

· 百科名著之旅 ·

青年百科知识文库

# 有机化学 物理化学

古清杨 冯丽  
等◎编



远方出版社

名著之旅·青年百科知识文库

# 有机化学·物理化学

古清杨、冯 丽 等/编

远方出版社

责任编辑:李 燕

封面设计:冷 豫

名著之苑·青年百科知识文库  
有机化学·物理化学

---

|       |                        |
|-------|------------------------|
| 编 著 者 | 古清杨、冯丽 等               |
| 出 版   | 远方出版社                  |
| 社 址   | 呼和浩特市乌兰察布东路 666 号      |
| 邮 编   | 010010                 |
| 发 行   | 新华书店                   |
| 印 刷   | 北京兴达印刷有限公司             |
| 版 次   | 2005 年 1 月第 1 版        |
| 印 次   | 2005 年 1 月第 1 次印刷      |
| 开 本   | 850×1168 1/32          |
| 印 张   | 760                    |
| 字 数   | 4790 千                 |
| 印 数   | 5000                   |
| 标准书号  | ISBN 7-80723-004-5/I·2 |
| 总 定 价 | 1660.00 元              |
| 本册定价  | 20.80 元                |

---

远方版图书,版权所有,侵权必究。

远方版图书,印装错误请与印刷厂退换。



时光如炬，告别了令人欣喜的 2004 年，我们又满怀激情、昂首挺胸地迈入了 2005 年。

在过去的 2004 年，我国的教育事业得到了长足的进步，教育部也提出了 2005 年教育工作的指导思想——以邓小平理论和三个代表重要思想为指导，深入学习和贯彻党的十六大精神和十六届三中、四中全会精神，牢固树立和全面落实科学的发展观，坚持“巩固、深化、提高、发展”的方针，推进《2003—2007 年教育振兴行动计划》的实施，促进各级教育全面、协调、可持续发展，努力办好让人民满意的教育。

学校教育在未成年人的思想建设中处于主渠道、主阵地、主课堂的作用。各级教育机构担负着培养博识青年的重任，因此，对于教育基地的建设尤为重要。近年来，国家对教育的改革逐步地深入，提出“育人为本，德育

为首”的观念,加强和促进德育工作,全面推进素质教育。素质教育就是要以培养学生的实践能力、创新能力为重点,促进学生德智体全面发展。因此,就要着重于对学生知识结构的优化,充分挖掘他们的潜力,激发他们主动学习的兴趣,由被动地接受为主动地吸收,这才是未来教育工作的主要方向。

正是基于这一点,我们组织了一些专家、学者共同编写了这套丛书——《青年百科知识文库》,希望以尽我们微薄之力,给广大青少年朋友的学习和生活带来必要的帮助。

## 编写说明

《青年百科知识文库》是一部包含了各个学科,涵盖了人类社会、人类历史、哲学和社会科学、文学艺术、自然科学、工程技术等学科和知识领域,是一部编纂方法全新,内容全新的综合性小百科全书。它是一部创造性的百科全书。在总体设计上独辟蹊径,抛弃了原有的分类模式,采用了国际上最新的知识圈学科分类理论,结合我国国情,框架设计体现了以人为本,以科学为神髓的原则,以理论科学和人类思想为轴心,将人类的一切知识循环排列。全部正文以学科的门类和逻辑关系编排,使读者不但可以查,也可以读,增加了辞书的功能。在微观设计上,采用百科全书大小条目相结合的方式,长不过万言,短在百字以下。释义方式既不完全西方式,也不排斥中国的“训诂”式,以深入浅出、精确通俗为要义。

《青年百科知识文库》的出版,为广大学生提供了一座内容广瀚、使用方便、功能较多、规模适度的知识宝库,它将为广大学生朋友架起通往 21 世纪科学文化的桥梁,成为我们的良师益友。

在本书的编写的过程中,我们得到了广大学者的支持和帮助,在此,向他们表示衷心的感谢,我们也会不断加强和改进我们的工作,为大家奉献出更多更好的图书精品。

——编者



# 目 录

## 有机化学

|                  |      |
|------------------|------|
| 【有机化学】 .....     | (1)  |
| 【有机化合物分类】 .....  | (13) |
| 【有机化合物命名】 .....  | (15) |
| 【有机合成】 .....     | (22) |
| 【物理有机化学】 .....   | (23) |
| 【理论有机化学】 .....   | (27) |
| 【有机催化化学】 .....   | (32) |
| 【有机波谱学】 .....    | (33) |
| 【有机化学结构理论】 ..... | (34) |
| 【基】 .....        | (44) |
| 【同分异构体】 .....    | (45) |
| 【电子效应】 .....     | (45) |
| 【立体效应】 .....     | (46) |
| 【立体化学】 .....     | (47) |

|                   |      |
|-------------------|------|
| 【手征性】 .....       | (48) |
| 【对映现象】 .....      | (50) |
| 【分子的构象】 .....     | (51) |
| 【船式构象和椅式构象】 ..... | (52) |
| 【直立键和平伏键】 .....   | (53) |
| 【外消旋体的拆分】 .....   | (54) |
| 【活性中间体】 .....     | (57) |
| 【烃】 .....         | (58) |
| 【脂环化合物】 .....     | (60) |
| 【甲 烷】 .....       | (61) |
| 【乙 烷】 .....       | (63) |
| 【丙 烷】 .....       | (64) |
| 【丁 烷】 .....       | (64) |
| 【烷 基】 .....       | (65) |
| 【甲 基】 .....       | (66) |
| 【烯 烃】 .....       | (66) |



|                   |       |
|-------------------|-------|
| 【乙 烯】 .....       | (68)  |
| 【丙 烯】 .....       | (69)  |
| 【炔 烃】 .....       | (71)  |
| 【乙 炔】 .....       | (72)  |
| 【醇】 .....         | (74)  |
| 【甲 醇】 .....       | (78)  |
| 【乙 醇】 .....       | (79)  |
| 【甘 油】 .....       | (80)  |
| 【酚】 .....         | (82)  |
| 【醚】 .....         | (85)  |
| 【乙 醚】 .....       | (86)  |
| 【卤代烃】 .....       | (87)  |
| 【甲 胺】 .....       | (90)  |
| 【碳水化合物】 .....     | (91)  |
| 【生物碱】 .....       | (93)  |
| 【精 油】 .....       | (94)  |
| 【蛋白质】 .....       | (95)  |
| 【皂 苷】 .....       | (99)  |
| 【海洋天然有机化合物】 ..... | (101) |
| 【海洋毒素】 .....      | (102) |
| 【元素有机化合物】 .....   | (103) |
| 【金属有机物的键型】 .....  | (104) |
| 【燃 料】 .....       | (108) |

|             |       |
|-------------|-------|
| 【推进剂】 ..... | (111) |
| 【炸 药】 ..... | (113) |
| 【香 料】 ..... | (116) |

### 物理化学

|                 |       |
|-----------------|-------|
| 【物理化学】 .....    | (120) |
| 【化学热力学】 .....   | (126) |
| 【化学统计力学】 .....  | (130) |
| 【溶 液】 .....     | (132) |
| 【水】 .....       | (136) |
| 【结构化学】 .....    | (138) |
| 【量子化学】 .....    | (145) |
| 【离子半径】 .....    | (149) |
| 【共价半径】 .....    | (150) |
| 【范德瓦耳斯半径】 ..... | (150) |
| 【分子对称性】 .....   | (151) |
| 【分子间相互作用】 ..... | (152) |
| 【不稳定分子】 .....   | (154) |
| 【喇曼光谱学】 .....   | (156) |
| 【红外光谱】 .....    | (159) |
| 【微波波谱学】 .....   | (166) |
| 【瑞利散射】 .....    | (170) |
| 【磁化学】 .....     | (170) |
| 【晶体化学】 .....    | (171) |



|                  |       |                 |       |
|------------------|-------|-----------------|-------|
| 【晶 体】 .....      | (183) | 【包合物】 .....     | (196) |
| 【晶体学点群】 .....    | (184) | 【晶体缺陷】 .....    | (197) |
| 【空间群】 .....      | (186) | 【表面晶体学】 .....   | (203) |
| 【晶体生长】 .....     | (187) | 【凝聚态化学】 .....   | (206) |
| 【结晶机制】 .....     | (188) | 【固体化学】 .....    | (208) |
| 【单晶生长法】 .....    | (190) | 【半导体化学】 .....   | (213) |
| 【晶体物理性质】 ...     | (191) | 【化学动力学】 .....   | (214) |
| 【晶体结构测定方法】 ..... |       | 【催 化】 .....     | (217) |
| .....            | (194) | 【热化学】 .....     | (226) |
| 【晶体结构数据库】 .....  |       | 【光化学】 .....     | (230) |
| .....            | (194) | 【电化学】 .....     | (236) |
| 【多晶型现象】 .....    | (195) | 【胶体和表面化学】 ..... |       |
| 【同晶型现象】 .....    | (196) | .....           | (239) |



# 有机化学

## 【有机化学】

研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学。又称碳化合物的化学。一些简单的碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、碳化物和氰化物，习惯上仍归无机化学领域。

词源 “有机化学”这一名词于1806年首次由J. J. 贝采利乌斯提出。当时是作为“无机化学”的对立物而命名

的。19世纪初，许多化学家相信，在生物体内由于存在所谓“生命力”，才能产生有机化合物，而在实验室里是不能由无机化合物合成的。1824年，德国化学家F. 维勒从氰经水解制得草酸；1828年他无意中用加热的方法又使氰酸铵转化为尿素。氰和氰酸铵都是无机化合物，而草酸和尿素都是有机化合物。维勒的实验结果给予“生命力”学说第一次冲击。此后，乙酸等有机化



物相继由碳、氢等元素合成，“生命力”学说才逐渐被人们抛弃。由于合成方法的改进和发展，越来越多的有机化合物不断地在实验室中合成出来，其中，绝大部分是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的。“生命力”学说渐渐被抛弃了，“有机化学”这一名词却沿用至今。

简史 有机化学的历史大致可以划分为三个时期。

有机化学的萌芽时期  
该时期为从 19 世纪初到 1858 年提出价键概念之前。在这个时期，已经分离出许多有机化合物，制备了一些衍生物，

并对它们作了定性描述。当时的主要问题是如何表现有机化合物分子中各原子间的关系和建立有机化学体系。法国化学家 A. -L. 拉瓦锡发现，有机化合物燃烧后产生二氧化碳和水。他的研究工作为有机化合物元素定量分析奠定了基础。1830 年，德国化学家 J. von 李比希发展了碳、氢分析法，1833 年法国化学家 J. -B. -A. 杜马建立了氮的分析法。以上有机定量分析法的建立使化学家能够求得一个化合物的实验式。

当时在解决有机化合物分子中各原子是如何排列和



结合的问题上,遇到了很大的困难。最初,有机化学用二元说来解决有机化合物的结构问题。二元说认为一个化合物的分子可分为带正电荷的部分和带负电荷的部分,二者靠静电力结合在一起。早期的化学家根据某些化学反应认为,有机化合物分子由在反应中保持不变的基团和在反应中起变化的基团按异性电荷的静电力结合。但这个学说带来很大的矛盾,例如,那时把苯甲醛写成 $(C_7H_5O)H$ ,把苯甲酰氯写成 $(C_7H_5O)Cl$ ,其中 $(C_7H_5O)$ 是共同的不变部分。但是,如果H是带正电

的,怎么会被带负电的Cl所取代?如果 $(C_7H_5O)$ 在苯甲醛中是带负电的,在苯甲酰氯中却变成带正电的了。

类型说由法国化学家 C. —F. 热拉尔和 A. 洛朗建立。此说否认有机化合物是由带正电荷和带负电荷的基团组成,而认为有机化合物是由一些可以发生取代的母体化合物衍生的,因而可以按这些母体化合物来分类。类型说把众多有机化合物按不同类型分类,根据它们的类型不仅可以解释化合物的一些性质,而且能够预言一些新化合物。但类型说未能回答有机化合



物的结构问题。

经典有机化学时期 该时期为从 1858 年价键学说的建立到 1916 年价键的电子理论引入(见化学键)。1858 年德国化学家 F. A. 凯库勒和英国化学家 A. S. 库珀等提出价键的概念,并第一次用短划“—”表示“键”。他们认为有机化合物分子是由其组成的原子通过键结合而成的。由于在所有已知的化合物中,一个氢原子只能与一个别的元素的原子结合,氢就选作价的单位。一种元素的价数就是能够与这种元素的一个原子结合的氢原子的个数。例如,

1 个氧原子能够与 2 个氢原子结合,因此氧是 2 价的;1 个碳原子能结合 4 个氢原子,因此碳是 4 价的。凯库勒还提出在一个分子中碳原子之间可以互相结合这一重要的概念。

在有机化合物分子内,由于碳原子之间可以通过多种形式彼此结合,往往一个实验式可以代表多种化合物。这种现象称为异构现象。化学组成相同但结构不同的化合物互为异构体。含碳原子越多的分子,其异构体数目也越多。异构现象是有机化合物数目如此众多的重要因素。

1848 年 L. 巴斯德分离到



两种酒石酸结晶,一种半面晶向左,一种半面晶向右。前者能使平面偏振光向左旋转,后者则使之向右旋转,角度相同。在对乳酸的研究中也遇到类似现象。为此,1874年法国化学家 J. -A. 勒贝尔和荷兰化学家 J. H. 范托夫分别提出一个新的概念,圆满地解释了这种异构现象。他们认为:分子是个三维实体,碳的四个价键在空间是对称的,分别指向一个正四面体的四个顶点,碳原子则位于正四面体的中心。当碳原子与四个不同的原子或基团连接时,就产生一对异构体,它们互为实物和镜

像,或左手和右手的手性关系。这个碳原子称为不对称碳原子(或称手性碳原子),这一对化合物互为旋光异构体。

1900年第一个自由基——三苯甲基自由基——被发现了,这是个长寿命的自由基。不稳定自由基  $\text{H}_3\text{C}\cdot$  的存在也于1929年得到了证实。

在这个时期,有机化合物在结构测定以及反应和分类方面都取得很大进展。但价键只是化学家从实践经验得出的一种概念,价键的本质尚未解决。

现代有机化学时期 在



物理学家发现电子,并阐明原子结构的基础上,G. N. 路易斯等于 1916 年提出价键的电子理论。他们认为:各原子外层电子的相互作用是使各原子结合在一起的原因。相互作用的外层电子如从一个原子转移到另一个原子,则形成离子键;两个原子如果共用外层电子,则形成共价键。通过电子的转移或共用,使相互作用的原子的外层电子都获得惰性气体的电子构型。这样,价键的图象表示法中用来表示价键的短划“—”,实际上是两个原子共用的一对电子。

1927 年以后,W. H. 海特

勒和 F. W. 伦敦等用量子力学处理分子结构问题,建立了价键理论,为化学键提出了一个数学模型。后来 R. S. 马利肯用分子轨道理论处理分子结构,其结果与价键的电子理论所得的大体一致,由于计算简便,解决了许多当时不能回答的问题。对于复杂的有机化合物分子,要得到波函数的精确解是很困难的。E. 休克尔假定,在一个共轭体系中, $\pi$  电子体系可以单独处理,从而创立了一种波函数的近似解法,而为有机化学家广泛采用。

60 年代,在大量有机合成反应经验的基础上,R. B. 伍德沃德



和 R. 霍夫曼领会到化学反应与分子轨道的联系,他们研究了电环化反应、 $\sigma$  键迁移重排和环加成反应等(过去统称为协同反应)一系列反应,提出了分子轨道对称守恒原理。福井谦一提出了前线轨道理论。

这个时期的成就还有取代基效应、线性自由能关系和构象分析等。

**特点** 有机化合物和无机化合物之间没有绝对的分界。有机化学之所以成为化学中的一个独立学科,是因为有机化合物确有其内在的联系和特性。位于周期表当中

的碳元素,一般是通过与别的元素的原子共用外层电子而达到惰性气体的电子构型的。例如甲烷分子  $\text{CH}_4$  是由一个 C 原子和 4 个 H 原子共用它们的外层电子而形成的。这种共价键的结合方式决定了有机化合物的特性。大多数有机化合物由碳、氢、氮、氧几种元素构成,少数还含有卤素和硫、磷等元素。在含多个碳原子的有机化合物分子中,碳原子互相结合形成分子的骨架,别的元素的原子就连接在该骨架上。在元素周期表中,没有一种别的元素能像碳那样以多种方式彼此牢固地结