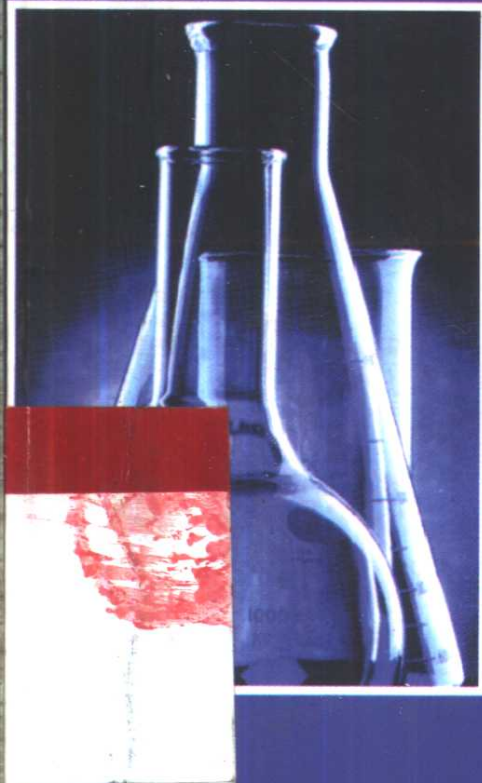


DAXUEHUAXUE

大学化学

杨宏秀 傅希贤 宋宽秀 编著



天津大学出版社

大学化学

杨宏秀 傅希贤 宋宽秀 编著

天津大学出版社

内容简介

本书是为高等工业学校非化工类各专业编写的大学化学教材。

为适应 21 世纪培养人才需要,结合多年的教学实践,以现代化学的基本知识和原理为基础,渗透与化学密切相关的环境污染与保护、材料和生命等学科的交叉内容。全书共 10 章,化学热力学初步、化学反应速率、溶液和离子平衡、氧化还原与电化学、物质结构基础、过渡金属元素、有机高分子化合物、材料化学基础、生命化学基础、能源、化学与环境保护等。

本书也可以供文、管类学生学习化学时参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/杨宏秀等编著. —天津:天津大学出版社,
2001.5

ISBN 7-5618-1422-4

I. 大… II. 杨… III. 化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 19361 号

出版发行	天津大学出版社
出版人	杨风和
地址	天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电话	发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印刷	昌黎县人民胶印厂印刷
经销	全国各地新华书店
开本	880mm×1230mm 1/32
印张	11.875
字数	355 千
版次	2001 年 5 月第 1 版
印次	2001 年 5 月第 1 次
印数	1—4 000
定价	18.00 元

前 言

化学主要是研究物质的分子转变规律的科学。这个定义明确指出化学研究的主要物质客体是物质,不是意识形态;是物质中的实物粒子,不是场的形态;是实物粒子中的分子,不是原子、原子核和基本粒子等其他实物粒子。但是,由于自然科学发展的日益微观化和交叉化,化学学科所涉及的内容日益广泛、深入和复杂,化学同其他科学相互渗透的关系日益密切。

化学最初是作为经验性的学问建立和发展起来的。自 19 世纪后半叶以来,大力推进了化学的体系化和理论化,终于使化学作为一门涉及物质的科学而得到广泛的承认。很早以前人们就提出了为什么会发生化学反应的问题,但直到建立了热力学,化学反应和物质状态的变化等才在统一的基础上得到解释。量子力学是研究微观物质世界基本规律的科学。它的出现使化学呈现出全新局面,不仅化学键的本质得到充分阐明,物质的性质、状态及其变化也在这一理论上得到统一。

20 世纪 60 年代以来,化学的发展更加迅速和深入。化学学科的结构及其与相邻学科之间的关系,起了根本的变化。物理学提供了先进的测试手段,使化学的实验领域大为扩展,化学理论在电子计算机技术的帮助下已成为科学的中坚。分子生物学在解释生命过程方面的辉煌进展,向化学提出了许多挑战性的问题,要求化学在分子水平上加以解释。

化学是一门基础学科,它与社会多方面的需要有关,要为全人类提供衣、食、住、行,要为日益减少和稀缺的材料提供代用品。开发资源、征服疾病、加强国防、保护环境等都要依靠化学这个强有力的助手。

与其他学科相比,化学科学与工业、农业等国民经济部门的联系更直接更明显。化学以发现新的化合物、新的物质而著称,这些新的化合物、新的物质的发现为筛选新材料、新药物、新农药、新能源等提供了广阔的天地。化学是信息技术、能源技术、材料技术、生物工程、激光技

术、空间技术、海洋工程等新技术重要门类的支柱,它们都离不开化学。未来社会的进步,将会极大地依赖于化学以及与化学有关的边缘学科和交叉学科的进展。化学已成为现代高科技发展和社会进步的基础和先导,是一门社会需要的中心科学。

面对新世纪,高等教育要重视培养大学生的创新能力、实践能力和创业精神,普遍提高大学生的人文素养和科学素质。化学教育是对高级工科人才科学素质培养的重要组成部分;也以其丰富的内容充实着学生的文化素养。化学既是关于自然的科学,又是关于人的科学,后者的内涵日益被人们所认识。当前,化学面临着许多世界性问题,如人口爆炸、粮食危机、能源短缺、资源耗竭、环境污染、生态失去平衡等。由于化学在解决这些问题中能发挥出积极而有效的作用,因而化学便具有全人类价值。人们在运用化学解决实际问题时,应该看到世界各国联合行动的必要性,生态环境已把全人类的命运连接在一起。人的价值是人类发展的重要标志,化学在为全人类谋福利中,将有助于大大提高人的价值。

当代,化学正在成为“一门满足社会需要的中心科学”,创造着现代物质文明和精神文明,深刻地影响着人的全面发展。因此,从全面提高学生素质这个高度来考察,现代化学教育的突出特点是:有利于发展学生的创造性;培养逻辑推理的能力以及对人类、对社会的责任感。

《大学化学》是整个化学学科的导论,它扼要地讲授化学的基本理论、基本知识,并与关系国民经济发展的各种关键科学技术相联系。《大学化学》是高等工科院校工程技术专业必修的一门基础课。目的在于使学生掌握现代化学的基本知识和理论,了解化学在社会发展和科技进步中的作用,了解化学在其发展过程中与其他学科相互渗透的特色,培养学生用现代化学的观点去观察和分析工程技术上可能遇到的化学问题,并能和化学工作者一起解决。为今后继续学习和工作打下必要的化学基础,也是培养跨世纪建设人才所必备的现代化学素养。

本书是我校多年来教学实践经验的总结。在1989年、1994年所编普通化学和大学化学的基础上,参照工科化学教学指导委员会推荐的“普通化学教学基本内容框架”编写的。本书力求反映近年来化学学

科和工程技术的发展趋势,以及新世纪国民经济对人才的需求。

本书是由下列同志合作完成的:杨宏秀(主编,执笔第 3、6、8、10 章)、宋宽秀(执笔第 1、2、7、9 章)、傅希贤(执笔第 4、5、11 章)。编写和出版过程中得到无机化学教研室及天津大学出版社的大力支持和帮助。

欢迎广大师生使用后提出宝贵建议与意见。

编者

2001 年元月

目 录

第 1 章 化学热力学初步	(1)
1.1 气体的 $p-V-T$ 关系	(1)
1.2 热力学基本概念	(8)
1.3 反应热	(13)
1.4 化学反应的方向	(24)
1.5 化学反应的限度——化学平衡	(31)
思考题	(40)
习题	(41)
第 2 章 化学反应速率	(45)
2.1 化学反应速率的概念	(46)
2.2 影响化学反应速率的因素	(47)
2.3 几种特殊类型的反应	(57)
思考题	(59)
习题	(59)
第 3 章 溶液和离子平衡	(61)
3.1 溶液的通性	(61)
3.2 均相离子平衡	(68)
3.3 酸碱的质子理论	(82)
3.4 沉淀—溶解平衡	(85)
3.5 胶体(胶体溶液)	(91)
思考题	(97)
习题	(98)
第 4 章 氧化还原与电化学	(101)
4.1 氧化还原反应	(101)
4.2 原电池和电极电势	(106)
4.3 电极电势的应用	(115)

4.4	电解	(121)
4.5	金属的腐蚀及防护	(129)
4.6	化学电池	(135)
	思考题.....	(140)
	习题.....	(142)
第 5 章	物质结构基础	(145)
5.1	氢原子结构的近代概念	(145)
5.2	多电子原子结构与元素周期系	(157)
5.3	化学键和分子间相互作用力	(174)
5.4	晶体结构	(201)
5.5	离子极化	(211)
	思考题.....	(214)
	习题.....	(216)
第 6 章	过渡金属元素	(219)
6.1	过渡元素的通性	(219)
6.2	ⅣB~ⅥB 族金属元素及其化合物.....	(223)
6.3	ⅦB、ⅧB 族金属元素及其化合物	(228)
6.4	稀土金属及其应用	(231)
	思考题.....	(234)
第 7 章	有机高分子化合物	(236)
7.1	高分子化合物的基本概念	(236)
7.2	高分子化合物的命名与分类	(237)
7.3	高分子化合物的合成	(239)
7.4	高分子化合物的结构与性能	(241)
7.5	重要的高分子材料	(246)
	思考题.....	(255)
第 8 章	材料化学基础	(256)
8.1	材料的发展过程	(256)
8.2	材料的分类	(260)
8.3	材料科学和材料化学	(264)

8.4	材料的微观结构	(268)
8.5	信息功能材料	(274)
8.6	新型结构材料	(276)
8.7	复合材料	(278)
8.8	能源材料	(279)
	思考题	(284)
第 9 章	生命化学基础	(285)
9.1	氨基酸与蛋白质	(285)
9.2	酶(enzyme)与生物催化	(291)
9.3	核酸	(293)
9.4	糖类	(298)
9.5	脂类	(300)
9.6	生物体中的元素	(304)
	思考题	(306)
第 10 章	能源	(307)
10.1	能源的分类	(307)
10.2	能源的级别	(308)
10.3	化学能和能量的转化贮存	(310)
10.4	洁净煤技术	(316)
10.5	核能	(321)
10.6	新型能源	(327)
10.7	21 世纪的清洁燃料——二甲醚	(334)
10.8	合理用能的基本原则	(336)
	思考题	(338)
第 11 章	化学与环境保护	(339)
11.1	环境保护和可持续发展	(340)
11.2	大气污染及其防治	(340)
11.3	水体污染及其防治	(348)
11.4	土壤及其污染	(354)
	思考题	(356)

附录..... (357)

 附录 1 一些物理和化学的基本常数 (357)

 附录 2 某些水合离子的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能和标准熵的数据(298.15 K) (357)

 附录 3 某些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能和标准熵的数据(298.15 K) (358)

 附录 4 某些弱电解质在水溶液中的电离常数 (361)

 附录 5 溶度积常数(298.15 K) (362)

 附录 6 标准电极电势(298.15 K) (363)

 附录 7 国际原子量表 (364)

元素周期表

第 1 章 化学热力学初步

1.1 气体的 $p-V-T$ 关系

气体是物质的一种最简单的聚集状态*。气体没有一定的形状与体积,能自动扩散并充满任何形状的容器。由于气体的扩散性,使得气体混合物是均匀的。气体分子自身的体积一般与其占有容器的体积相比极其微小;气体分子间的距离较大,分子间的引力极弱。气体分子有较大的动能,使其流动性好,扩散速率较大。

气体自由运动时垂直作用于容器单位面积上的力称为气体的压力,常用符号 p 表示。在 SI 中,压力的单位为帕斯卡(Pascal),简称为帕(Pa)。过去常用的压力单位是 atm(标准大气压,简称大气压)、mm-Hg(毫米汞柱)。它们之间的关系为

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101\,325 \text{ Pa} = 0.101325 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

由于气体能充满容器的所有空间,所以气体体积即容纳气体的容器的体积用 V 表示。在 SI 中,体积的单位为 m^3 (立方米)。化学上常用的体积单位为 L(或 l,升)、mL。它们之间的关系为

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$$

温度是物质冷热程度的量度,用来测量温度的仪器叫温度计。为了对温度计进行刻度,就需要温标(温标是温度的数值表示法)。SI 中

* 气体在高温或电弧的作用下,其组成粒子发生电离,形成带正电的离子和自由电子组成的电导率很高的流体,称为等离子体,视为物质的第四态。若把宇宙作为研究对象,等离子态则是物质主要的存在状态。

采用的是热力学温度,温度符号用 T 表示。温度的单位是开尔文(Kelvin),简称开(K)。

“物质的量”是与基本单元数成比例的物理量,用 n 表示,单位为摩尔(mol)。

早在 17 世纪中叶科学家就开始实验观察气体的 $p-V-T$ 关系,研究的对象为空气、氧气或氢气,因技术条件所限,实验用气体压力仅限于几百千帕,且各物理量的测量精度也不高。在两个变量的实验基础上,归纳出了下述各种低压气体都服从的气体基本定律。

波义尔定律 1662 年波义尔根据实验发现,在恒定温度下,一定量气体的体积 V 与其压力 p 成反比。这一结论后人称之为波义尔定律。用式子表示为

$$V \propto 1/p \quad (1-1)$$

查理-盖·吕萨克定律 该定律是 1802 年盖·吕萨克与查理各自同时发现的,可叙述为:在恒定压力下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。用式子表示为

$$V \propto T \quad (1-2)$$

阿佛加德罗定律 1811 年,阿佛加德罗阐明气体的物质的量与气体的压力、体积和温度之间的关系为:相同温度和压力下,气体的体积与物质的量成正比。表示为

$$V \propto n \quad (1-3)$$

即在相同的温度与压力下,相同体积的气体所含的量(mol)相同。

1.1.1 理想气体的 $p-V-T$ 关系

1. 理想气体状态方程式

由前述气体的三个定律,人们发现气体的物质的量 n 与其压力 p 、体积 V 和温度 T 是有联系的。合并式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)得

$$V \propto n \cdot T \cdot \frac{1}{p}$$

或
$$V = R \cdot n \cdot T \cdot \frac{1}{p}$$

即 $pV = nRT$ (1-4)

式中 R 为摩尔气体常数。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。式(1-4)就是描述气体的物质的量 n 与其 p 、 V 、 T 性质间定量关系的方程式。该方程式也可以由气体分子运动论导出。摩尔气体常数 R 是由实验测定的。测出一定量气体的体积 V 、压力 p 和实验温度 T , 代入式 $pV = nRT$, 即可求得 R 值。 R 的值与气体的种类无关, 但数值随所用压力和体积的单位而异。例如, 1 mol 理想气体在 273.15 K、101.3 kPa 时, 所占有的体积为 22.4 dm³, 则

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.3 \text{ kPa} \times 22.4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.31 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

方程式(1-4)称为理想气体状态方程式。理想气体分子间没有作用力, 分子本身不占有体积, 是一种假想气体。尽管“理想”气体并不存在, 然而那些不易液化的气体(如 He、H₂、O₂、N₂ 等), 在温度不太低(与 273 K 相比)、压力不太高(与大气的压力相比较)的条件下, 气体分子间的距离很大, 分子间的作用力极弱; 分子的大小与其所占有的体积相比可以忽略不计, 气体的性质颇接近理想气体。应用理想气体状态方程式进行有关计算, 不仅方便, 而且也不会产生较大的偏差。

2. 气体的分压定律与分体积定律

1) 分压定律

在气体混合物中, 如果各组分气体之间不发生化学反应, 由于气体的扩散性, 每种气体都会均匀地分布在整个容器中, 作用于单位面积器壁上力的大小, 与其他气体的存在与否无关。例如, 在温度为 T K 时, 将 a mol 的氮气单独放入体积为 1 L 的容器中, 压力为 101.3 kPa; 在相同温度下, 将 b mol 的 CO 气体放入该容器中时, 压力为 150.0 kPa。若在同样温度下, 将 a mol 的氮气和 b mol 的 CO 气体混合于 1 L 容器中, 实验结果表明, 氮气和 CO 气体的压力仍分别为 101.3 kPa 和 150.0 kPa。即温度为 T K 时, 在 1 L 容器内氮气和 CO 气体分别所显示的压力, 与各自单独占有该容器时所产生的压力一样。

混合气体中某一气体所产生的压力称为该组分气体的分压, 常用

符号 p_i 表示。气体的分压力是指该气体单独存在,并和混合气体具有相同体积和相同温度时所表现的压力。若组分气体可视为理想气体,则其分压表示为

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-5)$$

式中 p_i 和 n_i 分别表示某组分气体的分压和物质的量。

当混合气体的压力不高时,实验测定混合气体的总压力(p)和各组分气体的分压时发现,混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。即

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \quad (1-6)$$

式(1-6)这个经验定律称为道尔顿(Dalton)分压定律,简称分压定律。

比较式(1-5)和式(1-4)可以得到

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad p_i = x_i \cdot p \quad (1-7)$$

式(1-7)中 x_i 表示第 i 种组分气体的物质的量分数。该式表明在温度 T K 时,混合气体中组分气体的分压 p_i 与总压 p 的关系。

2)分体积定律

工业上常用组分气体的体积分数来表示混合气体的组成。混合气体中 i 组分气体的分体积,指的是组分 i 单独存在,并且和混合气体的温度、压力相同时所具有的体积。利用理想气体的 p — V — T 关系可得

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-8)$$

比较式(1-8)和式(1-4)得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1-9)$$

式(1-9)表明,混合气体中某组分气体的体积分数在数值上等于物质的量分数 x_i 。实验结果表明,如果混合气体的压力不高,则有

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots \quad (1-10)$$

即混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这就是阿马伽 (Amagat) 分体积定律, 简称分体积定律。

例 1-1 1 mol O_2 和 2 mol H_2 混合于 10 L 容器中, 设混合气体的温度为 300 K, 试计算: (1) 两组分气体的分压; (2) 混合气体的总压; (3) 两组分气体的分体积。

解: (1) 根据式(1-5) $p_i = \frac{n_i RT}{V}$

$$O_2 \text{ 的分压 } p_{O_2} = 1 \times 8.31 \times 300 / 10 = 249.3 \text{ kPa}$$

$$H_2 \text{ 的分压 } p_{H_2} = 2 \times 8.31 \times 300 / 10 = 498.6 \text{ kPa}$$

$$(2) \text{ 混合气体的总压 } p = p_{O_2} + p_{H_2} = 249.3 + 498.6 = 747.9 \text{ kPa}$$

$$(3) \text{ 根据式(1-9) } V_i = x_i \cdot V$$

$$O_2 \text{ 的分体积 } V_{O_2} = 10 \times 1/3 = 3.33 \text{ L}$$

$$H_2 \text{ 的分体积 } V_{H_2} = 10 \times 2/3 = 6.67 \text{ L}$$

在化工生产过程中, 常常遇到原料气、气体半成品、气体成品及尾气的分析问题。在分析气体混合物时, 由于温度和压力的改变对混合气体及组分气体的影响是均等的, 因此各组分气体的物质的量分数 x_i 不随 T 及 p 的变化而改变, 仅需要在同一温度和相同的压力下测量混合气体和某组分气体的体积, 即可了解混合气体中某组分物质的量。

1.1.2 真实气体

真实气体分子间存在着作用力, 作用力的大小与外界条件、气体的种类有关。气体分子间的吸引作用会减小气体分子对器壁的压力, 使实验测得的压力小于按理想气体方程式计算的结果; 分子虽小, 其本身具有体积, 这一事实表明气体分子占有的空间一定小于按理想气体状态计算的结果。真实气体的行为对理想气体的偏离, 在高压、低温条件下, 尤其是对于一些容易液化的气体尤为显著。人们常用压缩系数 Z 来表示真实气体的实验值与理想值的偏差, 即

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-11)$$

式中: V_m 表示 1 mol 气体的体积(简称摩尔体积); p 、 V_m 、 T 都是实验测定值。图 1-1 给出了几种不同气体的压缩系数随压力、温度变化的

实验结果。

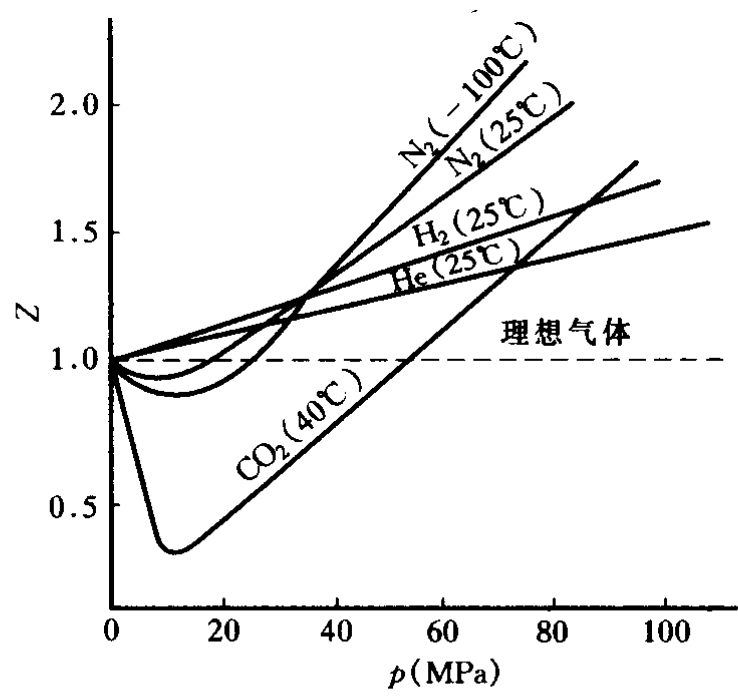


图 1-1 1 mol 气体的压缩系数

由图 1-1 可以看出：①若气体为理想气体，由 $pV_m = RT$ ，则 $Z = 1$ ；②压力很低（接近于零）时，由于一定量气体的体积总是随压力的减小而增大，使得分子间力减弱，分子本身的体积相对于气体的体积也显得非常微小，各种气体的性质都接近于理想状态， $Z \approx 1$ ，所以表现出低压气体近似服从理想气体的各种规律；③在相同温度、压力下，各种气体偏离理想气体状态的程度与气体的本性有关，容易液化的气体偏离较多，较难液化的气体偏离较少；④同一种气体（如 N_2 ）在相同压力下，低温时偏离程度比高温时大，这是由于温度较低时分子的热运动较小，分子间力较大所致。

由上述事实可以看出，真实气体的 $p-V-T$ 关系不能用理想气体的来描述。自 19 世纪以来，有许多学者提出描述真实气体 $p-V-T$ 关系的方程式，约有一百几十种，有纯经验的，也有半经验半理论的。这里介绍 1873 年荷兰科学家范德华 (van der Waals) 研究了许多真实气体之后，以一定的理论为基础，在理想气体的状态方程式中引入 b 及 a/V_m^2 两个修正项，从而导出了描述真实气体 $p-V-T$ 关系的方程式。

体积修正项 由于气体分子本身具有体积,所以真实气体分子自由活动的空间比其占有容器的体积要小。若 1 mol 真实气体的体积为 V_m , 气体分子自由活动的空间应该从 V_m 中减去一个修正量 b , 即为 $V_m - b$ 。 b 称为范德华常数, 表示 1 mol 气体分子在碰撞器壁时表现出来的自身所具有的体积, 被定义为

$$b = 4N_0 \cdot \pi \cdot \sigma^3 / 6 \quad (1-12)$$

式中 N_0 为阿佛加德罗常数。若视气体分子为球体, σ 表示气体分子的碰撞直径, 由于每个分子的体积为 $\pi \cdot \sigma^3 / 6$, b 值约为 1 mol 气体分子自身体积的 4 倍。 σ 的值大体为 10^{-10} m, 由式(1-12)可得 b 值约为 10^{-3} L。对于理想气体, 273.15 K、101.325 kPa 时的摩尔体积 $V_m = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 $(V_m - b)$ 项中忽略 b 对计算结果影响不大。但是, 随着压力升高, V_m 值必然减小, b 值相对于 V_m 就显得比较重要了。

压力修正项 由于在较高压力下, 气体分子间的距离较小, 分子间的吸引作用将减小其碰撞器壁时对器壁产生的压力。若真实气体表现出来的压力用 p 来表示, 则不考虑气体分子间力的理想气体在同样条件下表现出来的压力应该大于 p , 用 $p + p_a$ 来表示。 p_a 称为内聚力, 表示分子间力的存在对压力的影响。

内聚力 p_a 的大小既与气体内部的分子数目或密度($d_{\text{内}}$)成正比, 又与靠近器壁表面层的分子数目或密度($d_{\text{表}}$)成正比, 即

$$p_a \propto d_{\text{内}} \cdot d_{\text{表}}$$

由于容器内气体是均匀分布的, $d_{\text{内}} = d_{\text{表}} = d$, 所以, $p_a \propto d^2$ 。对于给定气体, $d = 1/V_m$, 所以, $p_a \propto 1/V_m^2$, 写成等式为

$$p_a = a / V_m^2 \quad (1-13)$$

式中 a 也称为范德华常数。由式(1-13)可知, 若气体为不存在分子间力的理想气体, 则其表现出来的压力就为 $(p + a/V_m^2)$ 。很显然, 气体的压力越低, V_m 值越大, 修正项 a/V_m^2 相对于 p 来讲就越小, 到压力趋于零时即可忽略不计。

真实气体与理想气体相比, $V_{\text{理}} = V_m - b$, $p_{\text{理}} = p + a/V_m^2$, 于是, 理想气体方程式可改写为