸反应：

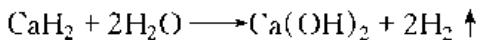


不过用此法制得的氢气不纯，含有 H₂S、SO₂、AsH₃ 等杂质。通常可用 Pb(NO₃)₂ 溶液除去 H₂S，用 KOH 除去 SO₂，用 Ag₂SO₄ 除去 AsH₃。

两性金属锌、铝等或单质硅与碱溶液反应，可制得纯度较高的氢气。例如：



在野外作业需少量纯氢时，除用上法外，也可采用某些金属氯化物与水发生反应制氢气。例如：



14.2 氢 化 物

氢与某元素所生成的二元化合物叫做氢化物。除稀有气体外，所有其它元素都能生成氢化物。典型的氢化物有离子型、共价型和金属型三大类。各类氢化物在周期表中的分布见表 14-3。

表 14-3 氢化物的类型

Li	Be			B	C	N	O	F								
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La 系	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
离子型氢化物												共价型氢化物				
金属(间充)型氢化物																