



普通高等教育“十二五”规划教材

普通高等院校化学化工类系列教材

周旭光 主编

普通化学

General Chemistry

清华大学出版社

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/周旭光主编. —北京:清华大学出版社, 2011.8

(普通高等院校化学化工类系列教材)

ISBN 978-7-302-25426-3

I. ①普… II. ①周… III. ①普通化学—高等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 077178 号

责任编辑:冯 昕

责任校对:王淑云

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

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

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京国马印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:15.5 彩 插:1 字 数:375 千字

版 次:2011 年 8 月第 1 版

印 次:2011 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1~4000

定 价:29.00 元

产品编号:038889-01

 前言

随着教学改革的不深入和知识更新速度的加快,目前普遍存在的问题是普通化学课程的教学时数不断地减少,而近些年编写的教材厚度不断增加,教材涉及的内容不断增多,忽略了学生所处的年级和专业,忽略了大一学生自学能力的欠佳,给教师和学生之间的教与学造成了很大的困难。为了解决教学时数与教材内容不相匹配这一矛盾,我们编写了这本《普通化学》。

本书将教材的知识体系进行了较大的调整,打破了以往教材的编写顺序,既体现了编者的一贯思想,又纳入了某些新的创意。

全书共有7章,可分为化学基础知识、化学原理、物质结构和知识扩展4部分。

第1章化学基础知识,在高中与大学的化学知识衔接上以及在本教材中起着承上启下、纽带桥梁的作用,这一部分可根据学时和专业选讲。化学原理部分按照化学反应进行的过程和表现出来的现象(能量变化)编写。首先讨论反应过程中的能量变化,之后讨论反应进行的方向和速率(第2章),最后达到平衡。化学原理部分的重点是化学平衡(第3章),这一章在化学平衡概述的基础上,依次讨论酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位解离平衡。物质结构部分按照原子结构与周期系,化学键与分子间力和晶体结构的顺序编写。知识扩展部分包括元素化学与无机材料、高分子化合物与材料以及化学热点知识介绍。其中第5章元素化学与无机材料和第6章高分子化合物与材料,可根据专业的不同选讲;化学热点知识是供学生选读的内容,有利于学生扩大知识面、拓宽思路。书后附录列有历届诺贝尔获奖者及其成就。

本书各章安排了适量的思考题和习题,帮助学生理解掌握基本概念、基本原理、基本知识和基本内容。有些章节还安排了一些知识面略宽、难度略大、综合性略强的题目,以便引导学生自学和因材施教。

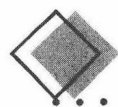
本书由天津工业大学周旭光策划、主编,王翔、王凤勤、许金霞和宋立民等参编,并由周旭光统稿、定稿完成。

本书在编写过程中参考了已出版的高等学校的教材和有关著作,从中借鉴了许多有益的内容,在此向有关的作者和出版社表示感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中疏漏之处在所难免,恳请使用本书的教师和学生提出宝贵意见。

编者

2011年1月



目 录

绪论	1
一、化学的发展	1
二、化学的学科分类	2
三、化学在国民经济和人类社会发展中的重要作用	2
四、化学的学习	4
第 1 章 化学基础知识	6
1.1 一些基本概念	6
1.1.1 化学热力学中的常用术语和概念	6
1.1.2 反应进度	8
1.1.3 酸碱概念	10
1.2 物质的化学组成	12
1.2.1 配位化合物	12
1.2.2 非整比化合物	17
1.2.3 团簇	17
1.2.4 金属有机化合物	18
1.2.5 高分子化合物	18
1.2.6 自由基和生物大分子	19
1.3 稀溶液的依数性	20
1.3.1 溶液的蒸气压下降	21
1.3.2 溶液的沸点升高和凝固点降低	22
1.3.3 溶液的渗透压	24
1.4 原电池和电极电势	25
1.4.1 原电池	26
1.4.2 电极电势	27
1.5 表面现象和胶体化学简介	31
1.5.1 表面现象和表面活性剂	31
1.5.2 胶体化学简介	33
思考题	37
习题	38

第2章 化学反应的能量变化、方向和速率	40
2.1 化学反应的能量变化	40
2.1.1 热力学能和热力学第一定律	40
2.1.2 化学反应的反应热	41
2.1.3 化学反应热的理论计算	42
2.2 化学反应的方向	45
2.2.1 自发过程及其特点	45
2.2.2 自发过程的判据	45
2.2.3 熵和吉布斯函数	47
2.3 化学反应速率	51
2.3.1 化学反应速率的概念和表示方法	51
2.3.2 碰撞理论、过渡态理论与活化能	53
2.3.3 影响化学反应速率的因素	55
思考题	60
习题	60
第3章 化学平衡	63
3.1 化学平衡概述	63
3.1.1 化学平衡的特征和平衡常数的表示方法	63
3.1.2 多重平衡原理	65
3.1.3 平衡常数 $K^\ominus$ 与标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	65
3.1.4 影响化学平衡移动的因素	66
3.2 酸碱解离平衡	68
3.2.1 水的解离平衡和溶液的酸碱性	68
3.2.2 弱酸、弱碱的解离平衡和溶液 pH 值的计算	69
3.2.3 解离度和解离常数的关系	71
3.2.4 同离子效应和盐效应	72
3.2.5 缓冲溶液	73
3.3 沉淀溶解平衡	76
3.3.1 难溶电解质的溶度积和溶解度	76
3.3.2 沉淀的生成和溶解	79
3.3.3 分步沉淀和沉淀的转化	81
3.4 氧化还原平衡	83
3.4.1 电池电动势与氧化还原反应方向的关系	84
3.4.2 平衡常数与标准电池电动势的关系	88
3.4.3 元素电势图及其应用	89
3.5 配位解离平衡	92
3.5.1 配位解离平衡与平衡常数	92

3.5.2 配位解离平衡的移动	93
3.5.3 配位解离平衡的应用	96
思考题	98
习题	99
第4章 物质结构基础	102
4.1 原子结构与周期系	102
4.1.1 氢原子结构	102
4.1.2 多电子原子结构	109
4.1.3 元素性质的周期性	116
4.2 化学键与分子间力	120
4.2.1 离子键	120
4.2.2 共价键	123
4.2.3 金属键	134
4.2.4 分子间作用力	136
4.3 晶体结构	140
4.3.1 晶体及其内部结构	140
4.3.2 晶体类型	142
4.3.3 液晶	146
思考题	147
习题	148
第5章 元素化学与无机材料	151
5.1 单质的物理性质和化学性质	151
5.1.1 单质的物理性质	151
5.1.2 单质的化学性质	155
5.2 无机化合物的物理性质和化学性质	158
5.2.1 无机化合物的物理性质	158
5.2.2 无机化合物的化学性质	159
5.3 无机材料	163
5.3.1 金属和合金材料	164
5.3.2 无机非金属材料	165
5.3.3 复合材料	168
思考题	169
习题	169
第6章 高分子化合物与材料	170
6.1 高分子化合物概述	170
6.1.1 高分子化合物的基本概念和特点	170

6.1.2	高分子化合物的分类和命名	171
6.2	高分子化合物的基本结构和性能	173
6.2.1	高分子化合物的基本结构	173
6.2.2	高分子化合物的聚集态	174
6.2.3	线型非晶态高分子化合物的物理形态	175
6.2.4	高分子化合物的基本性能	176
6.3	高分子化合物的合成	179
6.3.1	加聚反应	179
6.3.2	缩聚反应	180
6.4	重要的高分子材料	181
6.4.1	塑料	181
6.4.2	橡胶	183
6.4.3	纤维	185
6.5	高分子材料的老化与保护	186
	思考题	187
	习题	188
第7章	化学热点知识简介	190
7.1	纳米技术简介	190
7.1.1	纳米技术的由来和发展	190
7.1.2	纳米技术的学科领域	191
7.1.3	纳米技术的产品领域	193
7.2	绿色化学	194
7.2.1	绿色化学的产生及其背景	194
7.2.2	绿色化学的概念	194
7.2.3	绿色化学的应用原则	194
7.2.4	绿色化学的发展前景	195
7.2.5	低碳生活	196
7.3	生命现象与化学	197
7.3.1	糖类	197
7.3.2	蛋白质、氨基酸、肽键	199
7.3.3	酶	201
7.3.4	核酸	203
7.3.5	基因、遗传信息	205
7.4	人体中的化学元素	206
7.4.1	元素在人体健康中的重要作用	206
7.4.2	人体中的常量元素	207
7.4.3	人体中必需的微量元素	208
7.4.4	人体中的有害元素	210

7.4.5 结论	211
思考题	212
附录 A 常用国际单位制	213
附录 B 一些基本的物理化学常数	214
附录 C 标准热力学数据(298.15 K, 100 kPa)	215
附录 D 常用弱酸和弱碱的解离常数	218
附录 E 常见难溶电解质的溶度积	220
附录 F 某些配离子的稳定常数	222
附录 G 常用标准电极电势(298.15 K)	224
附录 H 诺贝尔化学奖	227
参考文献	233

绪 论

一、化学的发展

世界上的物质纷纭复杂,并且处在不断的运动和发展变化过程中,而化学是一门在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律的科学。化学是自然科学中最为实用的一门学科,它与数学、物理学等学科共同成为当代自然科学迅猛发展的基础。化学的核心知识已经应用于自然科学的方方面面,与其他学科相辅相成,构成了创造自然、改造自然的强大力量。从古至今,伴随着人类社会的进步,化学历史的发展经历了下面 5 个时期。

(1) 远古的工艺化学时期。这时人类的制陶、冶金、酿酒、染色等工艺,主要是在实践经验的直接启发下经过多少万年摸索而来的,化学知识还没有形成。这是化学的萌芽时期。

(2) 炼丹术和医药化学时期。从公元前 1500 年到公元 1650 年,炼丹术士和炼金术士们,在皇宫、教堂、自己家里和深山老林的烟熏火燎中,为求得长生不老的仙丹,为求得荣华富贵的黄金,开始了最早的化学实验。记载、总结炼丹术的书籍,在中国、阿拉伯、埃及、希腊都有不少。这一时期积累了许多物质间的化学变化知识,为化学的进一步发展准备了丰富的素材。这是化学史上令我们惊叹的雄浑的一幕。后来,炼丹术、炼金术几经盛衰,使人们更多地看到了它荒唐的一面。化学方法转而在医药和冶金方面得到了正当发挥。在欧洲文艺复兴时期,出版了一些有关化学的书籍,第一次有了“化学”这个名词。英语的 chemistry 起源于 alchemy,即炼金术。chemist 至今还保留着两个相关的含义:化学家和药剂师。这些可以说是化学脱胎于炼金术和制药业的文化遗迹了。

(3) 燃素化学时期。从 1650 年到 1775 年,随着冶金工业和实验室经验的积累,人们总结感性知识,认为可燃物能够燃烧是因为它含有燃素,燃烧的过程是可燃物中燃素放出的过程,可燃物放出燃素后成为灰烬。

(4) 定量化学时期,即近代化学时期。1775 年前后,拉瓦锡(Lavoisier)用定量化学实验阐述了燃烧的氧化学说,开创了定量化学时期。这一时期建立了不少化学基本定律,提出了原子学说,发现了元素周期律,发展了有机结构理论。所有这一切都为现代化学的发展奠定了坚实的基础。

(5) 科学相互渗透时期,即现代化学时期。20 世纪初,量子论的发展使化学和物理学有了共同的语言,解决了化学中许多悬而未决的问题;另一方面,化学又向生物学和地质学等学科渗透,使蛋白质、酶的结构问题得到逐步的解决。

二、化学的学科分类

化学在发展过程中,根据所研究的分子类别和研究手段、目的、任务的不同,派生出不同层次的许多分支。在 20 世纪 20 年代以前,化学传统地分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学 4 个分支。20 年代以后,由于世界经济的高速发展、化学键的电子理论和量子力学的诞生、电子技术和计算机技术的兴起,化学研究在理论上和实验技术上都获得了新的手段,导致这门学科从 30 年代以来飞跃发展,又逐渐形成了高分子化学、核化学、生物化学等 3 个分支。因此现代化学内容实际包括了七大分支学科。

根据当今化学学科的发展以及它与天文学、物理学、数学、生物学、医学、地质学等学科相互渗透的情况,化学可作如下分类:

(1) 无机化学,研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学。它分为元素化学、配位化学、同位素化学、无机固体化学、无机合成化学、无机分离化学、物理无机化学、生物无机化学等。

(2) 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。它分为元素有机化学(包括金属有机化学等)、天然产物有机化学、有机固体化学、有机合成化学、有机光化学、物理有机化学(包括理论有机化学、立体化学等)、生物有机化学等。

(3) 分析化学,研究获取物质化学组成和结构信息的分析方法及相关理论的科学。它分为化学分析(包括定性分析、定量分析等)、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、热谱分析、色谱分析、光度分析、放射分析、状态分析与物相分析、分析化学计量学等。

(4) 物理化学,研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的科学。它分为化学热力学、化学动力学(包括分子反应动力学等)、结构化学(包括表面化学、结构分析等)、量子化学、胶体化学与界面化学、催化化学、热化学、光化学(包括超分子光化学、光电化学、激光化学、感光化学等)、电化学、磁化学、高能化学(包括辐射化学、等离子体化学)、计算化学等。

(5) 高分子化学,研究高分子化合物的合成、化学反应、物理化学、物理加工成型、应用等方面的一门新兴的综合性学科。它分为无机高分子化学、天然高分子化学、功能高分子化学(包括液晶高分子化学)、高分子合成化学、高分子物理化学、高分子光化学等。

(6) 核化学,用化学方法或化学与物理相结合的方法研究原子核(稳定性和放射性)的反应、性质、结构、分离、鉴定等的一门学科。它分为放射化学、核反应化学、裂变化学、聚变化学、重离子核化学、核转变化学、环境放射化学等。

(7) 生物化学,是一门交叉学科,主要应用化学的理论和方法来研究生命现象,在分子水平上阐明生命现象的化学本质,即研究生物体的化学组成及化学变化的规律。它分为一般生物化学、酶化学、微生物化学、植物化学、免疫化学、发酵和生物工程、食品化学等。

其他与化学有关的边缘学科还有:地球化学、海洋化学、大气化学、环境化学、宇宙化学、星际化学等。

三、化学在国民经济和人类社会发展中的重要作用

随着近代工业化的进展,人口的不断增长、能源供应的紧张和环境污染的日益严重已经

构成当代社会的三大主要挑战。也就是说,我们必须为增长的人口提供更多的粮食和衣着;必须为日益增长的能源需求开辟新的途径;必须为环境污染进行治理和为人类的身体健康提供大量的医药和保健品;还要为提高人类的生活水准提供新材料等。这一切都离不开化学产业,充分说明了化学在国民经济中的重要地位。

1. 在农业方面

提高农业生产效率和水平,这在当前国际上已是改善人类食物营养方面普遍关心的问题。农业生产需要化学产业从天然资源中制取大量的高效低毒化肥,以及增加缓效、高浓和复合化肥的比重,以促进农业大幅度的增产,还需要大量高效低毒的农药、杀虫剂、除草剂,可减少劳力,增加农业收入,特别是生产与环境有关的生物化肥和生物农药,以利于人们的身体健康。提高植物光合作用的效率、充分利用太阳能,则可为人类提供更多的粮食和农林产品。关于植物根瘤细菌固氮作用机制的研究对改变农业面貌将起到不可估量的作用。总之,化学在“增产粮食”这个主题上发挥了重要作用。

2. 在材料方面

人们历来用来防寒取暖的天然纤维早已不敷应用,合成纤维目前虽已占据主导地位,但还要进一步发展吸水性高、透气性好的化纤,以满足人们更高的生活需要。塑料和合成橡胶的发展,打破了传统的棉花纺制衣着、砖瓦砂石建房子、木材做家具,以及玻璃、水泥、钢铁等的应用范围。目前,三大合成高分子材料的年产量占据了主导地位。据早在 1973 年的统计,全世界金属材料只有 1660 万 m^3 ,而高分子材料却发展到 2000 万 m^3 ;到 20 世纪 80 年代,高分子材料年产量已超过 1 亿吨。此外,化学产业还为宇航技术、信息产业、能源工业、汽车工业、轻纺工业、生物技术等提供了大量的必要材料,已成为这些行业的重要支柱。化学不仅在一般材料的生产和应用中已经发挥了巨大的作用,而且在研制具有特殊性能的新型材料中,还将继续发挥其独特的优势。例如既能耐高温且硬度和强度又好的特种陶瓷将被用于核能、空间技术、内燃机等领域;高效率的高分子分离膜材料可用于分离、提纯气体、液体以及海水淡化等。再如光纤材料、超导材料等都属于亟须进一步研制的新材料。总体来说,化学在适应科技迅猛发展需要的诸如具有耐腐蚀、耐辐射、耐磨损、耐高温、高强度的结构材料以及半导体、超导体、光导纤维、磁性材料、离子交换树脂和交换膜等高性能材料的研究方面都有着重要的应用。

3. 在环保方面

在世界人口日益增长、生产不断发展、人类生活持续提高的过程中,保护环境已成为当前和未来一项全球性的重大课题。保护和改善生产与生态环境、防治污染和其他公害也是我国一项既定的重要国策。主要的环境问题包括土地沙漠化、森林锐减、水资源危机、物种灭绝、酸雨污染、“温室效应”加剧、臭氧层遭到破坏、土壤流失、有毒化学品污染及垃圾成灾等。化学产业在环保方面的作用更为突出,它既是污染的祸源,也是治理环境污染的必要途径。可以说地球上水系的污染、大气的污染、农副产品的污染等都与化学产业有关,这正是由于化学产业在 20 世纪的大发展,人们在利益的驱动下,忽视了化学流程废物的排放和对某些化学品使用不当所引起的负面作用所致。比如汽车尾气排放的氮氧化物和碳氢化合

物,在日光作用下可转化出多种自由基,参与各种化学和光化学过程;氟利昂本是制冷设备用的重要材料,可是它被紫外光分解产生氯原子之后,竟会令南极的大气平流层产生巨大的“臭氧洞”,导致紫外线的危害;还有 CO_2 排放量的增加等,这些都会危害人类的健康,目前已达到非治理不可的严峻地步。因此,环境化学与绿色化学便随之产生。然而近年来,环境化学虽然在污染物的种类及来源、污染物在自然环境中的化学变化过程产生的化学生态效应及污染物控制和防治等环境监测分析方面发挥了重要的作用,但是要从源头上完全解决环境污染问题,必须寻求绿色化学的新途径。绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、洁净化学,即用化学技术和方法把使用和生产对人类健康和安全及生态环境有害的原材料、产物及副产物减少到最低。从绿色化学的目标来看,有两个方面必须重视:一是开发以“原子经济性”为基本原则的新化学反应过程;另一个是改进现有的化学工业,减少和消除污染。

4. 在能源方面

我国的经济发展和能源消费的增长密切相关的。常规能源主要是统称为化石燃料的煤、石油、天然气等。但化石燃料是不可再生的能源,储备也是有限的;大量开采和燃烧,不仅会污染环境,还会毁坏土地、损害生物、影响气候甚至造成灾害。因此,为了更好地解决能源问题,人们曾倾注了巨大的热情和努力,设法提高常规能源使用效率,同时寻找新能源。新能源的各种形式都是直接或者间接地来自于太阳或地球内部深处所产生的热能,包括太阳能、风能、生物质能、地热能、水能和海洋能以及由可再生能源衍生出来的生物燃料和氢所产生的能量。也可以说,新能源包括各种可再生能源和核能。相对于传统能源,新能源普遍具有污染少、储量大的特点,对于解决当今世界严重的环境污染问题和资源(特别是化石能源)枯竭问题具有重要意义;同时,由于很多新能源分布均匀,对于解决由能源引发的战争问题也有着重要意义。

5. 在生命科学方面

生命的本质和如何有效地加以保护是人类当前很关心的一个问题。由于一切生命过程说到底是靠化学反应来完成的,因此,恰当地运用化学正是调节生命活动和提高人体素质的重要手段。科学发展到今天,已从分子水平研究生物的遗传与变异问题。说到健康,这是人类最根本的愿望和幸福所在。人类平均寿命的不断上升,最主要的是依赖于营养与药物,而这两方面都离不开化学。还有与人体生理过程有关的化学,例如常见的 10 多种元素和一些微量元素对人体生理的作用,以及药物的研究等都是国际上普遍关心的问题。青霉素、链霉素、金霉素、氯霉素、头孢菌素等类型抗生素的发明,为人类的健康作出了巨大贡献。据不完全统计,20 世纪化学家通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的临床有效的化学药物超过 2 万种,常用的就有 1000 余种,而且这个数目还在快速增加。

综上所述,化学与人类衣、食、住、行、环境、资源和能源等都有密切的关系,化学是一门社会迫切需要的实用科学,同时化学对国民经济又具有支撑作用。

四、化学的学习

通过以上对化学科学发展概况、化学学科的分类和化学在国民经济建设以及改善人类生活方面显著重要性的阐述,读者可以感受到学习化学的重要性。不仅化学科学本身亟待

发展,作为“中心科学”,在它的广泛应用方面也需要更多的人为之作出巨大贡献。为了学好本门课程,在以下方面付出努力并得到提高是很有必要的。

1. 专心听讲,积极思维,记好笔记

听课是大学生获取知识的主要途径之一。因此,一定要充分利用好课堂的教学环节,调动自己的各种感官,做到边听、边看、边记、边想。耳朵要全神贯注地听教师所讲的每一个概念、定律和学说都是怎样提出来的,主要内容是什么,结论如何,以及适用条件等;眼睛要集中精力地看教师在讲解过程中伴随播放的电子课件;脑子要想,尽量跟上教师的讲课思路,并与教师通过语言作为介质的思维活动产生“共鸣”,加深理解;与此同时,手要记好课堂笔记,便于课后的复习和理解。通过上述过程,训练自己听课的注意力、敏锐的观察力、灵活的思维能力和熟练的书写能力,为日后自学和工作打下良好的基础。

2. 认真复习,注意联系,善于总结

课后,按照所记的笔记对课堂教学所讲的内容进行认真的复习。在复习中充分运用新旧知识的联系,循序渐进、由浅入深、理解掌握新学的知识。

学习一个概念,首先要弄清这一概念的含义,同时还要注意与相关概念的联系。例如,“分子的磁性”这个概念,就要弄清楚什么是分子的磁性,分子为什么有顺磁性和反磁性之分,磁性的大小由什么决定。这些问题的关键在于分子中未成对电子数的多少。所以,要理解分子的磁性,必须先弄清楚未成对电子数的概念。

对于一些抽象的概念或理论,复习时要努力回想教师在课堂上播放的图像或模型,把抽象的概念具体化,帮助理解,同时注意发挥自己的想象能力和思维能力。

把性质相近或有密切联系的问题汇集在一起,用分析、归纳、对比的方法在矛盾中找到异同,从而达到更深刻的理解。例如,在学习化学反应的焓变、熵变和吉布斯函数变的计算时,通过复习归纳总结出三个公式中的一个共同点,即焓、熵和吉布斯函数的变化值都等于生成物与反应物的差值,只是焓变对应的是标准摩尔生成焓,熵变对应的是标准熵,而吉布斯函数变则对应的是标准摩尔生成吉布斯函数。通过比较,找到物理量的异同,便于记忆和掌握。

要使学到的知识得以巩固,复习和总结是重要的一环。通过纵向、横向的复习,使学到的知识形成网络式的结构,有利于对所学知识的进一步理解和掌握。

3. 重视实验,培养能力

化学是一门以实验为基础的自然科学,因此在全部课程的学习中一定要自始至终重视实验。实验前做好预习,弄清实验的目的、原理和操作步骤。实验过程中,除了通过亲手进行合乎规范的操作、缜密细致的观察、细心认真的实验,从中获得切实可靠的数据以外,还要积极思考,把实验中观察到的现象和课堂上学到的理论联系起来,培养理论联系实际、分析问题和解决问题的能力。实验结束后,认真地将实验结果加以整理,写好实验报告,培养科学的思维能力、表达能力和总结能力。

化学基础知识

1.1 一些基本概念

1.1.1 化学热力学中的常用术语和概念

热力学是研究各种形式的能量相互转化规律的科学。利用热力学的基本原理研究化学反应的科学称为化学热力学。为了便于后面章节对化学热力学有关问题的讨论,有必要对化学热力学中的常用术语和概念建立起正确的理解。

1. 系统、环境和过程

系统又称体系,是指人们将其作为研究对象的那部分物质或空间。系统以外、与系统密切相关的部分(或与系统相互影响可及的部分)称为环境。例如,研究溶液中的物质反应,溶液就是研究对象,是系统(体系);而盛溶液的容器和容器以外的物质和空间都是环境。系统和环境是根据研究问题的需要人为划分的,二者之间应有一个边界,这个边界可以是具体的,也可以是假想的。例如,研究 Zn 片与稀 H_2SO_4 的反应,如果反应的容器是密闭的,则系统与环境之间的边界就是具体的;如果反应容器不是密闭的,而是敞口的,则系统与环境之间的边界就是假想的,因为反应产生的 H_2 会逸出液面扩散到空气中。

系统和环境的总和在热力学上称为宇宙。根据系统与环境之间物质和能量的交换情况,可将系统分为三种类型:

- (1) 敞开系统,系统和环境之间既有能量交换,又有物质交换;
- (2) 封闭系统(也称密闭系统),系统和环境之间只有能量交换,没有物质交换;
- (3) 孤立系统(也称隔离系统),系统与环境之间既没有能量交换,也没有物质交换。

例如,在一个敞口的广口玻璃瓶中盛放热水,以热水为系统则是敞开系统,因为瓶内外通过瓶壁有热量的交换,通过瓶口有瓶中水的蒸发和瓶外空气的溶解;如果在这个广口瓶上盖一个瓶塞,瓶内外就没有物质交换了,但通过瓶壁有热量的交换,这就成为一个封闭系统;如果把广口玻璃瓶换成保温效果特别好的保温瓶,由于瓶内外既无物质交换,又无热量交换,便成为一个孤立系统。

孤立系统是一种科学的抽象,是一种近似,并不存在真正意义上的孤立系统。只是为了研究问题的方便,在适当的条件下近似地把一个系统看成是孤立系统。也就是说孤立系统的概念只能在有限的时间和有限的空间中近似地使用。

热力学研究的系统通常是封闭系统。

系统发生的一切变化称为热力学过程,简称过程。根据过程发生的条件不同,通常可将过程分为以下几类:

- (1) 等压过程,系统在整个变化过程中压力始终保持恒定的过程;
- (2) 等容过程,系统在整个变化过程中容积始终保持恒定的过程;
- (3) 等温过程,系统的终态温度等于始态温度的过程。与等压、等容过程不同,等温过程中温度可能发生变化,但只要终态温度恢复到始态的温度,就称为等温过程;
- (4) 绝热过程,系统和环境之间没有热量交换的过程;
- (5) 循环过程,系统经过一系列的变化又恢复到变化前情况的过程,这时系统的各种性质的变化都为零。

完成某一过程的具体步骤称为途径。

2. 系统的状态和状态函数

系统的状态是系统的物理性质和化学性质的综合表现。系统的状态可用温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)以及后面章节将要介绍的热力学能(U)、熵(S)等性质描述,我们把描述或规定系统状态的这些性质或宏观物理量称为状态函数。

应该指出,这里讨论的状态函数只能说明系统当时所处的状态,并不知道系统之前的状态。例如:100 kPa下,60℃的水只能说明这时系统(水)处于60℃,并不知道这60℃的水是由100℃的水冷却而来,还是由室温的水加热而来。

当系统的状态函数有定值时,系统就处于定态;反之,当系统处于定态时,状态函数就有确定值。例如,理想气体的状态就是 n 、 T 、 p 、 V 等宏观物理量的综合表现,当这些宏观物理量的数值一定时,理想气体系统的状态也就确定了。状态函数的主要特征是当系统的状态发生变化时,状态函数的变化值只取决于系统的始态和终态,而与变化所经历的具体途径无关。在循环过程中,系统经过变化后又回到始态,故状态函数的变化值为零。此外,状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数。

状态函数是一极其重要的概念,既是研究热力学问题的基础,又是进行热力学计算的依据。

3. 广度性质和强度性质

系统的广度性质是与物质的量有关的性质,这种性质具有加和性,如体积、物质的量、热力学能等。广度性质又称为容量性质。

系统的强度性质是与物质的量无关的性质,这种性质不具有加和性,如温度、压力、浓度等。

两个广度性质之比得到的新性质通常为强度性质,例如:

$$\frac{\text{物质的量}(n)}{\text{溶液的体积}(V)} = \text{物质的量浓度}(c)$$

物质的量和溶液的体积是系统的广度性质,而物质的量浓度则是系统的强度性质。

4. 热和功

除孤立系统外,系统与环境之间是有能量交换的,系统和环境之间的能量交换有多种形

式,其中的一种能量交换是通过温差来传递的。当两个温度不同的物体相互接触时,二者之间就会发生能量的交换。这种由于温差的存在而在系统与环境间交换或传递的能量就是热。在热力学中,用符号 Q 表示热量,并且规定系统吸热, Q 为正值($Q>0$),即热由环境传给系统;系统放热, Q 为负值($Q<0$),即热由系统传给环境。

除热以外,系统与环境以其他形式传递的能量都叫做功,用符号 W 来表示。并且规定系统对环境做功,功为负值,即 $W<0$;环境对系统做功,功为正值,即 $W>0$ 。热力学将功分为体积功和非体积功两大类。由系统体积变化反抗外力所做的功称为体积功(也称为膨胀功),其他功如表面功、电功等均称为非体积功(也称为有用功)。通常情况下,我们认为化学反应中系统只做体积功而忽略非体积功。

应该特别强调的是,热和功都是在系统和环境之间被传递的能量,它们只有在系统发生变化时才能表现出来。功和热都不是系统自身的性质,它们都不是状态函数,因此不能说“系统含有多少热或多少功”。 Q 和 W 的数值与系统发生变化时所经历的途径有关。由始态到终态经历的途径不同,功和热的交换也不同。

5. 标准状态

某些热力学函数的绝对值是无法确定的。能测定的是由于温度、压力和组成等其中某些物理量改变时所引起的变化差值。为了比较它们的相对大小,需要为物质的状态规定一个基线。这个基线就是标准状态或简称标准态,并在原来符号的右上角加角标“ $\ominus$ ”以示区别。按照 GB 3102.8—1993 中的规定,标准状态时的压力为标准压力 $p^\ominus=100\text{ kPa}$,由此规定:

(1) 纯理想气体的标准态是该气体处于标准压力 $p^\ominus$ 下的状态。混合理想气体中任一组分标准态是指该气体组分的分压力为 $p^\ominus$ 的状态;

(2) 纯液体(或纯固体)物质的标准态就是标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体(或纯固体)的状态;

(3) 对于溶液中各组分的标准态,规定为各组分浓度均为 $c^\ominus=1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的理想溶液的状态。

应当注意的是,在规定标准态时只规定了压力为 $p^\ominus$ (100 kPa),而没有规定温度,也就是说温度可以是任意的,但国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐选择的参考温度是 298.15 K。所以通常我们从手册或专著查到的有关热力学数据大都是 298.15 K 时的数据。

1.1.2 反应进度

反应进度是衡量化学反应进行程度的一个物理量,最早由比利时化学家唐德(T. de Donder)提出,后经 IUPAC 推荐使用。

对任一化学反应:



可用通式表示为:

$$0 = gG + dD - aA - cC \quad (1-1)$$

即

$$\sum \nu_B B_i = 0 \quad (1-2)$$

式中, B_i 为参加反应的各种物质, ν_B 为物质 B 前面的系数, 称为物质 B 的化学计量数。由式 (1-2) 可知, 产物的化学计量数是正值, 即 $\nu_D = d$, $\nu_G = g$; 反应物的化学计量数是负值, 即 $\nu_A = -a$, $\nu_C = -c$ 。化学计量数 ν_B 没有单位。

当 B 的物质的量从反应进度为 0 时的 $n_B(0)$ 变为反应进度为 ξ 时的 $n_B(\xi)$ 时, 则反应进度的定义为:

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (1-3)$$

显然, 反应进度 ξ 的 SI 单位是 mol。 ξ 的数值可以是正整数、正分数, 也可以是零。

$\xi = 0$ mol, 表示反应开始时刻的反应进度。

$\xi = 1$ mol, 则表示从 $\xi = 0$ mol 时算起, 已经有 ν_A mol 的 A 物质和 ν_C mol 的 C 物质完全反应, 生成 ν_G mol 的 G 物质和 ν_D mol 的 D 物质。

同一化学反应中, 同一时刻任一物质的 ξ 数值都相同, 所以反应进度 ξ 的值与选用何种物质的量的变化进行计算没有关系。

例如, 某合成氨反应, 始终态各物质的物质的量如下:

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
始态 n/mol	3	8	0
终态 n/mol	1	2	4

该反应过程若用 N_2 的变化表示反应进度, 将有关数据代入式 (1-3), 可得:

$$\xi(\text{N}_2) = \frac{1-3}{-1} = 2 \text{ (mol)}$$

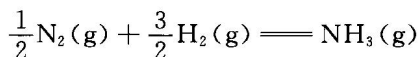
若选用 H_2 来表示:

$$\xi(\text{H}_2) = \frac{2-8}{-3} = 2 \text{ (mol)}$$

若选用 NH_3 来表示:

$$\xi(\text{NH}_3) = \frac{4-0}{2} = 2 \text{ (mol)}$$

但应注意, 同一化学反应如果反应方程式的写法不同, 对应的化学计量数不同, ν_B 数值就不同, 进行 1 mol 反应对应的各物质的量的变化不同, 导致 ξ 数值不同。如把上述的反应写成



反应的始终态不变, 则选用 N_2 的变化表示反应进度:

$$\xi(\text{N}_2) = \frac{1-3}{-\frac{1}{2}} = 4 \text{ (mol)}$$

若选用 H_2 来表示:

$$\xi(\text{H}_2) = \frac{2-8}{-\frac{3}{2}} = 4 \text{ (mol)}$$

若选用 NH_3 来表示:

$$\xi(\text{NH}_3) = \frac{4-0}{1} = 4 \text{ (mol)}$$