

高等学校教材

• 化学概论

李阳光 王永慧 陈亚光 彭军 编



高等教育出版社

高等学校教材

化学概论

李阳光 王永慧 陈亚光 彭军 编



高等教育出版社·北京

内容提要

本书是本科生学习化学的入门教材。全书共分10章,涵盖化学基础知识、化学热力学、化学动力学,以及结构化学的初步知识等内容。

本书适于作为综合性大学和高等师范院校化学类及近化学类专业的“普通化学”或“化学概论”课程的通用教材,亦可作为其他相关专业的参考书,同时也可供其他感兴趣的学生自学使用。

图书在版编目(CIP)数据

化学概论 / 李阳光等编. —北京:高等教育出版社,2017.7

ISBN 978-7-04-047885-3

I. ①化… II. ①李… III. ①化学—高等学校—教材
IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第130110号

Huaxue Gailun

策划编辑 曹 瑛 责任编辑 曹 瑛 封面设计 张 志 版式设计 范晓红
插图绘制 杜晓丹 责任校对 张 薇 责任印制 刘思涵

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 100120
印 刷 北京宏信印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 19.25
字 数 450千字
插 页 1
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2017年7月第1版
印 次 2017年7月第1次印刷
定 价 35.00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 47885-00

前言

“化学概论”(又称“普通化学”)是配合我国综合性大学及高等师范院校开展的理科大类平台课程教学改革而设置的一门课程。该课程主要面向高等学校大一上学期的化学类和近化学类专业(如化学、物理学、生命科学、环境科学及地理科学等)学生,是高等学校普遍开设的一门公共基础课,是化学类和近化学类专业学生的必修课。但由于“化学概论”课时相比原有的化学专业大一上学期“无机化学(上)”课时减少许多,并且其他专业对化学基础知识的学习需求参差不齐,而现有教材和教学内容安排尚不能很好地满足当前的实际教学需求。

为解决供需矛盾,编者着手编写本书。本书以东北师范大学无机化学教学团队的校内讲义为基础,经多年使用和反复锤炼,知识内容逐渐丰富准确,编排日趋合理,同时注意基础知识与现代化学进展相结合。本书结合课程设置要求介绍化学的基本概念、原理和方法,主要内容有气体和溶液的基本定律、化学热力学和化学反应方向、化学平衡、化学动力学和反应速率方程、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应和电化学、原子结构和元素周期律、分子结构和化学键理论,以及晶体结构。由于学时的限制,关于无机配位化学和元素化学的知识及有机化学的基础知识将在后续的专业基础课和骨干课中陆续设置并学习。

《化学概论》是化学学习的入门教材,本书希望在尽可能短的篇幅内力争使大一学生掌握化学的基本原理和规律,承上启下,做好中学化学与大学化学其他课程在知识内容上的衔接,并为其他后续课程的学习奠定基础。编者在教材编写中力求精练和实用,使内容不过于庞杂。希望学生们通过本课程的学习,能够运用所学化学原理独立思考并解决一些初步的化学问题,逐步掌握科学研究的思想和方法,从而逐渐培养自身的研究创新能力。

参加本书编写的人员有李阳光(绪论,第7章),陈维林(第1章),王永慧(第2章、第4章,附录),杨进(第3章),陈亚光(第5章、第6章),彭军(第8章、第9章),张志明(第10章)。全书由李阳光和王永慧进行定稿工作。

吉林大学宋天佑教授等人编写的《无机化学》(第三版),北京师范大学等校合编的《无机化学》(第四版),北京大学华彤文教授等人编写的《普通化学原理》(第四版)是编者在教学中经常使用的三部重要参考书。编者在本书编写过程中努力学习他们的宝贵经验,借本书出版之际衷心感谢这些前辈们的指教。

承蒙大连理工大学孟长功教授和上海交通大学马荔教授为本书审稿,两位审稿专家阅读全书并提出许多宝贵的修改意见。高等教育出版社曹瑛编辑从本书的策划、编写到出版自始至终给予高度重视和关心。在此全体编写人员对他们致以诚挚的谢意!此外,在本书

II 前言

编写过程中,东北师范大学化学学院的很多教师和学生都给予了无私的帮助,在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限,本书错误之处在所难免,恳请广大读者和同行不吝赐教,以期再版时得以改正。

李阳光

2017年3月31日

于东北师范大学化学学院

目录

第 0 章 绪论	1	2.2.3 热化学方程式	31
0.1 化学的定义和研究范围	1	2.2.4 盖斯定律	32
0.2 化学反应的基本特征	2	2.2.5 生成焓	33
0.3 化学的分支	2	2.2.6 燃烧焓	35
0.4 化学的学科特点	3	2.2.7 键焓	37
0.5 化学学科的发展趋势	4	2.3 化学反应的方向	39
0.6 化学概论的学习内容	5	2.3.1 可逆过程	39
第 1 章 气体和溶液	6	2.3.2 自发变化	41
1.1 气体	6	2.3.3 影响化学反应方向的因素	41
1.1.1 理想气体	6	2.3.4 熵	42
1.1.2 混合气体	7	2.3.5 吉布斯自由能	47
1.1.3 气体运动基本原理	10	思考题	51
1.1.4 实际气体	12	习题	52
1.2 溶液	12	第 3 章 化学平衡	55
1.2.1 浓度的表示方法	12	3.1 化学平衡状态	55
1.2.2 纯溶剂和溶液的饱和 蒸气压	14	3.1.1 可逆反应与化学平衡	55
1.2.3 难挥发性非电解质 稀溶液的依数性	15	3.1.2 经验平衡常数	56
1.2.4 电解质溶液的依数性	19	3.1.3 平衡转化率的计算	58
思考题	19	3.2 平衡常数	60
习题	20	3.2.1 标准平衡常数	60
第 2 章 化学热力学基础	22	3.2.2 标准平衡常数的应用	61
2.1 热力学第一定律	22	3.3 标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	63
2.1.1 热力学的一些常用术语	22	3.4 化学平衡的移动	63
2.1.2 热力学第一定律	25	3.4.1 浓度对化学平衡的影响	63
2.2 热化学	26	3.4.2 压强对化学平衡的影响	64
2.2.1 化学计量数与反应进度	26	3.4.3 温度对化学平衡的影响	65
2.2.2 化学反应的热效应	27	3.4.4 勒夏特列原理	66
		思考题	66

II 目录

习题	67	习题	111
第4章 酸碱解离平衡	69	第6章 氧化还原反应和	113
4.1 酸碱理论的发展	69	电化学基础	113
4.1.1 阿仑尼乌斯电离理论	70	6.1 氧化还原反应与原电池	113
4.1.2 酸碱质子理论	70	6.1.1 氧化数和氧化还原反应	113
4.1.3 酸碱电子理论	77	6.1.2 氧化还原反应方程式	
4.2 水的自耦解离平衡	78	的配平	114
4.2.1 水的离子积常数	78	6.1.3 原电池	116
4.2.2 溶液的 pH	79	6.1.4 原电池的电动势和	
4.2.3 酸碱指示剂	79	电极电势	118
4.3 弱酸和弱碱的解离平衡	81	6.2 电池反应的热力学	122
4.3.1 一元弱酸、弱碱的		6.2.1 原电池的电动势与	
解离平衡	81	电池反应的自由能	122
4.3.2 二元弱酸、弱碱的		6.2.2 电池反应的电动势与	
解离平衡	87	平衡常数	123
4.3.3 两性物质的解离平衡	91	6.2.3 能斯特方程	124
4.4 缓冲溶液	93	6.3 影响电极电势的因素	126
4.4.1 缓冲溶液的组成和应用	93	6.3.1 浓度和酸度对电极电势	
4.4.2 缓冲作用原理	94	的影响	126
4.4.3 缓冲溶液 pH 的计算	95	6.3.2 pH-电势图	128
4.4.4 缓冲溶液的选择与配制	97	6.3.3 沉淀的生成对电极电势	
思考题	98	的影响	129
习题	98	6.4 元素电势图	130
第5章 沉淀溶解平衡	101	6.5 化学电源与电解	132
5.1 溶度积常数	101	6.5.1 化学电源	132
5.1.1 溶度积常数	101	6.5.2 电解	135
5.1.2 溶解度和溶度积的关系	102	思考题	136
5.1.3 影响难溶强电解质		习题	136
溶解度的因素	104	第7章 化学反应速率	139
5.1.4 溶度积规则	105	7.1 反应速率与速率方程	139
5.2 沉淀的生成及其应用	105	7.1.1 平均速率和瞬时速率	140
5.2.1 沉淀的生成	105	7.1.2 速率方程	142
5.2.2 分步沉淀	106	7.2 反应机理	145
5.3 沉淀的溶解与转化	109	7.2.1 基元反应和非基元反应	145
5.3.1 沉淀的溶解	109	7.2.2 基元反应的质量作用定律	146
5.3.2 沉淀的转化	110	7.2.3 反应机理的探讨	146
思考题	111	7.3 反应物浓度与时间的关系	148

7.3.1 零级反应	148	8.5.2 元素周期表的构造	192
7.3.2 一级反应	149	8.5.3 元素基本性质的周期性	194
7.3.3 二级反应	151	思考题	198
7.4 化学反应速率与温度的关系	152	习题	198
7.4.1 阿仑尼乌斯公式与活化能	152	第9章 化学键与分子结构	200
7.4.2 碰撞理论	157	9.1 共价键理论	200
7.4.3 过渡态理论	159	9.1.1 路易斯电子对理论	200
7.5 催化剂与催化反应简介	160	9.1.2 价键理论	202
7.5.1 催化剂	161	9.1.3 杂化轨道理论	204
7.5.2 催化剂作用机理	162	9.1.4 价层电子对互斥理论	211
7.5.3 催化作用基本特征	163	9.1.5 分子轨道理论	216
思考题	164	9.2 金属键理论	222
习题	165	9.2.1 改性共价键理论	222
第8章 原子结构与元素周期律	168	9.2.2 能带理论	222
8.1 近代原子结构理论的确立	168	9.3 离子键理论	224
8.1.1 原子结构的梅子布丁模型	168	9.3.1 离子键的形成和性质	224
8.1.2 原子结构的有核原子模型	169	9.3.2 离子键的强度	225
8.1.3 玻尔原子结构模型	170	9.3.3 影响离子键强度和离子 晶体性质的因素	227
8.2 微观粒子的特殊性	173	9.4 分子间作用力	228
8.2.1 微观粒子的波粒二象性	173	9.4.1 分子的极性	228
8.2.2 微观粒子运动的统计规律	173	9.4.2 分子间作用力	230
8.2.3 不确定原理	174	9.4.3 氢键	231
8.3 核外电子运动状态的描述	175	思考题	233
8.3.1 薛定谔方程	175	习题	234
8.3.2 量子数的意义	176	第10章 晶体与晶体结构	236
8.3.3 波函数的空间图像	178	10.1 晶体与非晶体	236
8.3.4 概率密度的空间图像	179	10.1.1 晶体的特征	236
8.4 核外电子的排布	182	10.1.2 晶体结构的周期性	236
8.4.1 氢原子的能级	182	10.2 晶体的基本类型	239
8.4.2 多电子原子的能级	182	10.2.1 金属晶体	239
8.4.3 电子排布规则	186	10.2.2 原子晶体	241
8.4.4 基态原子电子排布 的周期性	187	10.2.3 分子晶体	242
8.5 元素周期表和元素 基本性质的周期性	192	10.2.4 离子晶体	243
8.5.1 元素周期表的建立	192	10.2.5 混合型晶体	248
		10.3 晶体的缺陷	249
		10.3.1 点缺陷	249

IV 目录

10.3.2 非整比化合物	250	附录 7 元素的电负性 χ	276
思考题	250	附录 8 一些弱酸和弱碱的解离常数(298.15 K)	277
习题	250	附录 9 常见难溶电解质的溶度积(298.15 K)	280
附录	252	附录 10 酸性溶液中的标准电极电势(101.325 kPa, 298.15 K)	283
附录 1 常用物理化学常数	252	附录 11 碱性溶液中的标准电极电势(101.325 kPa, 298.15 K)	292
附录 2 常用换算关系	253	参考书目	296
附录 3 常见物质的热力学数据(298.15 K, 100 kPa)	254	元素周期表	
附录 4 原子半径及有效离子半径	267		
附录 5 元素的第一电离能 $I_1/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	274		
附录 6 元素的第一电子亲和能 $E_1/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	275		

第 0 章

绪论

0.1 化学的定义和研究范围

化学是一门研究物质 (substance) 的组成、结构、性质和变化规律的科学,是自然科学领域的基础学科之一,是认识物质世界的重要科学工具。但是在化学领域中所要研究的物质范围并不是自然界存在的全部物质。从物质的尺度层次看,原子核、质子、中子、电子、夸克等,这些比原子更小的物质可总称为亚原子微粒 (subatomic particles),属于物理学的研究范畴。化学领域所要研究物质的最低层次是原子 (atom),也包括原子在发生电子得失后形成的离子 (ion)。比原子更高层次的物质是原子间以强相互作用力 (化学键) 结合而形成的原子聚集体。通常,把所有可以单独存在的原子和所有原子聚集体统称为分子 (molecule)。如今人们所说的“分子”,既包含各种单原子分子 (如稀有气体分子),也包含以共价键结合的多原子分子 (如水、氮气、二氧化碳),还包含离子晶体 (如 NaCl、CsCl)、原子晶体 (如石英、金刚石) 和金属晶体 (如金、银) 等,以及各种不同聚合度的高分子。

比分子更高一级的层次被称为超分子 (supramolecular),是若干分子借助分子间的弱相互作用力 (范德华力和氢键等),通过自组装构筑成的某种高级结构聚集体。自从 1978 年诺贝尔化学奖得主法国科学家莱恩 (J. M. Lehn) 教授首次提出“超分子化学”这一概念以来,人们逐步认识到原来只有在生命体中才存在的自组装体,完全可以在分子水平上通过人工合成去实现。近年来的大量研究发现许多人造的超分子组装体也可以像生物体一样具备各种各样特殊的功能特性。超分子化学的提出极大地推动了化学的研究范围。超分子这种分子以上层次的聚集体也成为 21 世纪化学的重要研究对象。综上所述,化学应是一门在原子、分子和超分子层次研究物质组成、结构、性质和变化的科学。

当物质的尺度从微观和介观进一步过渡到宏观和宇观层次时,就进入到其他学科的研究领域了。例如,生命科学、农学和医学研究中的生物细胞、组织、器官和生命个体等,物理学和材料科学研究中的电路芯片结构和功能等,建筑学研究中的房屋、桥梁等,地球科学和天文学研究中的星球和宇宙等。虽然研究对象的尺度不同,但是这些物质的基本组成单元依旧是原子、分子及它们的聚集体。因此,化学为上述学科的研究提供了重要的科学基础。例如,化学在分子水平上揭示疾病的发病机理,有助于医学理解疾病本质,并有针对性地设计新型药物分子;根据建筑、医学、电子、能源等行业所需材料的功能要求,化学工作者可以定向设计与合成各种新物质或制备新材料;当生物、环境、材料和工程等领域的研究者们开始从分子水平上对所研究对象进行深入认识时,化学就开始在这些领域发挥重要作用,甚至形成了新的交叉学科。因此,可以说化学为人类开启了科学的视角去认识自身所处的物质世界。

0.2 化学反应的基本特征

在对物质的组成、结构、性质和变化开展研究的过程中,都大量地涉及物质的**化学反应(chemical reaction)**。人们在**对化学反应进行整理归类**的过程中,总结出**化学反应的三大基本特征**:

首先,**化学反应属于质变**。如氢气和氧气燃烧生成水这一化学反应,很显然氢气、氧气和水是完全不同的三种物质,所以**化学反应是一种典型的质变过程**。化学反应涉及**化学物质的化学键断裂和形成**,以及**反应过程中各个原子之间的重新组合**,这些不仅导致相应分子结构的变化,还涉及**电子的转移和化学基团的改变等**。学习原子结构和化学键理论将帮助人们认识**化学反应的本质**。

其次,**化学反应是一种定量的变化过程**。化学反应是发生在原子水平之上的,反应过程中既没有旧元素消失,也没有新元素诞生,只涉及原子核外电子在分子中的重新排布,并不使原子核产生变化(核化学除外)。因此,化学反应服从**质量守恒定律**,反应前后各物质有明确的**计量关系**,可以通过**定量计算**了解反应物之间及反应物和生成物之间的**质量关系**。这一定量关系为**化学平衡研究**提供了基础。

再次,**化学反应伴随能量的变化**。化学键存在键能,且不同化学键的能量不同。化学反应的发生涉及原有化学键的断裂和新化学键的生成,必然伴随着**能量变化**,同时伴随着**反应体系和环境之间的能量交换**。在化学反应体系中,有的体系表现为向环境释放能量,有的则表现为从环境吸收能量。化学反应体系和环境之间的**能量转换**可以通过**化学热力学**开展研究。借助**化学热力学知识**,可分析**化学反应的能量变化**,进而**预测化学反应的可能性、方向和限度**。此外,化学反应的**速率有快有慢**,反应的**机理多种多样**。通过**化学动力学研究**可以对**化学反应的速率、反应机理和最佳反应条件等**开展研究工作。

0.3 化学的分支

化学作为自然科学里的一门一级学科,主要分为五个二级学科,即无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学。

无机化学(inorganic chemistry)是研究无机化合物的性质、组成、结构和化学反应的化学分支。因为其研究内容几乎涵盖所有化学元素及其单质和化合物,所以常常与**元素化学**同义。除了探索元素化学,无机化学同新兴学科交叉,又衍生出多个分支学科,如生物无机化学、固体无机化学、物理无机化学和无机金属化学等,使得无机化学研究焕发出勃勃生机。

有机化学(organic chemistry)是专门研究碳氢化合物及其衍生物的化学分支学科,甚至可以说有机化学就是研究有关碳的化学。有机化学的发展得益于**有机合成化学**的进步,这为有机化学研究提供了坚实基础。随着有机化学研究的不断深入,该学科与其他新兴学科交叉融合,又逐步诞生出若干分支学科,如天然有机化学、物理有机化学、金属有机化学和合成有机化学等,使得有机化学学科愈发显现出强大的生命力。此外,随着化学的发展,有机化学和无机化学的研究界限变得不再泾渭分明。例如,无机化学领域中的一个重要学科分

支为**配位化学**,包含了数量庞大的配位化合物,这些化合物的组成单元既包含无机化合物(如金属离子),也包括有机化合物(如有机配体),成为联系无机化学和有机化学两门学科的重要桥梁。

分析化学(analytical chemistry)主要开展化学物质的分离和表征(包括物质的组成、结构、性质等)研究。分析化学是化学研究的重要支撑。无论是无机化学研究还是有机化学研究,都离不开对所研究的化学物质开展分离和表征(鉴定)。在化学研究中,每一次在分析技术上的重要革新,都推动化学研究迈向更高水平,并带来科学的巨大进步。分析化学根据研究方法和手段,又分成了**化学分析**和**仪器分析**两个分支。近年来,随着新方法和新技术的逐步引入,分析化学学科也逐步细分出多个分支学科,如光谱分析、热谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析等。

物理化学(physical chemistry)是用物理方法研究化学问题。人们从物理学的发展中不断获得灵感,并将其应用到更为复杂的化学领域,去揭示化学反应的原理和内在规律、化学物质的组成和结构,以及化学物质和化学反应与各种外界环境因素(力、声、热、电、光、磁等)的相互关系,为深入理解化学本质提供重要理论基础。物理化学发展到今天,也逐渐形成了多个分支,如**结构化学**、**化学热力学**、**化学动力学**、**催化化学**、**胶体与界面化学**、**光化学**、**磁化学**和**结晶化学**等。

自尼龙在20世纪50年代被合成以来,人们逐步发现越来越多的小分子可以通过聚合或缩合形成高分子聚合物,并最终从有机化学领域中诞生出一门新的二级学科——**高分子化学**(polymer chemistry)。合成橡胶、纤维、塑料等都是现在常见的高分子材料,通常由成千上万个分子单体聚合成链并交织在一起。高分子化学虽然是个年轻的学科,但是从诞生以来高分子材料给人类生活带来巨大变革,成为人类社会进步和经济发展的重要支柱。

在大学化学学习中还要学到**化学工程学**(chemical engineering)。化学工程学是研究化学实验室中的化学合成和化学过程被放大到生产规模后出现的各种物料的理化性质变化和规律的科学。这门学科已不属于纯粹的化学学科,通常归为工程学学科领域,但又与化学密切相关。

此外,学科交叉是21世纪科学研究的重要特征之一。化学与多个学科交叉产生出许多新兴学科,如**生命化学**、**农业化学**、**环境化学**、**地球化学**、**药物化学**、**固体化学**和**核化学**(放射化学)等,这些学科依然以化学研究为主体,可看做是化学在某一学科中的拓展研究。但是**化学信息学**和**化学教育学**等交叉学科,则是以化学为主要研究对象的其他相应二级学科要研究的范畴。

0.4 化学的学科特点

化学作为一门自然科学,不断经历着由局部事实出发,通过归纳、分类、提出概念和假设,进行从假设到验证,再由验证到假设的循环过程。由于人们所认识的客观世界总是随着人类的实践活动不断拓展,因此从任何局部事实所得到的规律、概念和原理都需要接受新事实的考验,当与新的事实不符时,就会发展形成新的概念和原理。化学学科的发展正是依照上述过程进行的。

化学是一门以实验为基础的学科,人们通过化学实验不断深入认识物质的化学性质,揭示化学反应和化学变化的规律,检验化学理论。化学家们在实验室中模拟各种条件,开展系列实验研究,通过仔细观察和分析,得出有用的结论和发现。尤其是当人们面对复杂体系时,通过实验来深刻认识其内在本质在很多时候可能是唯一选择。在化学作为一门学科成立到发展至今的300多年历史中,有无数的实例印证了化学实验对化学发展的重要性。比如门捷列夫建立的元素周期律,以及元素周期表中的绝大多数元素及其新化合物,都是化学家们通过艰苦卓绝的大量实验和耐心细致的观察与分析发现的。其中,居里夫人发现的化学元素镭就是一个经典范例。可以说,化学实验对化学学科发展的重要性不言而喻。

当强调化学实验重要性的同时,也应当重视理论研究对于化学探索的重要指导意义。在化学的发展历史中,每一次化学理论的突破总是给化学带来迅猛的发展。典型的例子就是化学键理论。这一理论使人们对分子有了更深刻的认识,极大推进了化学的发展。尤其到了20世纪末,计算机技术的快速发展使得利用量子化学理论进行分子模拟和分子设计的研究崭露头角。以理论计算和定向设计为指导的化学合成减少了研究的盲目性,提高了化学研究的效率和精准性,理论与实验的结合在化学研究中的地位变得越来越重要。可以预见,21世纪的化学研究将是一门实验与理论相互依存、共同发展的科学。在学习化学理论的时候,应同时重视实验技能的训练和培养,才能为以后的化学研究工作打好基础,并具备从实验事实中总结和发现规律的能力。

0.5 化学学科的发展趋势

化学这门学科自诞生以来,为人类文明的发展和进步起到巨大的推动作用。进入21世纪,化学将在最令人关切的能源、资源、环境、健康等研究领域面临全新的任务和挑战。未来的几十年里,化学有三个主要的研究趋势:第一,以解决重大实际问题为目标将成为研究趋势。化学是与社会生活最密不可分的学科之一,从国家和人民最为关切的能源、资源、环境、健康等重大问题出发开展研究,化学就会有广阔的发展空间和重要的研究突破。第二,化学与各个学科交叉融合拓展学科生长点将成为研究趋势。化学研究本身具有巨大的创新能力,而化学研究进一步地学习和借鉴其他相关学科理论和实验成果,并吸收其中新的概念和方法,会使化学这门学科具有持久的生命力。第三,全面深入开展超分子、介观领域、多尺度问题方面的化学研究将成为研究趋势。20世纪以来,化学家们在分子水平上对物质的组成和结构研究积累了大量实践经验,并具有深刻的认识和理解,但是在超分子、介观领域和多尺度问题等复杂体系的研究才刚刚开始。而对于这些体系的研究,有利于人们对各种生命现象和材料性能等深入理解。提炼出在这些领域中的关键化学问题并加以解决将是化学研究的热点课题。

虽然不能预见未来,但是当前的化学研究将使人们有望看到更多的清洁能源逐步被开发,更高效的药物被设计合成,更多的化工产品将用更为绿色环保的方式生产,环境污染逐步得到治理,提高人民生活质量的新材料不断涌现。化学的发展将不断为人类创造奇迹。

0.6 化学概论的学习内容

化学概论作为化学的入门课程,将通过介绍化学的基本概念、原理和方法来使同学们深入认识和理解物质及化学反应的基本特征。同时也为同学们学习无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等化学专业课程和其他一些学科(如物理学、生物、环境、地理、医学、化工等)专业课程奠定基础。本书将分章介绍以下化学基础知识和基本原理:物质的聚集状态、化学热力学、化学平衡、化学反应速率、电化学、原子结构、分子结构和晶体结构等。需要指出的是,化学概论作为化学学习的基础,并不代表一个二级学科。这门课程的内容是从五大基础化学乃至结构化学中抽提出的基本化学原理。学习这些化学原理,有助于今后其他化学二级学科和化学交叉学科的学习。

第 1 章

气体和溶液

1.1 气体

1.1.1 理想气体

气体是物质的一种聚集状态,它的分子间作用力很小,没有固定的体积和形状,易流动,具有扩散性和可压缩性,这些物理特性为研究实际气体带来了困难,因此为了简化实际问题,人们提出了一种假想的气体模型——理想气体。理想气体要满足两个条件:① 气体分子之间没有相互作用力;② 气体分子本身不占有体积,视为有质量的质点。对于实际气体,在较高温度(不低于 273 K),较低压强(不高于 101.3 kPa)的条件下可以近似视为理想气体,主要原因是在这种条件下,分子之间的距离大大增加,气体分子之间的相互作用力趋向于零,同时,气体分子本身所占的体积也可以忽略不计,因此这种假想的气体模型是有实际意义的。在实际气体中,难液化的气体通常可认为是理想气体,如 H_2 、 O_2 等。

压强(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)是描述气体状态的四个物理量。对于理想气体,这几个物理量之间存在如下的关系:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

这个关系式称为理想气体状态方程。式中, R 是摩尔气体常数,常用数值是 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,其他各物理量的单位,对 R 的取值和单位有重要影响,表 1.1 总结了理想气体状态方程中物理量的单位和摩尔气体常数的单位和取值。

表 1.1 理想气体状态方程中物理量的单位和摩尔气体常数的单位和取值

物理量	单位	单位	单位	单位
p	Pa	Pa	atm	mmHg
V	m^3	dm^3	dm^3	cm^3
n	mol	mol	mol	mol
T	K	K	K	K
R	$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	8 314 $\text{Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.082 06 $\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	62 363 $\text{mmHg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

例 1.1 一个高压钢瓶,盛装体积为 30.0 dm^3 的 CO_2 ,在 298 K 时,使用前压强为 $1.67 \times 10^7 \text{ Pa}$,试求当该钢瓶压强降为 $1.10 \times 10^7 \text{ Pa}$ 时,用去的 CO_2 的质量是多少?

解:假定该高压钢瓶中的气体为理想气体,则根据理想气体状态方程可以求得使用前后高压钢瓶中 CO_2 的物质的量。由 $pV=nRT$ 可得

$$n = \frac{pV}{RT}$$

使用前,由题中的已知条件可知 $p_1 = 1.67 \times 10^7 \text{ Pa}$, $V = 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $T = 298 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,代入上式中,可得使用前 CO_2 的物质的量为

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{p_1 V}{RT} \\ &= \frac{1.67 \times 10^7 \text{ Pa} \times 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 202.21 \text{ mol} \end{aligned}$$

使用后,由题中的已知条件可知 $p_2 = 1.10 \times 10^7 \text{ Pa}$,其他物理量不变,代入上式中,可得使用后 CO_2 的物质的量为

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{p_2 V}{RT} \\ &= \frac{1.10 \times 10^7 \text{ Pa} \times 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 133.19 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{用去的 } \text{CO}_2 \text{ 的质量为 } m &= nM = (n_1 - n_2)M \\ &= (202.21 \text{ mol} - 133.19 \text{ mol}) \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.04 \times 10^3 \text{ g} = 3.04 \text{ kg} \end{aligned}$$

因此,当该钢瓶压强降为 $1.10 \times 10^7 \text{ Pa}$ 时,用去的 CO_2 的质量是 3.04 kg 。

例 1.2 常压下,某气体的体积为 5.0 dm^3 ,温度为 273 K ,如果将温度升高到 546 K ,试求该气体的体积将变为多少?

解:根据理想气体状态方程 $pV=nRT$ 可得 $V = \frac{nRT}{p}$

可知当 n 和 p 一定时, V 与 T 成正比,因此

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

由题可知, $V_1 = 5.0 \text{ dm}^3$, $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = 546 \text{ K}$,代入上式

$$\begin{aligned} \frac{5.0 \text{ dm}^3}{V_2} &= \frac{273 \text{ K}}{546 \text{ K}} \\ V_2 &= \frac{5.0 \text{ dm}^3 \times 546 \text{ K}}{273 \text{ K}} \\ &= 10.0 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

因此,如果将温度升高到 546 K ,该气体的体积将变为 10.0 dm^3 。

1.1.2 混合气体

在科学研究中,人们遇到的气体往往不是单一的组分,常常是由两种或两种以上的气体

混合在一起组成的体系,称之为混合气体,这样每种组分气体会对整个体系的压强、体积和物质的量均产生重要的影响。

为了研究混合气体,需要引入几个物理量,分别为总压、总体积、分压、分体积、体积分数和摩尔分数。总压是指混合气体所具有的压强,用 $p_{\text{总}}$ 表示;总体积是指混合气体所占有的体积,用 $V_{\text{总}}$ 表示;分压是指某组分气体单独占有总体积时所具有的压强,用 p_i 表示;分体积是指某组分气体单独具有总压时所占有的体积,用 V_i 表示;某组分气体的物质的量与混合气体的总物质的量之比为该组分气体的摩尔分数,用 x_i 表示;某组分气体的分体积与混合气体的总体积之比为该组分气体的体积分数,用 φ_i 表示。

混合气体的总物质的量等于各组分气体的物质的量之和,即

$$n_{\text{总}} = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i = \sum n_i \quad (1.2)$$

混合气体的摩尔分数为

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1.3)$$

混合气体的体积分数为

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1.4)$$

在等温和等压下,混合气体的总体积等于各组分气体分体积之和,该结论被称为阿玛格 (Amagat) 分体积定律,即

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i = \sum V_i \quad (1.5)$$

同时,混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这是 1801 年英国科学家道尔顿 (J. Dalton) 通过大量实验得出的结论,被称为混合气体的道尔顿分压定律,即

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum p_i \quad (1.6)$$

对于理想气体,根据 $pV = nRT$,可得

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (1.7)$$

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (1.8)$$

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT \quad (1.9)$$

进而可推导出混合气体的分压定律:

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= \frac{n_{\text{总}} RT}{V_{\text{总}}} = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i) RT}{V_{\text{总}}} \\ &= \frac{n_1 RT}{V_{\text{总}}} + \frac{n_2 RT}{V_{\text{总}}} + \frac{n_3 RT}{V_{\text{总}}} + \cdots + \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}} \\ &= p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum p_i \end{aligned}$$

同时,式(1.7)与式(1.9)相除,可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (1.10)$$

式(1.8)与式(1.9)相除,可得

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = \varphi_i$$