



普通高等教育“十五”国家级规划教材

近代化学基础 (第二版)

上册

四川大学 主编

山东大学 贵州大学 西南石油大学 四川理工学院 参编

王世华 刘玉鑫 鲁厚芳 修订

Chemistry

Chemistry

Chemistry



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十五”国家级规划教材

近代化学基础

(第二版)

上册

四川大学 主编

山东大学 贵州大学 西南石油大学 四川理工学院 参编

王世华 刘玉鑫 鲁厚芳 修订

高等教育出版社

内容提要

本书第一版是教育部“高等教育面向 21 世纪工科化学系列课程教学内容和教学体系改革的研究与实践”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材。《近代化学基础》第二版是普通高等教育“十五”国家级规划教材。

第二版在保留第一版特色的基础上,对化学原理及元素化学部分作了较大幅度的修改。对有机化学部分则增加了“有机化合物概述”及“蛋白质与核酸”两章。

本书上册共 14 章,内容包括:原子结构和元素周期系,分子结构和晶体结构,配位化合物结构,化学反应的基本原理,酸碱反应,沉淀反应,配位反应,氧化还原反应,化学分析,化合物结构表征,元素、单质及合金,二元化合物,氢氧化物、含氧酸及其盐,配合物等。每章均有思考题和习题,书后附有部分习题参考答案及附录。

本书可作为高等院校化工、制药、材料、轻纺、食品、环境工程、生物工程等专业的基础课教材,也可供其他有关专业选用和读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

近代化学基础.上册/四川大学主编.—2 版.—北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-019318-3

I. 近... II. 四... III. 化学—高等学校—教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 032185 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 夏鲁惠 封面设计 于文燕 责任绘图 朱 静
版式设计 王 莹 责任校对 王效珍 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000
经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 27.25
字 数 660 000
插 页 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2002 年 7 月第 1 版
2006 年 5 月第 2 版
印 次 2006 年 5 月第 1 次印刷
定 价 29.00 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

物料号 19318-00

第二版前言

本书第一版是根据四川大学工科基础化学课程新体系编写而成。该课程体系本着“结合专业特点更新内容,板块式分段教学”的思路,对工科化学课程教学基本要求中的无机化学、有机化学、化学分析及部分物理化学内容进行整合、优化,重组为一门新的主干基础课。本书第一版的出版受到了高校师生的欢迎,同时,大家也提出了一些中肯的意见和建议。作为改革力度相对较大的教材,为了使其更具科学性、实用性,更好地适应我国高等教育的发展形势,第二版的修订邀请了山东大学、贵州大学、西南石油大学和四川理工学院四所院校的教师参加,并列入教育部“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”。第二版基本保持了第一版的编写思路,但对化学原理及元素化学部分作了较大幅度的修改,其他部分也作了相应的修订:

1. 鉴于普通高等学校化工类专业的实际情况,物理化学课程一般在二年级开出,与三年级的化工原理课程衔接,而第一版中仅包括热力学和动力学的部分内容。由于不能一步到位,造成这部分内容前后重复太多。为此,第二版按照“够用为度”的原则,将这部分内容(第一版的第6—8章)精简、压缩为一章“化学反应的基本原理”。

2. 为了进一步优化无机化学课程中有关平衡的部分内容与化学分析课程内容的融合,对“化学平衡及化学分析”部分(第一版第9—13章)在基本结构框架不变的情况下,重新进行了改写。原滴定分析一章增加了“重量分析法”内容,章名改为“化学分析”。

3. 为使元素化学部分(第一版第14—17章)体系清晰,便于教学,第二版精简了许多简单化合物的内容,较大幅度地进行了更新,取消原第4章“物质概述”,将有关内容分别纳入元素化学和有机化合物部分,并按单质和化合物系统重新编写,增加了两章新内容。章次分别为“元素、单质及合金”、“二元化合物”、“氢氧化物、含氧酸及其盐”、“配位化合物”、“金属有机化合物”和“簇状化合物”共六章。这样处理,对简单化合物的介绍大幅度减少,给新内容(金属有机化合物与簇合物)的引入留下了空间。

4. 有机化学部分增加了“有机化合物概述”及“氨基酸、蛋白质与核酸”两章;对原第29、第30章作了相应的修改。

5. 从一级学科考虑知识板块的结构,按循序渐进、由浅入深安排内容,使内容顺序更具科学性。本书第二版在章次编排上也作了一些变动。例如,将“化合物的结构表征”调整后,纳入“分析测试”板块;“金属有机化合物”与“簇合物”是元素化学的内容,但考虑到这部分内容属于无机化学、有机化学的交叉领域,学生应具备一定的有机化学知识,所以将这两章编排在有机化合物部分后面。

由于化学原理及基础元素化学内容的精简,也考虑到使用本教材学校的方便,便于制定教学计划,第二版将基础元素化学部分编排在上册。因此,上册相当于“基础无机化学与化学分析”,下册为“基础有机化学和化学前沿介绍”。

第二版仍分为上、下两册,上册内容为:

(1) 物质结构基础:原子、分子、晶体及配合物的结构。

(2) 化学反应的基本原理:化学热力学和动力学基础。

(3) 溶液中的化学反应:酸碱反应、沉淀反应、配位反应、氧化还原反应。

(4) 分析测试部分:化学分析原理及应用、化合物的结构表征。

(5) 元素、单质及重要无机化合物:二元化合物、氢氧化物、含氧酸及其盐、配位化合物的存在、性质、制备、应用及相关理论。

下册内容为:

(1) 基础有机化学:有机化合物概述、对映异构,有机化合物的组成、结构、性质、制备及相关理论,包括脂肪族烃类化合物、芳香族烃类化合物、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、有机含氮化合物、杂环化合物、碳水化合物、类脂化合物、氨基酸、蛋白质和核酸。

(2) 非经典配合物:金属有机化合物、簇状化合物。

(3) 化合物的合成与分离。

(4) 化学与现代科学技术。

第二版在保持第一版特色的基础上,内容编排力求相关内容的融合更自然、恰当,更具科学性。与原“四大化学”课程体系相比,学时明显减少,内容有显著的更新,但并没有增加学生学习的难度。

第二版对元素化学部分的处理作了大胆的改革,不再按周期系的族逐一介绍单质和化合物,也不分主族元素和过渡元素,而是按照单质、化合物的类型介绍它们的结构、性质、制备方法和应用等,同时注重介绍这些物质性质变化的周期性规律。这种处理是在四川大学多年实践教学的基础上逐渐完成的。在精简单质和简单化合物的内容,引入无机化学前沿和与其他分学科交叉领域的内容方面,本书作了大胆地探索,并在教学中证明了其可行性。

第二版的另一个特点是使我校的工科基础化学课程新体系更完善,便于学分制的推行。按“结合专业特点更新内容,板块式分段教学”的思路,可将化工类专业大致分为无机化工与有机化工两大类,教学时根据学时的多少选用不同板块的内容。

本教材适用于化学工程、制药工程、生物工程、材料科学与工程、环境科学与工程、冶金工程、皮革科学与工程、轻化工等化工类专业和应用化学专业的化学教学。其中,第1—26章为必修内容,第27—31章为学科前沿或交叉领域内容,不同专业可选用适当章节用于教学。如无机化工类专业可选第28章、第29章及第27、30、31章部分内容,有机化工类专业可选第27章及第28、30、31章的部分内容。在完成本课程后,再安排物理化学、仪器分析及中级(近代)无机化学或中级(近代)有机化学等选修课程。

本书第二版的修订历时三年,不仅广泛征求了校内外专家和使用第一版教材的广大师生的意见,还邀请部分使用该教材的教师共同修订,并将重点修改的部分内容在有关学校试用,征求有关教师和学生的意见后再行定稿。参加第二版编写的有(按章次先后排列):王世华(四川大学,前言)、卫永祉(四川大学,第4章)、赵玉亭(山东大学,第5—9章)、周秉明(贵州大学,第11—14章)、刘玉鑫(四川大学,第15章)、贾朝霞(西南石油大学,第27章)、谢斌(四川理工学院,第28章)、邹立科(四川理工学院,第29章)、杨世琰、杨林(西南石油大学,第30—31章),最后由四川大学王世华、刘玉鑫、鲁厚芳统稿及定稿,并对其他章节进行了修订。本书最后承蒙四川大学黄文辉教授进行审阅并提出宝贵的修改意见。第二版的修订始终得到高等教育出版社、四川大学教务处和有关学校学院领导的支持,特此致以衷心的感谢。

基础化学教学内容和课程体系改革是一个重大的教学研究课题,由于涉及面广,改革力度大,而编者学识有限,难免有不妥和错误之处,望有关专家和广大读者指正。

编 者

2005 年 10 月于四川大学

前 言

工科化学教育是化工类及相关专业工程人才培养中素质教育和业务教育相结合的一个环节,是专业人才整体培养目标方案中的一个重要组成部分,工科化学教育应该培养学生初步具有科学的方法、获取和综合运用知识的能力以及创新能力。工科基础化学教学的改革应顺应当代化学发展的趋势和特点,跟上现代科学技术发展的步伐。

近几十年来化学发展迅速,领域不断扩大,并与其他领域相互渗透,产生了一些前沿的新学科,如材料化学、信息化学、能源化学、环境化学、绿色化学、化学生物学等。化学已成为高科技发展的强大支柱,“化学作为中心学科”的地位逐渐得到认同。此外,化学已经从实验科学转变为实验和理论并重的科学。由于各种先进的测试手段日趋完善,物质性能与结构间的关系更加明确,出现了许多崭新的制备方法,分子设计的思想已贯穿整个学科中,分子工程学科正在酝酿之中。

在这种形势下,针对当前工科基础化学存在的教学内容陈旧,四大化学独立设课造成的有些内容重复,课堂学时多,学生学习被动,能力培养特别是创新能力培养重视不够等问题,我们对工科基础化学课程体系进行整体优化,以建立合理的知识结构,达到加强基础、培养能力、突出创新、提高质量的改革要求。

从20世纪80年代中期起,我们曾先后对无机化学和物理化学、无机化学和分析化学教学进行综合改革,取得了许多有益的经验。在参加国家教委“面向21世纪工科化学教学内容及课程体系改革研究”的课题,特别是承担了工科化学课程教学基地建设任务后,我们加快了改革的步伐,在研究了一些国内外教材及教学计划的基础上,吸取以前的教改经验,比较不同的方案,根据化工类人才必备的基础知识和学生的数理基础,把原四门基础化学课程重新整合,按整个化学学科将知识引入、延伸,加强介绍学科的发展、交叉、渗透和前沿,减少学时,提高起点,使课程内容更新、更丰富。新组成的工科基础化学课程体系如下。

1. 近代化学基础(第1,2,3学期开出), 2. 物理化学(第3,4学期开出), 3. 仪器分析(第4学期开出), 单独设立化学实验课。开出选修课: 1. 近代无机化学, 2. 近代有机化学。

“近代化学基础”是按一级学科开设的通识课,是工科大化工类各专业学生的必修课,将为后续课程打下坚实的基础。

本书共分上下两册,上册内容为:

1. 物质结构基础:原子、分子、晶体及配合物的结构,化合物的结构表征。
2. 物质概述:单质、简单无机化合物、稀有气体、有机化合物及高分子化合物。
3. 化学热力学及动力学初步。
4. 溶液中的化学反应,以平衡理论处理酸碱反应、沉淀反应、配位反应及氧化还原反应。
5. 滴定分析原理及其应用。

下册内容为:

1. 重要元素及其无机化合物:存在、制备、性质、应用及相关理论介绍。
2. 重要有机化合物的组成结构、性质及其变化。

3. 化合物的合成及分离。

4. 化学与现代科学技术:新材料 化学生物学、化学与信息及绿色化学等。

本教材特点如下。

1. 从化学学科出发,将原四大化学中的主要内容组合在一起,精心选择,避免重复,力争教材内容先进、科学、系统,真正融为一体,理论深度掌握适当,使大一学生能够接受,有利于化学性质的深入讨论;使元素化学、溶液平衡、基础有机等教学,能改变过去描述性过多的格局,有利于课程质量的提高;内容满足原有关课程的教学基本要求,总学时比原四大化学分设明显减少。

2. 在溶液平衡与滴定分析的内容处理上,打破原有框架,将原无机化学中溶液平衡理论与分析化学中有关平衡体系中的一些计算融合在一起,将各类滴定方法原理等共性集中讨论,内容大量精简,这样既减少了学时,又有利于培养学生概括、思维能力,教改实践表明这样处理是可行的,符合当前教学发展要求。

3. 元素化学及有机化学部分,均按物质类型讨论,元素化学中还兼顾用元素周期性变化规律加以描述。

4. 尽量将学科间的交叉、渗透、前沿反映在教材中,如化学与材料科学、化学与生命科学、绿色化学等,拓宽学生视野,使课程内容整体水平达到一个新的台阶。

5. 本教材所用符号、量和单位,按照国家标准(GB)规定执行。

本教材是我校长期教改经验积累的产物,是在我校主编的《无机化学》(第二版)《分析化学》(第四版)《化学平衡与滴定分析》及教改讲义的基础上重新编写而成。是“面向 21 世纪工科化学系列课程教学内容和课程体系改革研究”成果之一。本书编写历时五年,在广泛征求校内外专家及执行该教材教师的意见基础上,曾作过三次大的修改。先后参加编写和修改的有(按章次先后排列):沈敦瑜、王茹、刘玉鑫、卫永址、周鲁、肖顺清、罗崇建、黄文辉、江志远、唐兰模、王绅典、章书兰、谢川、肖蓉、谢克难、李天全及王世华。最后由黄文辉、王世华、刘玉鑫统稿及定稿。

本教材编写、试用修改过程中,国内十余所高校有关教授提出了宝贵的建议。1999 年 10 月由高等教育出版社组织了会议研讨,天津大学高鸿宾,大连理工大学迟玉兰、高占先,华东理工大学张济新,北京化工大学张常群,同济大学倪亚明,清华大学郁鉴源、李兆陇,西安建筑科技大学李东亮,华南理工大学郭璇华等教授提出了具体修改意见。承蒙清华大学宋心琦教授进行审阅,提出了宝贵的修改意见和建议。我们还听取了四川轻化工学院老师们在使用本教材后提出了宝贵的意见。本书的编写自始至终得到高等教育出版社化学室的支持和帮助及四川大学教务处、化工学院领导的支持,对上述诸同志,我们特致以衷心的感谢。

鉴于本书内容较多,涉及面宽,改革力度较大,编者水平有限,虽经多次试用、反复修改、仍难免有不妥和错误之处,望同行和读者批评指正。

编者

2001 年 6 月

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第一章 原子结构和元素周期系	1	2.5 金属和金属晶体	50
1.1 微观粒子运动的特殊性	1	2.5.1 金属键的自由电子理论	50
1.1.1 氢原子光谱和原子轨道能级	2	2.5.2 金属的分子轨道理论	51
1.1.2 微观粒子运动的波粒二象性	4	2.5.3 金属晶体	53
1.1.3 微观粒子运动的统计规律	4	2.6 晶体缺陷和非整比化合物	54
1.2 单电子体系核外电子运动的近代描述	5	2.6.1 整比缺陷(本征缺陷)	54
1.2.1 波函数和原子轨道	5	2.6.2 非整比缺陷	55
1.2.2 概率密度和电子云	6	2.7 分子间力和氢键	56
1.2.3 原子轨道及电子云的角度分布图	7	2.7.1 分子极性的量度——偶极矩	56
1.2.4 四个量子数	9	2.7.2 分子间力的本质和类型	57
1.3 多电子原子结构和周期表	11	2.7.3 氢键	57
1.3.1 多电子原子轨道能级图	11	2.7.4 分子晶体和氢键型晶体	59
1.3.2 核外电子排布	15	2.8 离子的极化作用	60
1.3.3 原子的电子层结构与元素周期表	19	2.8.1 离子的极化力和变形性	60
1.4 原子结构与元素性质变化的周期性	21	2.8.2 离子极化作用对化学键性质的影响	62
1.4.1 有效核电荷的周期性	21	2.8.3 离子极化作用对晶体结构的影响	62
1.4.2 原子半径	21	思考题	63
1.4.3 电离能	23	习题	63
1.4.4 电子亲和能	24	第三章 配位化合物的结构	66
1.4.5 元素的电负性	25	3.1 配合物的基本概念	66
思考题	26	3.1.1 配合物的定义和组成	66
习题	27	3.1.2 配体的类型	67
第二章 分子结构和晶体结构	29	3.1.3 配合物的命名	68
2.1 离子键和离子晶体	29	3.2 配合物的价键理论	68
2.1.1 离子键的形成和特征	29	3.2.1 价键理论的基本要点	69
2.1.2 离子晶体	30	3.2.2 外轨型配合物与内轨型配合物	69
2.2 共价键理论(I):价键理论	33	3.2.3 配合物的空间构型和立体异构	71
2.2.1 键参数	33	3.2.4 配合物的键型与磁性的关系	73
2.2.2 共价键的形成和键的类型	35	3.3 配合物的晶体场理论	74
2.2.3 杂化轨道理论	37	3.3.1 晶体场理论的基本要点	74
2.2.4 价层电子对互斥理论	42	3.3.2 八面体场中中心离子 d 轨道的分裂	74
2.3 共价键理论(II):分子轨道理论	45	3.3.3 分裂能及其影响因素	74
2.3.1 分子轨道理论的要点	45	3.3.4 高自旋和低自旋配合物及磁性	77
2.3.2 分子轨道能级及其应用	47		
2.4 原子晶体和混合型晶体	49		

3.3.5 晶体场稳定化能	78	5.2.4 水解反应	126
3.3.6 配合物的吸收光谱	79	5.3 酸碱平衡的计算	128
3.4 配合物的分子轨道理论简介	81	5.3.1 分布系数	128
3.4.1 中心离子与配体的 σ 键合	81	5.3.2 溶液平衡的基本关系式	130
3.4.2 中心离子与配体的 π 键合	82	5.3.3 酸碱水溶液中 $[H^+]$ 的计算	132
思考题	83	5.4 缓冲溶液	136
习题	83	5.4.1 缓冲溶液的组成	136
第四章 化学反应的基本原理	85	5.4.2 缓冲作用原理	137
4.1 溶液及理想气体	85	5.4.3 缓冲溶液的计算	138
4.1.1 物理量的表示及运算	85	5.4.4 缓冲容量和缓冲范围	140
4.1.2 溶液及溶液组成的表示方法	86	5.4.5 缓冲溶液的用途	141
4.1.3 理想气体状态方程	87	思考题	141
4.1.4 分压定律	87	习题	142
4.2 化学反应中的能量关系	88	第六章 沉淀反应	144
4.2.1 化学热力学的基本概念	88	6.1 溶度积	144
4.2.2 热力学第一定律	90	6.1.1 沉淀-溶解平衡	144
4.2.3 化学反应热	90	6.1.2 溶度积	145
4.3 化学反应的方向	95	6.2 沉淀的生成和溶解	147
4.3.1 自发过程	95	6.2.1 溶度积规则	147
4.3.2 熵	96	6.2.2 沉淀的生成	148
4.3.3 吉布斯函数	97	6.2.3 沉淀的溶解	149
4.3.4 化学反应的等温方程	100	6.3 沉淀的转化和分步沉淀	150
4.4 化学反应的限度——化学平衡	101	6.3.1 沉淀的转化	150
4.4.1 化学平衡	101	6.3.2 分步沉淀	152
4.4.2 平衡常数	101	6.4 影响沉淀-溶解平衡的因素	153
4.4.3 化学平衡的移动	103	6.4.1 溶解度	153
4.4.4 平衡组成和平衡转化率的计算	106	6.4.2 同离子效应和盐效应	154
4.5 化学反应速率	106	6.4.3 酸效应	156
4.5.1 化学反应速率的定义	107	6.4.4 水解效应	157
4.5.2 影响化学反应速率的因素	107	6.4.5 配位效应	158
思考题	112	6.5 沉淀分离法简介	158
习题	112	6.5.1 沉淀的形成	159
第五章 酸碱反应	115	6.5.2 影响沉淀纯度的因素	160
5.1 酸碱理论	115	6.5.3 沉淀条件的选择	161
5.1.1 酸碱电离理论	115	6.5.4 应用示例	163
5.1.2 酸碱质子理论	115	思考题	165
5.1.3 酸碱电子理论	118	习题	166
5.2 酸碱平衡	118	第七章 配位反应	168
5.2.1 溶剂的质子自递反应	118	7.1 路易斯电子理论与配位反应	168
5.2.2 弱酸和弱碱的解离反应	120	7.1.1 酸碱定义	168
5.2.3 中和反应	126	7.1.2 酸碱反应	168

7.1.3 软硬酸碱原则	171	8.6.2 化学电源	209
7.2 配合物的稳定常数	172	思考题	211
7.2.1 稳定常数	172	习题	211
7.2.2 逐级稳定常数	173	第九章 化学分析	214
7.2.3 累积稳定常数	173	9.1 重量分析法	214
7.2.4 EDTA 及其螯合物	174	9.1.1 重量分析法的分类	214
7.2.5 螯合物的稳定常数	176	9.1.2 重量分析法对沉淀形式和称量 形式的要求	214
7.2.6 配合物的稳定性	177	9.1.3 重量分析法结果的计算	215
7.2.7 配合物的分布系数	177	9.2 滴定分析法概述	215
7.3 配位反应的副反应	180	9.2.1 滴定分析法的基本概念	215
7.3.1 主反应与副反应	180	9.2.2 滴定分析法的分类和对反应的 要求	216
7.3.2 条件稳定常数	183	9.2.3 基准物质和标准溶液	217
7.4 配位平衡的移动	184	9.2.4 滴定分析的计算	218
7.4.1 配离子之间的平衡	184	9.3 滴定分析原理	219
7.4.2 配位平衡和氧化还原平衡	185	9.3.1 滴定曲线	219
7.4.3 配位平衡和沉淀平衡	185	9.3.2 影响滴定突跃的因素	221
思考题	187	9.3.3 滴定终点的确定	224
习题	188	9.3.4 滴定误差和直接滴定条件	226
第八章 氧化还原反应	190	9.4 滴定分析法的应用	228
8.1 基本概念	190	9.4.1 酸碱滴定法的应用	228
8.1.1 氧化数	190	9.4.2 配位滴定法的应用	231
8.1.2 氧化还原反应	191	9.4.3 氧化还原滴定法的应用	233
8.2 氧化还原反应方程式的配平	192	9.4.4 沉淀滴定法的应用	235
8.2.1 氧化数法	192	思考题	235
8.2.2 离子-电子法	192	习题	236
8.3 原电池和电极电势	193	第十章 化合物结构表征	238
8.3.1 原电池	193	10.1 紫外光谱(UV)	238
8.3.2 电极电势	194	10.1.1 与紫外光谱相关的电子跃迁	239
8.3.3 标准电极电势	195	10.1.2 紫外光谱与有机化合物的分子 结构	240
8.4 影响电极电势的因素	197	10.2 红外光谱(IR)	241
8.4.1 能斯特方程	197	10.2.1 红外光谱原理及特性	241
8.4.2 溶液浓度的影响	199	10.2.2 有机化合物中常见官能团的特 征吸收频率	242
8.4.3 溶液酸度的影响	199	10.2.3 无机化合物中常见基团的特征 吸收频率	246
8.4.4 沉淀反应的影响	200	10.3 核磁共振波谱(NMR)	248
8.4.5 配位反应的影响	201	10.3.1 化学位移(δ)	248
8.5 电极电势的应用	202	10.3.2 峰面积与磁核数目	251
8.5.1 标准电动势和标准平衡常数	202		
8.5.2 条件电极电势和条件平衡常数	203		
8.5.3 氧化还原反应的方向和次序	204		
8.5.4 元素电势图及其应用	206		
8.6 电解和化学电源简介	208		
8.6.1 电解	208		

10.3.3 峰的裂分($n+1$ 规律).....	252	12.2.5 硫化氢及多硫化氢	303
10.3.4 核磁共振谱在结构鉴定中的 应用举例	253	12.3 硼化物、碳化物及氮化物	304
10.4 质谱(MS)	254	12.3.1 分类	305
10.4.1 质谱基本原理	254	12.3.2 制备	306
10.4.2 质谱的应用	255	12.3.3 性质及用途	307
思考题	256	12.4 氧化物	308
习题	257	12.4.1 分类	308
第十一章 元素、单质及合金	260	12.4.2 氧化物的性质递变规律	308
11.1 元素	260	12.4.3 氧化物的制备及用途	313
11.1.1 元素的自然资源	260	12.4.4 过氧化物、超氧化物、臭氧化物 及低氧化物	314
11.1.2 元素的分类	261	12.5 硫化物及多硫化物	316
11.1.3 元素在自然界中的存在状态	262	12.5.1 硫化物	316
11.1.4 元素的价电子构型及氧化态	263	12.5.2 多硫化物	318
11.1.5 镧系元素	269	12.6 卤化物	319
11.2 单质的结构	272	12.6.1 氧化还原性	319
11.2.1 单质的分子及晶体结构	272	12.6.2 水解性	321
11.2.2 单质的同素异形体	273	12.6.3 溶解性	323
11.3 单质的物理性质	277	12.6.4 光解性	323
11.3.1 熔点、沸点及硬度	277	12.6.5 卤化物的制备	324
11.3.2 导电性和超导性	278	12.6.6 卤化物用途简介	325
11.3.3 磁性	279	思考题	326
11.4 单质的化学性质	279	习题	327
11.4.1 金属的还原性及催化性	279	第十三章 氢氧化物、含氧酸及其盐	329
11.4.2 非金属单质的氧化还原性	280	13.1 含氧酸及其盐的类型和结构	329
11.5 单质的制备方法	282	13.1.1 含氧酸的类型	329
11.5.1 物理分离法	282	13.1.2 简单含氧酸及其盐的结构	330
11.5.2 化学制备法	282	13.1.3 其他含氧酸及其盐的结构	333
11.6 氢能源	287	13.2 含氧酸及其盐的制备	335
11.7 合金	287	13.3 氧化物水合物的酸碱性及含氧酸 强度的判断	337
11.7.1 合金的基本结构类型	288	13.3.1 氧化物水合物的酸碱性	337
11.7.2 新型合金材料	289	13.3.2 R—O—H 规则	339
思考题	290	13.3.3 鲍林规则	340
习题	291	13.4 氢氧化物、含氧酸及其盐的稳定性	341
第十二章 二元化合物	292	13.4.1 金属氢氧化物的热稳定性	341
12.1 二元化合物的组成及键型	292	13.4.2 含氧酸及其盐的热稳定性	343
12.2 氢化物	292	13.4.3 含氧酸及其盐热分解反应的 类型	346
12.2.1 氢化物的类型及性质	293	13.5 氢氧化物、含氧酸及其盐的氧化还 原性	350
12.2.2 硼烷、硅烷	296	13.5.1 氢氧化物	350
12.2.3 氨、联氨及羟氨	298		
12.2.4 过氧化氢	301		

13.5.2 含氧酸及其盐	351	附录	387
13.6 氢氧化物、含氧酸及其盐的溶解性 ...	357	附录 I 国际单位制(SI)	387
13.6.1 金属氢氧化物及含氧酸	357	附录 II 一些物理和化学的基本常数 (1986 年国际推荐值)	388
13.6.2 含氧酸盐	358	附录 III 某些物质的标准生成焓, 标准生成 吉布斯函数, 标准熵及热容(25 °C)	389
13.7 含氧酸盐的水解	360	附录 IV 某些有机化合物的标准燃烧焓 (25 °C)	392
13.7.1 弱酸根水解	360	附录 V 弱酸和弱碱的解离常数	393
13.7.2 阳离子水解	361	附录 VI 难溶化合物溶度积常数 (291~298 K)	394
13.7.3 弱酸弱碱盐的水解	362	附录 VII 金属配合物的稳定常数	395
13.8 含氧酸盐的水合物	362	附录 VIII 金属离子与氨羧配位剂形成的 配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	397
思考题	363	附录 IX 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	398
习题	363	附录 X 标准电极电势(298 K)	398
第十四章 配合物	366	附录 XI 条件电极电势 $E^{\ominus'}$	405
14.1 配合物的制备	366	附录 XII 国际原子量表(1995, IUPAC)	406
14.2 简单配合物	368	附录 XIII 一些化合物的相对分子质量	407
14.2.1 水合物	368	附录 XIV 指数加法表*	409
14.2.2 羟基合物	369	附录 XV 指数减法表*	409
14.2.3 氢合物	370	附录 XVI 预处理时常用的试剂	410
14.2.4 氨合物	371	附录 XVII 常用的指示剂	411
14.2.5 卤合物	373	附录 XVIII 金属离子氢氧化物开始沉淀和 沉淀完全时的 pH	413
14.2.6 氰合物及硫氰合物	375	附录 XIX 配位滴定中常用的掩蔽剂	414
14.2.7 混配配合物	377	部分习题参考答案	416
14.3 配合物的反应特征	379	主要参考文献	419
14.3.1 氧化还原反应	379	元素周期表	
14.3.2 取代反应中的反位效应	380		
14.3.3 光化学反应	380		
14.4 螯合物	382		
14.5 多核配合物	384		
14.6 大环配合物	385		
思考题	386		
习题	386		

第一章 原子结构和元素周期系

物质的性质无论是物理性质还是化学性质都决定于物质的组成和结构。认识原子是组成物质的基本微粒经历了几千年的漫长历史。近两个世纪来,经过众多科学家的工作积累和贡献,逐步认识了原子内部结构的复杂性,才建立起原子结构的近代理论。

1803年,英国物理学家、化学家道尔顿(Dalton J)在毕生从事大气研究的启示中,创立了原子论,明确提出了原子概念和原子量^①的测定,促进了化学家们不断地发现新元素,探索元素分类法和元素性质的规律性,并日益精确地测定出原子量,从而推动了1869年门捷列夫([俄]Mendeleev I)元素周期表的问世,开创了化学科学全面、系统发展的新时期。原子是电中性的,继科学家们发现并证实了原子中存在着带负电的电子后,英国物理学家卢瑟福(Rutherford E)和他的学生们经过反复的实验观测和严格的理论推导,建立了原子结构的“行星模型”,提出原子是由带正电的原子核和一定数目绕核运动的电子组成。卢瑟福的含核原子模型为近代原子结构理论的研究奠定了基础,由于他的杰出贡献使他获得了1908年诺贝尔化学奖。1913年,年轻的丹麦物理学家玻尔(Bohr N)在卢瑟福含核原子模型的基础上,应用普朗克([德]Planck M)量子论和爱因斯坦([德]Einstein A)的光子学说建立了玻尔原子模型,成功地解释了氢光谱,把宏观的光谱现象和微观的原子内部电子分层结构联系起来,推动了化学科学的进一步发展。玻尔在对微观粒子运动规律的认识上没有摆脱经典力学的束缚,有很大的局限性,科学家们用量子力学^②理论研究和描述原子的内部结构,建立了原子的量子力学模型。

本章着重介绍原子结构的一些近代概念,原子核外电子的排布与元素周期表及元素性质变化的关系。为学习分子结构和晶体结构提供必要的基础。

1.1 微观粒子运动的特殊性

微观粒子指那些质量极轻,体积极小,其运动规律不服从宏观物体经典力学运动规律的微粒。原子和原子核外运动的电子都是微观粒子。在通常情况下,化学反应不涉及原子核的变化,只是原子核外电子的运动状态发生了改变。因此,研究原子的电子层结构及核外电子的运动状态是化学领域中研究原子结构的主要内容。光谱研究是探索原子内部奥秘的有力工具。早在19世纪末,人们已积累了原子光谱的许多资料,发现每一种元素都能发射自身的特征光谱,这表明原子发射的特征光谱与原子结构有着内在的联系,也启示人们从光谱现象中去探索电子在原子核外空间的运动规律。

① 我国国家标准 GB3100—31012—93 中将原子量命名为相对原子质量。

② 量子力学是描述微观粒子运动规律的科学。

1.1.1 氢原子光谱和原子轨道能级

不同频率的光通过棱镜时有不同的折射率。当复色光射入棱镜时,由于各种单色光偏折程度不同,透过棱镜后,便会各自分散而形成光谱。例如,太阳光或白炽灯发出的白光,经过棱镜投射到屏幕上,可得到按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫次序连续分布的彩色光谱。这种光谱中,各单色光之间没有明显的界限,是带状的,因此叫带状光谱,它又是连续的,所以也叫连续光谱。

化学元素在高温火焰、电场作用下,气态原子受激发能发光,可得到各种不同波长的光谱。实验表明,任何单原子气体在激发态时发射的光谱都是不连续的线状光谱。从谱线的颜色和位置可以知道发射光的波长(λ)和频率(ν)。如果将装有高纯度、低压氢气的放电管所发射出的光通过棱镜,在屏幕上,可见光区内就可得到四条不连续的谱线 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ ,其频率分别为 $4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (红)、 $6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (青)、 $6.91 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (蓝紫)和 $7.13 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (紫)。这四条谱线与近紫外区的若干条谱线,在氢光谱中组成一个光谱系,称为巴尔末线系。后来氢原子光谱的其他若干线系在红外区和紫外区也相继被发现。瑞典物理学家里德伯(Rydberg J R)将氢原子各光谱线归纳成一个经验公式:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1)$$

式(1-1)叫里德伯方程,式中 ν 是谱线的频率, n_1 、 n_2 都是正整数,且 $n_2 > n_1$, n_1 相同的谱线属于同一线系, R 是里德伯常数,其值见附录II。

1900年,德国物理学家普朗克提出了量子论,其中心思想是:物质不能连续吸收或发射辐射能,只能不连续地吸收或发射能量。这就是说,物质吸收或发射的能量,只能按一个基本定量一小份一小份地吸收或发射,或者按此基本定量的整数倍来吸收和发射,这就叫能量量子化。这一份份不连续数量的能量最小单位称为光量子,简称为光子。光子的能量(E_0)大小与辐射光的频率 ν 成正比:

$$E_0 = h\nu \quad (1-2)$$

h 为普朗克常量,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

根据普朗克量子论和卢瑟福含核原子模型,玻尔提出了原子轨道的能级概念。

(1) 原子核外电子只能在一些特定的轨道上运动,每一轨道都有一定的能量,称为能级。轨道半径越大,能级越高,电子处在该轨道上的能量也就越大。所谓特定轨道指必须符合量子化条件导出的轨道,这些轨道称为稳定轨道,电子在某个稳定轨道上运动时,没有能量的吸收和放出。在通常情况下,电子尽可能处于离核最近、能量最低的轨道,此时原子处于“基态”。但原子受激发时,吸收外界能量,电子激发到离核较远、能量较高的轨道上,此时原子处于“激发态”。

(2) 电子从能级低的轨道跳到能级高的轨道或从能级高的轨道跳回到能级低的轨道都称为跃迁。电子在两轨道之间跃迁就会吸收或发射频率 $\nu = \Delta E/h$ 的光子。 ΔE 为两轨道的能级差。电子在两轨道之间跃迁时发射或吸收光子的能量为

$$E_0 = h\nu = \Delta E = E_{\text{末}} - E_{\text{始}}$$

里德伯方程中的 n_1, n_2 , 就是玻尔理论中不同轨道的能级。对于氢原子在可见光区的四条谱线(巴尔末系), 即是当 $n_1=2, n_2=3, 4, 5, 6$ 时, 电子从高能级轨道跳回第二能级轨道时发射的光谱。氢原子能级及氢光谱产生示意图见图1-1。

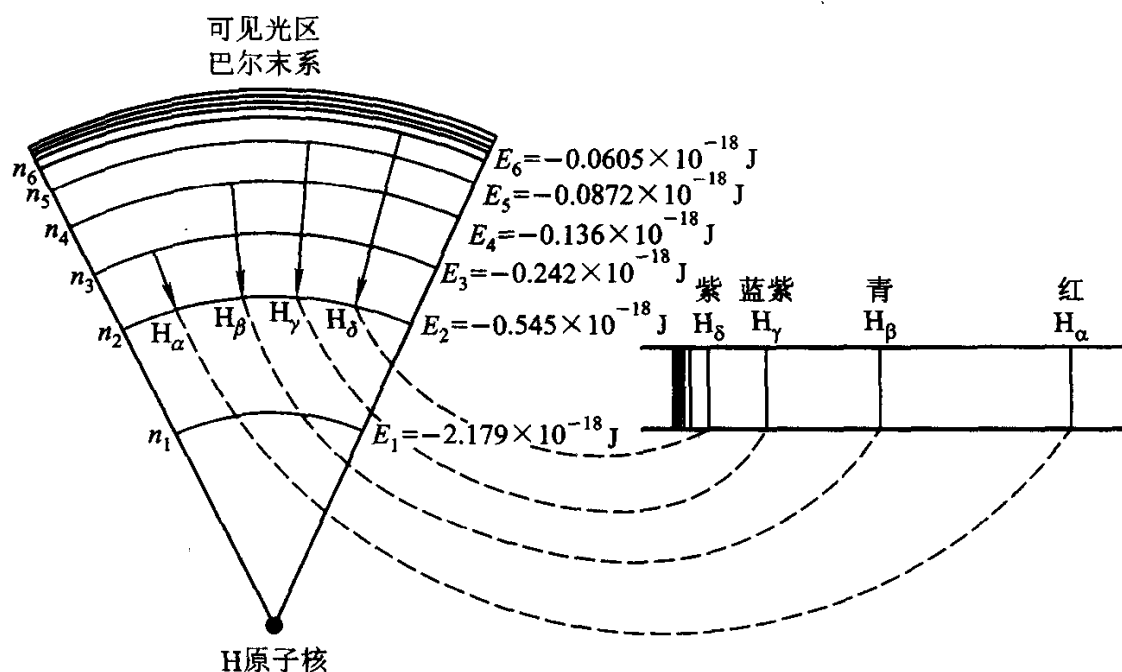


图 1-1 氢原子能级和氢原子光谱的产生示意图

氢原子核外各稳定轨道的允许能量可由下式求出:

$$E_n = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad (1-3)$$

式中负号表示吸引。 n 是能级的编号, n 越大, 轨道离核越远, 能级越高。从 n_1 至 n_6 各轨道所对应的能量见图 1-1。

[例 1.1] 计算氢原子中电子从 $n=3$ 轨道跃迁到 $n=2$ 轨道时, 发射光的频率和波长是多少?

$$\text{解: } n=2 \text{ 时, } E_2 = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{2^2} \text{ J} = -5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$n=3 \text{ 时, } E_3 = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{3^2} \text{ J} = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{[-2.42 \times 10^{-19} - (-5.45 \times 10^{-19})] \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm} \quad (\text{光速 } c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$$

玻尔理论对巴尔末所发现的规律和里德伯方程作了理论说明, 成功地解释了氢原子光谱的不连续性, 明确地指出了原子轨道能级的量子化特性; 但它不能解释多电子原子光谱, 甚至不能解释氢光谱的精细结构, 没有认识到电子运动的另一特性——波粒二象性, 而把电子在核外的运动当作宏观物体在固定轨道上运动来处理, 因此不能全面反映微观粒子的运动规律。

① $2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ 是氢原子的电离能。