

面向21世纪课程教材
普通高等教育“十五”国家级规划教材

现代基础化学

MODERN FUNDAMENTAL CHEMISTRY

第 二 版
2nd ed.

朱裕贞 顾 达 黑恩成



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

内容提要

本书是面向 21 世纪工科化学系列课程改革新体系模式(以物理化学为枢纽的两阶段课程体系)中第一门化学课程教材。本教材融入了物理化学原理的初步内容,用现代化的视角精选有关的化学原理和必备的化学基础知识。

全书分两个部分。第一部分为化学原理(第 1 章至第 11 章),由微观本质入手,进而讨论化学的宏观规律;第二部分为化学概论(第 12 章至第 21 章),构筑现代化学基础知识框架,并注意反映工科化学特点,同时介绍化学与社会进步和现代高科技发展相关的知识。每章均有著名科学家的生平事迹和参考书目,还特邀天文、航天、信息、材料和生物领域专家撰写短文,体现其他学科与化学的交叉渗透。

本书可作为高等工业院校化工与制药类、材料类、环境与安全类、轻工纺织食品类、生物工程类等专业的教材,亦可供有关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代基础化学/朱裕贞,顾达,黑恩成.2版.--北京:
化学工业出版社,2004.5

面向 21 世纪课程教材,普通高等教育“十五”国家
级规划教材

ISBN 7-5025-4570-0

I. 现… II. ①朱…②顾…③黑… III. 化学-高等
学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 124713 号

面向 21 世纪课程教材
普通高等教育“十五”国家级规划教材
现代基础化学

Modern Fundamental Chemistry

第二版

2nd ed.

朱裕贞 顾 达 黑恩成

责任编辑:骆文敏

文字编辑:杨欣欣

责任校对:郑 捷

封面设计:郑小红

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京方嘉彩色印刷有限责任公司印装

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 45 1/4 字数 809 千字

2004 年 5 月第 2 版 2004 年 5 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-4570-0/G·1239

定 价:60.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

第二版前言

人类已进入 21 世纪，科学技术正向更广阔的新领域拓展；正更深入地揭示微观世界的奥秘；化学在理论和技术上正快速进展。本教材为紧跟科技发展与时俱进，进行了第二版的修订工作。本版在第一版的基础上奋力进取，实现三个有所进展，三个基本不变，以便更好地完善和夯实大学化学的基础，并放眼 21 世纪拓宽视野。三个有所进展是：①追踪现代科技；②学科交叉融合；③内容精益求精。三个基本不变是：①总体格局；②创新思路；③篇幅章次。

本版特色

(1) 理论的系统 and 深入 着力理论间的内在联系，阐明微观结构理论是宏观热力学、动力学的内因，而热力学是化学四大平衡的基础，动力学是各类化学反应的依据，并注意从分子水平上把理论串联起来。

(2) 追踪现代科技 反映物质结构的科技进展，介绍利用扫描隧道电镜技术直视原子、小分子和有机大分子的图像；用现代研究成果说明原子内部的结构等。加强相关元素新型化合物的合成及应用。在“环境与化学”中侧重清洁生产和零排放新技术。在“信息与化学”中关注更新换代的新信息材料（如纳米碳管等）。在“能源与化学”述及航天员在飞船中生活必须通过化学反应才能实现，并欢呼中国载人航天飞船成功发射和返回，还有中国第一位航天员杨利伟在返回舱内的照片。在“生命与化学”中述及人类基因新发展等等。

(3) 学科交叉融合 对宏观理论：热力学、动力学、电化学等进一步与物理化学融合和衔接，追求概念清晰、深入浅出。请天文、航天、信息、材料和生物领域的专家撰写 7 篇短文生动地反映 21 世纪各学科领域的发展与化学密切相关。

(4) 精益求精 适当精选和调整部分内容，如全面改写物质的聚集状态、有机化合物、酸碱平衡等各章内容，删除一些过时和应用不广的内容。对文字进一步地精练和规范，以求更为通顺和严密，设计或选用更为直观的图表和照片，并尽可能采用新版本数据，如选用：David R. Lide, CRC

Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., Chemical Rubber Publishing Company Press, 2002; John A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry 15th ed., McGraw-Hill, INC. 1999. 元素周期表根据 IUPAC-CAWIA 2001 年 7 月提供的五位有效数字相对原子质量数据及 1997 年通过的新元素名称。

本教材修订者为：朱裕贞教授（前言，1，3 章）；顾达教授（2，4，11，16，19 章及 15，17 章部分），黑恩成教授（5，6，7，8，9，10 章）；黄永民博士（12，13 章）；高建宝副教授（14 章及 15 章，17 章部分）；杨世忠副教授（18，21 章）；欧伶副教授（20 章）；王磊讲师（数据、附录、索引等）。朱裕贞、顾达、黑恩成共同统稿。

第二版教材由同济大学施宪法教授和东华大学（即原中国纺织大学）郑利民教授审稿，谨此深切道谢。

本教材适用范围和要求请见第一版前言末段。

敬请同行和读者批评指正，以祈教材质量的提升。

编者

2004 年 1 月

第一版前言

人类即将跨入 21 世纪，正在进入信息社会，不同学科深入交叉渗透，各科技领域发生共鸣和共振，必将爆发出更为惊人的综合效果。20 世纪中叶以来现代科技已进入相当迅猛的发展期，它对物质世界奥秘的探索至广至深，所涉及的空间线度从 10^{-16} cm（电子半径）到 10^{28} cm（100 亿光年），纵贯 44 个数量级；涉及的时间范围从 10^{-22} s（共振态粒子）到 10^{18} s（100 亿年），横穿 40 个数量级；新技术的生命周期从 20 世纪 40 年代的 20~25 年下降到目前的 4~5 年；集成电路在短短 30 年中更新五代；GaAs 器件问世使计算机快速运转超过 1 亿次/秒；停滞 75 年不前的超导技术，因 1986 年发现 La-Ba-Cu-O 化合物的超导临界温度高达 35K 而突破，近年来又有高达 156K 的超导材料合成；1985 年簇状化合物有了新发现，碳素多面体原子簇 C_{60} 、 C_{70} 及 C_{32} 、 C_{44} 、 C_{50} 、 C_{58} 、 C_{84} 、……、 C_{240} 、 C_{540} 、 C_{960} 等，形成 Fullerenes 家族和它们的各种衍生物。航天技术发展迅速，在宇宙空间失重的条件下已进行晶体生长等实验，空间化学由此应运而生。物质的第四态——等离子态在化学合成、制膜技术、表面处理、超微量分析和精细化学品的加工等领域开拓出一系列新技术、新工艺。化学已成为高科技发展的强大支柱，化学已渗入社会、技术和科学的各个领域。为此，大学化学系列课程必须适应时代的发展，整体考虑、同步改革、恰当交叉融合，探索课程体系的新模式。1995 年初华东理工大学开始了面向 21 世纪工科（化工类）化学系列课程改革的探索，提出了在化学理论课程教学中，以物理化学为枢纽，全面安排通用理论课程与专业理论课程的两个阶段方案。该方案的第一门课程就是《现代基础化学》，该课程的化学原理部分由物理化学的初步内容构成，进而展开了化学基础知识的概要介绍，并与关系国民经济发展的各种关键科学技术相联系。

本教材分两大部分：第一部分为化学原理；第二部分为化学概论。

第一部分化学原理的内容和组成

内容：

(1) 对化学科学理论的现代基础做初步的展开。

(2) 阐明化学原理的主线——一定性地讨论物质制备、性能和内部结构关系的规律。

(3) 化学原理向定量的方向发展——讨论平衡规律、化学反应速率规律与结构的关系。

由于物质的性能和宏观化学变化规律都是物质内部结构特征的宏观反映。为此，第一部分由微观本质入手讨论化学的宏观规律。

组成：

(1) 物质结构和存在形态（包括第 1 章至第 5 章）：原子结构、分子结构、固体结构、配合物结构、物质的聚集状态。

(2) 化学变化的宏观规律（包括第 6 章至第 8 章）：热力学第一定律、热力学第二、第三定律、化学反应速率和机理。

(3) 用宏观规律处理四大平衡体系（包括第 9 章至第 11 章）：化学平衡、离子平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

第二部分化学概论的内容和组成

内容：

(1) 展示化学分支学科——无机化学、有机化学的内涵，运用化学原理认识元素及其化合物在千变万化中形成多样化的真实世界。

(2) 显示化学与材料、能源、信息、环境、生命等社会发展的关键领域广泛交叉渗透；了解化学与提高人类生活质量，促进科技发展和社会进步的紧密关系。

组成：

(1) 化学基础知识（包括第 12 章至第 15 章）：非金属通论及氮、硼、稀有气体，金属通论及铬、锰、稀土金属，碳及有机化合物，聚合物。

(2) 化学与社会进步和现代高科技发展相关的知识（包括第 16 章至第 21 章）：环境与化学、材料与化学、信息与化学、能源与化学、生命与化学和核化学。

本教材内容处理原则

(1) 提供工程人才（化工类）所必备的现代化学基础，与当代化学科学发展相适应。对原子的量子力学模型、分子轨道理论和固体中的非晶体结构、非化学计量化合物等概念加以定性的描述，注意化学原理对高科技领域的推动和应用；用现代视野拓宽化学知识面，了解化学与高科技发展的关系

将对未来有新的启示。

(2) 融入的部分物理化学内容并非简单的下放,而是着眼于化学的本身,淡化物理过程。同时,避开工程问题,适当应用高一级数学,以阐明有关概念。目的在于为后续课程铺设台阶和安上接口。为此,在热力学第一定律中,对相变、热容和节流未予深入讨论;在热力学第二定律中,对反应的方向和限度有较完整和确切的概念,只用克劳修斯不等式处理恒温恒压和只做体积功的一般化学反应过程,未引进化学势,不涉及热力学基本方程;化学反应动力学具有基本内容的轮廓,没涉及复杂的内容和论证。

(3) 点面结合,以点带面,构筑现代化学基础知识的框架。未按周期系逐一介绍元素及其化合物,而是将非金属、金属和有机化学,用通论进行面上概括;选择非金属中的氮、硼、稀有气体,金属中的铬、锰、稀土金属以及有机、无机聚合物进行点上深入,抓住典型,着重分析:①结构与性质的内在联系;②剖析典型产品制备工艺路线的选择和反应条件的优化;③在现代高科技领域中的应用。同时,还勾勒出后续有关课程的骨架,以便进一步深入和丰满。

本教材最后6章为拓宽化学知识的现代视野而开出的“窗口”,供师生选读或讲座。

(4) 重视人文素质的培养,以科学家轶事启迪人生。本教材每一章均选择与该章内容相关、在科学上作出极大贡献的1~2位科学家,介绍他们的生平事迹,全书共24位科学家。他们个个刻苦勤奋,锲而不舍。有的还甘为人梯,造就许多科技英才;有的更善于组织协调众人攻克大的研究课题和难关,推动科学发展,造福人类;但也有个别的将科技成果用于战争,摧残人类,必然遭受非议,成为历史的耻辱。由此可以领悟到科学家的成功秘诀和做人的哲理。

(5) 采用中华人民共和国国家标准 GB 3102.8-1993 所指定的符号和单位。数据基本来自 David R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics” 77th. ed. (1996 ~ 1997) 和 J. A. Dean “Lang’s Handbook of Chemistry” 13th. ed. (1985)。

本教材各章后均列出参考书目供学生查阅,以培养自学能力,也可供教师备课参阅。

本教材经三年半的努力,由集体智慧结晶而成。经过调查研究,总结长期积累的教学经验,在朱裕贞等编的《工科无机化学》(第二版)教材的基础上,参照胡英等编的《物理化学》(第三版),按面向21世纪的化学教学要求重新编写而成。参加编写的人员有:华东理工大学朱裕贞教授、顾达教授、黑恩成教授、焦家俊副教授、臧祥生副教授、刘士荣副教授和欧伶副教

授。全书由华东理工大学朱裕贞教授统稿。在此向苏小云、吕瑞东等 21 位专家、教授对该教材在编写过程中的帮助致以诚挚的感谢。

本教材由同济大学施宪法教授和中国纺织大学郑利民教授审稿，他们提出不少真知灼见，为此由衷地表示感谢。

全书彩图 389 幅，其中 323 幅彩图由华东理工大学工业美术设计造型专业毕业的年晓峰和张沪两位先生绘制，其余 66 幅为彩照。所用彩图能形象地反映出化学多彩、多维的本色，有利于提高质量和加强教学效果。

本教材适用于化工与制药类、材料类、环境与安全类、轻工纺织食品类、生物工程类专业。在使用本教材时，可以根据不同的学科和专业对化学基础的不同要求，针对学习本课程学生的实际情况，有选择地取舍内容，有目的地改变前后次序，以便切实为学生打好化学的基础。并对后续课程的学习和未来化学科技的发展产生深究和求知的欲望。

为求教材质量的提高，敬请同行和读者批评指正。

编者

1998 年 8 月

总 目

Contents in Brief

第一部分 化学原理

Part One Principles of Chemistry

第 1 章 原子结构和元素周期系	3
Chapter 1 Atomic Structures and the Periodic System of Elements	3
第 2 章 分子结构和分子间力	51
Chapter 2 Molecular Structures and Intermolecular Forces	51
第 3 章 固体结构和固体的性能	86
Chapter 3 The Structures and Properties of Solid	86
第 4 章 配合物结构和新型配合物	125
Chapter 4 The Structures of Coordination Compounds and Their New Compounds	125
第 5 章 物质的聚集状态	160
Chapter 5 Gathering States of Matter	160
第 6 章 热力学第一定律和热化学	197
Chapter 6 The First Law of Thermodynamics and Thermochemistry	197
第 7 章 热力学第二、第三定律和化学平衡	228
Chapter 7 The Second and Third Laws of Thermodynamics and Chemical Equilibrium ...	228
第 8 章 化学反应速率和反应机理	257
Chapter 8 Rate and Mechanisms of Chemical Reactions	257

第 9 章 酸碱和离子平衡·····	293
Chapter 9 Acid, Base and Ionic Equilibria ·····	293
第 10 章 电化学基础和氧化还原平衡 ·····	331
Chapter 10 Element of Electrochemistry and Redox Equilibrium ·····	331
第 11 章 配合物在溶液中的稳定性和配位平衡 ·····	363
Chapter 11 The Stability of Coordination Compounds in Solution and Coordination Equilibrium ·····	363

第二部分 化学概论

Part Two Generality of Chemistry

第 12 章 非金属元素通论和氮、硼、稀有气体 ·····	387
Chapter 12 A General Survey of Nonmetal with Nitrogen, Boron and Noble Gas ·····	387
第 13 章 金属元素通论和铬、锰、稀土元素 ·····	430
Chapter 13 A General Survey of Metal with Chromium, Manganese and Rare Earth Element ·····	430
第 14 章 碳及有机化合物 ·····	475
Chapter 14 Carbon and Organic Compounds ·····	475
第 15 章 聚合物 ·····	509
Chapter 15 Polymers ·····	509
第 16 章 环境与化学 ·····	537
Chapter 16 Environment and Chemistry ·····	537
第 17 章 材料与化学 ·····	559
Chapter 17 Material and Chemistry ·····	559
第 18 章 信息与化学 ·····	583

Chapter 18	Information and Chemistry	583
第 19 章	能源与化学	602
Chapter 19	Energy and Chemistry	602
第 20 章	生命与化学	623
Chapter 20	Life and Chemistry	623
第 21 章	核化学	654
Chapter 21	Nuclear Chemistry	654

目 录

第一部分 化学原理

第 1 章 原子结构和元素周期系	3
1.1 原子结构理论的发展概况	4
1.1.1 原子的含核模型	4
1.1.2 原子的玻尔模型	
1.2 原子的量子力学模型	8
1.2.1 微观粒子的波粒二象性	9
1.2.2 核外电子运动状态的量子力学描述	10
1.2.3 原子轨道和电子云的图像	18
1.3 原子的电子结构与元素周期系	22
1.3.1 多电子原子的能级	22
1.3.2 核外电子排布的规则	25
1.3.3 原子的电子结构和元素周期系	26
1.4 原子结构与元素性质的关系	32
1.4.1 原子参数	32
1.4.2 元素的金属性和非金属性	42
1.4.3 氧化值	42
科学家卢瑟福	44
专家撰文 恒星的化学成分与元素的起源	45
复习思考题	47
习题	48
参考书目	50
第 2 章 分子结构和分子间力	51
2.1 价键理论	53
2.1.1 共价键的本质	53
2.1.2 共价键的特征	54
2.1.3 共价键的类型	55

2.1.4 键参数	56
2.2 杂化轨道理论	59
2.2.1 杂化轨道概念及其理论要点	59
2.2.2 s 和 p 原子轨道杂化	60
2.2.3 等性杂化和不等性杂化轨道	62
2.3 分子轨道理论	64
2.3.1 分子轨道的形成及其基本要点	64
2.3.2 分子轨道的能级顺序	66
2.3.3 分子轨道理论的应用	67
2.4 分子间力	73
2.4.1 分子的极性和偶极矩	73
2.4.2 分子的变形性和极化率	75
2.4.3 分子间力	77
2.4.4 氢键	79
2.4.5 超分子化学	81
科学家路易斯	82
复习思考题	83
习题	84
参考书目	85
第3章 固体结构和固体的性能	86
3.1 晶体的结构和类型	87
3.1.1 晶格与晶胞	87
3.1.2 晶体的类型	89
3.2 离子晶体	90
3.2.1 几种典型的离子晶体	91
3.2.2 离子半径和配位比	92
3.2.3 晶格能	95
3.2.4 离子的极化和变形	96
3.3 原子晶体和分子晶体	98
3.3.1 原子晶体	98
3.3.2 分子晶体	99
3.4 金属晶体	100
3.4.1 金属晶体的改性共价键理论	100
3.4.2 金属晶体的紧密堆积结构	100
3.5 混合型晶体	103

3.6 晶体缺陷和非化学计量化合物	105
3.6.1 点缺陷	105
3.6.2 线缺陷	106
3.6.3 面缺陷	107
3.6.4 非化学计量化合物	108
3.7 非晶体的结构	111
3.7.1 玻璃的结构理论	111
3.7.2 新型非晶体	112
3.8 固体的结构与性能	113
3.8.1 固体的电性	113
3.8.2 固体的磁性	117
3.8.3 固体的光学性质	118
科学家布拉格父子	121
复习思考题	122
习题	123
参考书目	124
第4章 配合物结构和新型配合物	125
4.1 配合物的基本概念	126
4.1.1 配合物的组成	126
4.1.2 配合物的命名	129
4.1.3 螯合物	129
4.1.4 配合物的几何异构现象	130
4.2 配合物结构的价键理论	132
4.2.1 杂化轨道和空间构型	132
4.2.2 外轨型配合物和内轨型配合物	135
4.3 配合物结构的晶体场理论	137
4.3.1 晶体场理论的基本要点和 d 轨道的分裂	137
4.3.2 影响分裂能大小的因素	140
4.3.3 晶体场理论的应用	141
4.4 配合物结构的分子轨道理论	146
4.4.1 形成 σ 键配合物的分子轨道	147
4.4.2 形成 π 键配合物的分子轨道	148
4.5 新型配合物	149
科学家维尔纳	154
专家撰文 星际气体与地球外生命的探索	155

复习思考题	157
习题	158
参考书目	159
第 5 章 物质的聚集状态	160
5.1 气体	161
5.1.1 理想气体	162
5.1.2 气体分子运动论	168
5.1.3 实际气体	170
5.2 液体和溶液	176
5.2.1 液体	176
5.2.2 溶液	179
5.2.3 稀溶液的依数性	181
5.3 纯物质系统的相平衡和相图	186
5.3.1 纯物质系统的相平衡	186
5.3.2 纯物质系统的相图	187
5.4 等离子体	190
5.4.1 物质存在的第四种聚集状态	190
5.4.2 等离子体的主要性质及产生方法	191
5.4.3 等离子体的研究和应用	192
科学家范特霍夫	194
复习思考题	195
习题	195
参考书目	196
第 6 章 热力学第一定律和热化学	197
6.1 化学反应中的能量关系	198
6.1.1 系统和环境	198
6.1.2 系统的状态	200
6.1.3 状态函数	201
6.1.4 功和热	202
6.1.5 过程	203
6.2 热力学第一定律	204
6.2.1 热力学能	205
6.2.2 能量的单位	205
6.2.3 热力学第一定律的数学表达式	206
6.3 一般化学反应的过程特征	207

6.3.1 恒容过程	207
6.3.2 恒压过程	207
6.4 化学反应热效应	209
6.4.1 反应进度	210
6.4.2 热化学标准状态	211
6.4.3 盖斯定律	212
6.4.4 热化学方程式	213
6.5 生成焓和燃烧焓	214
6.5.1 标准摩尔生成焓	214
6.5.2 标准摩尔燃烧焓	216
6.6 热容和相变焓	218
6.6.1 热容	219
6.6.2 相变焓	220
6.7 化学反应热的计算	220
科学家焦耳	224
复习思考题	225
习题	225
参考书目	227
第7章 热力学第二、第三定律和化学平衡	228
7.1 与化学反应方向有关的问题	229
7.1.1 化学反应的方向与化学反应热	229
7.1.2 化学反应方向与系统的混乱度	230
7.1.3 熵	231
7.2 热力学第二定律	231
7.2.1 热力学第二定律	231
7.2.2 理想热机与卡诺定理	232
7.2.3 克劳修斯不等式	235
7.3 热力学第三定律	237
7.4 吉氏函数和化学反应的方向	239
7.4.1 摩尔反应吉氏函数	239
7.4.2 标准摩尔反应吉氏函数	240
7.4.3 标准摩尔生成吉氏函数	240
7.5 化学反应的限度——化学平衡	241
7.5.1 化学平衡	241
7.5.2 化学平衡常数	242

7.5.3	同时平衡规则	246
7.5.4	化学平衡的计算	247
7.5.5	化学反应等温方程式	248
7.6	化学平衡的移动	249
7.6.1	浓度对化学平衡的影响	249
7.6.2	压力对化学平衡的影响	249
7.6.3	温度对化学平衡的影响	251
7.6.4	平衡移动的总规律	252
科学家吉布斯		252
复习思考题		253
习题		254
参考书目		256
第8章 化学反应速率和反应机理		257
8.1	化学反应速率	258
8.2	化学反应速率方程	261
8.2.1	化学反应速率方程的基本形式	261
8.2.2	反应速率常数	261
8.2.3	反应级数	262
8.3	浓度对反应速率的影响	264
8.4	温度对反应速率的影响	267
8.5	催化剂对反应速率的影响	271
8.6	影响多相化学反应速率的因素	273
8.7	反应速率理论	274
8.7.1	简单碰撞理论	274
8.7.2	过渡状态理论	276
8.7.3	反应速率与活化能的关系	278
8.8	化学反应的机理	279
8.8.1	质量作用定律和基元反应	279
8.8.2	链反应	282
科学家李远哲		284
专家撰文 高性能火箭推进剂		286
复习思考题		288
习题		289
参考书目		292
第9章 酸碱和离子平衡		293