

 大学基础课学习辅导丛书

大学化学

学习辅导

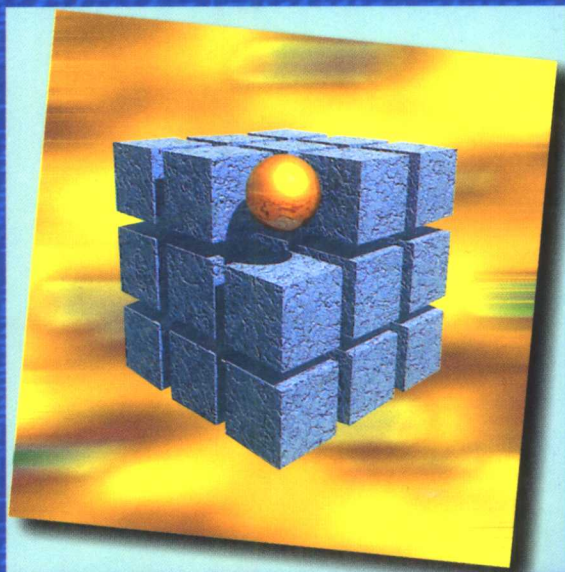
DAXUE HUAXUE



主编

孟凡昌

张学俊



 科学技术文献出版社

□ 大学基础课学习辅导丛书

大学化学学习辅导

孟凡昌 张学俊 主 编

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

大学化学学习辅导/孟凡昌等主编.-北京:科学技术文献出版社,
2003.1

(大学基础课学习辅导丛书)

ISBN 7-5023-4024-6

I. 大… II. 孟… III. 化学-高等学校-自学参考资料 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 019677 号

出 版 者:科学技术文献出版社

地 址:北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)100038

图书编务部电话:(010)68514027,(010)68537104(传真)

图书发行部电话:(010)68514035(传真),(010)68514009

邮 购 部 电 话:(010)68515381,(010)68515544-2172

网 址:<http://www.stdph.com>

E-mail:stdph@istic.ac.cn;stdph@public.sti.ac.cn

策 划 编 辑:聂翠蓉

责 任 编 辑:孙江莉

责 任 校 对:赵文珍

责 任 出 版:刘金来

发 行 者:科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者:北京国马印刷厂

版 (印) 次:2003 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:850×1168 32 开

字 数:450 千

印 张:13.75

印 数:1~6000 册

定 价:16.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书由一批具有长期教学经验的大学教师结合教学中易出现的问题悉心编写。它具有理论结合实际,浅出引导深入等特点,涉及到大学化学的所有重要内容,适用于大学低年级学生自学参考,还可供大学化学类教师作参考书使用。

我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干

科学技术文献出版社是国家科学技术部所属的综合
性出版机构,主要出版医药卫生、农业、教学辅导,以及科技
政策、科技管理、信息科学、实用技术等各类图书。

编委会名单

主 编	孟凡昌	张学俊	
编 委	徐 斌	张海丽	郑 穹
	董平安	张学俊	杨义勇
	李 琼	孟凡昌	

前 言

试想从 10^{-15}m 的微观粒子到 10^{15}m 的太阳系,这一系列物质层次,哪一个层次最引人入胜,令人心旷神怡?

让我们比较一下,一支粉笔,一根香肠和一根铁棒,它们是由不同的原子—分子组成的,但是,却是由相同的质子、中子和电子组成的,在原子—分子这一物质层次,物质的性质发生了多么大的变化呀!而在其余的物质层次则不是这样,例如,一粒砂子,一块石头,一座山脉,这些物质层次就没有什么根本的变化。

再想一想,地球在四十六亿年前是一个炽热的星体,经过多少亿年的化学变化开始有了低等生命,再由低到高,经过漫长的岁月,进化到人类社会的今天。天底下还有比这更神奇的事情么?这些都是由于在原子—分子这一物质层次发生变化而导致的。所以,在物质世界中,化学是最具魅力的,而且化学是自然科学中的中心学科。

本书的编写目的是为大学低年级学生提供一本有关化学基础课的辅导材料,让学生在寻求答案和领会要点时,多一个选择。

参加编写的有孟凡昌,张学俊(第一章);张海丽(第二、三、四章);徐斌(第五、六、七、八章);董平安(第九、十章);张学俊、杨义勇(第十一章);郑穹(第十二、十三章);李琼(第八章的部分内容)。在充分尊重各章编者的前提下,由孟凡昌,张学俊对全书通读整

理。

限于阅历和学识,书中可能存在不少错误,恳请读者批评指正。

全体编委

2002年7月

于武汉大学

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 化学发展简史	(2)
§ 1.2 化学的含义	(5)
§ 1.3 化学的分支学科	(7)
§ 1.4 化学的发展方向	(8)
§ 1.5 大学化学的学习方法	(9)
第二章 物质的状态	(12)
§ 2.1 气体	(13)
§ 2.2 液体	(21)
§ 2.3 固体	(28)
§ 2.4 等离子体	(33)
综合练习	(34)
第三章 化学热力学	(39)
§ 3.1 热力学基本概念	(41)
§ 3.2 热力学第一定律与化学反应热效应	(44)
§ 3.3 盖斯定律	(47)
§ 3.4 化学反应方向的判断	(55)
§ 3.5 化学平衡	(64)
综合练习	(73)
第四章 化学反应速率	(77)
§ 4.1 化学反应速率及表示方法	(78)
§ 4.2 基元反应和反应级数	(81)

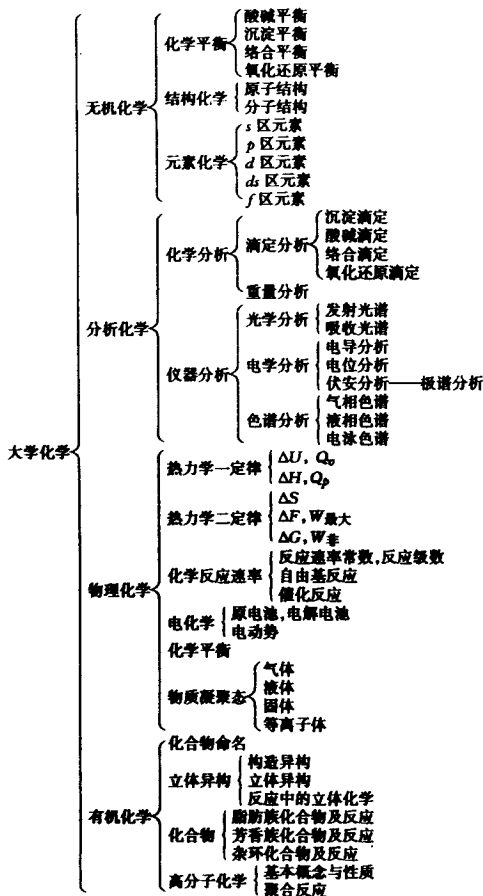
§ 4.3	反应速率理论	(87)
§ 4.4	影响反应速率的因素	(88)
	综合练习	(92)
第五章	酸碱平衡及滴定分析法	(96)
§ 5.1	质子理论	(97)
§ 5.2	水的质子自递平衡及纯水的 pH 值	(99)
§ 5.3	弱酸碱的电离平衡	(100)
§ 5.4	水溶液中氢离子浓度的计算	(106)
§ 5.5	滴定分析	(110)
	综合练习	(121)
第六章	沉淀反应及沉淀平衡	(124)
§ 6.1	溶度积	(125)
§ 6.2	沉淀平衡移动	(129)
§ 6.3	沉淀的转化及分步沉淀	(133)
§ 6.4	沉淀的形成	(135)
§ 6.5	重量分析结果计算	(140)
§ 6.6	沉淀滴定法	(142)
	综合练习	(144)
第七章	氧化还原反应与电化学	(147)
§ 7.1	氧化还原方程式及其配平	(148)
§ 7.2	化学电池及其电动势	(152)
§ 7.3	标准电极电势的应用	(158)
§ 7.4	滴定分析应用	(167)
§ 7.5	应用电化学	(176)
	综合练习	(180)
第八章	络合物及络合平衡	(183)
§ 8.1	络合物的基本知识	(184)
§ 8.2	络合物在溶液中的平衡	(193)

§ 8.3 络合滴定的基本原理	(203)
综合练习	(207)
第九章 原子结构	(211)
§ 9.1 氢原子光谱和玻尔理论	(212)
§ 9.2 核外电子运动的特性——波粒二象性	(214)
§ 9.3 波函数和原子轨道	(215)
§ 9.4 径向分布函数和角度分布函数	(220)
§ 9.5 屏蔽效应和钻穿效应	(224)
§ 9.6 多电子原子的原子轨道能级	(227)
§ 9.7 原子结构与元素周期系的关系	(232)
综合练习	(239)
第十章 分子结构	(241)
§ 10.1 离子键理论	(242)
§ 10.2 价键理论	(247)
§ 10.3 杂化轨道理论	(252)
§ 10.4 价层电子对互斥理论	(259)
§ 10.5 分子轨道理论	(264)
§ 10.6 键参数和分子的极性	(275)
§ 10.7 分子间作用力和氢键	(278)
§ 10.8 几种晶体类型和某些性质	(284)
综合练习	(284)
第十一章 元素化学	(286)
§ 11.1 元素周期表与原子结构	(287)
§ 11.2 元素性质的周期性	(291)
§ 11.3 非金属元素化学	(299)
§ 11.4 金属元素	(310)
§ 11.5 过渡金属	(317)
综合练习	(326)

第十二章 有机化学	(332)
§ 12.1 有机化合物的命名.....	(333)
§ 12.2 立体异构.....	(336)
§ 12.3 烷烃.....	(341)
§ 12.4 烯烃.....	(343)
§ 12.5 炔烃和二烯烃.....	(347)
§ 12.6 脂环烃.....	(350)
§ 12.7 卤代烃.....	(352)
§ 12.8 醇和醚.....	(357)
§ 12.9 醛和酮.....	(362)
§ 12.10 羧酸、取代羧酸及其衍生物.....	(367)
§ 12.11 苯及有关化合物	(371)
§ 12.12 酚和醌	(376)
§ 12.13 含氮化合物	(379)
§ 12.14 杂环化合物及非苯芳烃	(385)
第十三章 高分子化学	(389)
§ 13.1 高分子概念及命名.....	(390)
§ 13.2 高分子化合物的基本结构.....	(393)
§ 13.3 高分子化合物的分子运动和力学性质.....	(399)
§ 13.4 自由基链式聚合.....	(404)
§ 13.5 逐步聚合反应.....	(409)
§ 13.6 离子、配位和开环聚合反应及聚合物的化学 反应.....	(414)
§ 13.7 自由基链式共聚反应.....	(422)
主要参考文献	(425)

第一章 绪 论

知识网络图



§ 1.1 化学发展简史

化学的发展和其他学科一样,是随着历史的进程,在对自然界认识的不断深入中逐渐形成、发展、完善的。对化学过去的了解不只是作为历史知识,更重要的是懂得前人在化学实验和理论研究中的思维逻辑、推理、归纳和演绎的传统方法,并从他们的经验中吸取有益的东西。

在所有学科中,化学有着最为悠远的历史,从旧石器时期猿人有意识地控制利用火到炼丹术、炼金术,都是与化学有关的。然而真正作为一门科学,对其进行研究并建立起相应的假设和学说,是从 17 世纪中叶波义耳(R. Boyle, 1627—1691)为化学元素作出科学的定义后开始的,并进入了长达近 250 年的近代化学时期,而此前的化学被划归为古代及中古时期的朴素自然观。

1661 年,在那个认为物质是由亚里士多德的“水、土、火、气”四元素或由“硫、汞、盐”等元素组成的时代,波义耳指出:“我指的元素应当是某些不由任何其他物质所构成的原始的和简单的物质或完全纯净的物质”,“是具有一定确定的、实在的、可觉察到的实物,他们应该是用一般化学方法不能再分解为更简单的某些实物”。然而,在近代化学时期中,错误的燃素说就统治了约 100 年。是法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794)于 1777 年经过大量的燃烧实验才正式命名那种比空气更助燃,使呼吸轻松的气体为氧气“Oxygen”,使燃素说彻底破产。可是在拉瓦锡的研究遇到困难的时候,是英国化学家普利斯特里(J. Priestley, 1733—1804)告诉了他制取氧气的实验,他比拉瓦锡更早获得纯的氧气并进行了研究,由于他顽固坚持燃素说,把这一广受后人赞誉的成果让给了拉瓦锡。

此后,化学在对物质和物质的变化研究上从定性的朴素认识进入了定量的研究,大量的元素被发现并获得其单质。这时化学已成了一门重要的自然科学,它要说明和研究的现象本质是原子间的化分和化合。道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)正是抓住了这个学科的最主要最基本的问题,提出了原子学说,这标志着近代化学发展的开始。然而在这个学说提出时,由于当时实验仪器的落后,仅围绕化学反应的定比定律,也就是当量反应定律的辩论,就经历了 80 多年才结束。同样,道尔顿于 1803 年 10 月提出的原子论学说也到了 19 世纪 60 年代才确立,形成了统一的原子—分子理论。

在这一时期里,意大利物理学家阿佛加德罗(A. Avogadro, 1776—1856)于1811年提出:一切气体在相同体积中含有相等数目的分子。他通过气态反应时单质的体积比,成功地确定了 H_2O 和 NH_3 的分子式。但其理论含有任何单质气体分子都是由相同个数的原子组成的谬误,再加之当时道尔顿坚决认为同类原子是相互排斥,不能结合成分子的。那时盛行的电化二元论,即所有元素的原子都是在化合时相互感应带上相反电荷而发生化合,同种原子是不能发生此种异电荷感应的,故不可能有同原子分子。这与阿佛加德罗的分子学说有不相容之处,致使这一学说被冷落了近半个世纪。

这一时期中还有一个重大发现就是元素周期律。元素周期律的研究从1829年德国人贝莱纳从已知的54个元素中发现了几个相似性质的“三元素组”就已开始了。到了19世纪60年代,法国人尚古多(Chancourtois, 1820—1886)创造了按原子量大小循序标记的螺旋图,提出了元素性质周期性重现的规律。1864年英国人欧德林提出了《原子量和元素符号表》,同年德国人迈尔(J. L. Meyer, 1830—1895)也在其书中刊出了《六元素表》,1865年英国人纽兰兹(J. A. R. Newlands, 1837—1898)按原子量排序并发表了《八音律表》,之后,1864年2月门捷列夫(Д. и. Менделеев, 1834—1907)发表了关于周期律的图表, J. L. 迈尔于1868年发表了著名的《原子体积周期性图解》,这一图解比门捷列夫的第一个表更完善。尽管这样,当时科学界并不承认元素周期律,还对他们进行攻击和非难。英国化学家嘲笑纽兰兹的《八音律表》,甚至讽刺说:“是否尝试把元素按符号字母的次序排列,这样或许可能得到更精彩的符合。”纽兰兹因此倍感失望,转而研究起制糖工艺。门捷列夫在他的老师齐宁训诫他不务正业的压力下,不顾名家的指责、嘲笑,于1871年又发表了第二个元素周期表,划分了主副族元素,并成功地预言了当时还未发现的镓(Ga)、钪(Sc)、锗(Ge)的存在,修正了铟、铀、铈、钇等及铂族元素的原子量,完成了科学上的一个勋业。

近代化学时期是化学取得丰硕成果和基础理论形成的大发展时期。硫酸工业、制碱工业、氨的合成使无机化学有了巨大发展;湿法检验、系统定性、重量分析法以及容量分析法的相继建立形成了分析化学分支,对社会的发展和生产起了极大的推动作用;维勒(F. Wöhler, 1800—1882)用无机物合成了尿素,有机化合物结构理论的建立,有机立体化学的发展,以及从煤焦油的工业利用发展起来的苯结构的研究和有机合成工业,奠定了有机化学的理论基础

和实验方法;热力学一、二、三定律也是在这一时期提出来的,它们促进了化学平衡、复相平衡、质量作用定律、化学动力学及催化作用等研究和理论的建立,形成了又一支学科——物理化学。特别是其中电化学的实验方法及其理论与现代化学的开始有着密切的联系。

现代化学开始于 19 世纪末。由于电在社会实践和生产实践中的广泛应用,人们对电的研究越来越关注。早在 1836 年作为戴维助手的法拉第(M. Faraday, 1791—1867)就曾观察研究过低压气体的放电现象,到 1895 年德国人伦琴(W. K. Röntgen, 1845—1923)发现一种未知的射线,他称之为 X 射线,从而使对物质和化学变化更深层次的了解和研究广受重视。在伦琴之前 20 年,英国人克鲁克斯(W. Crookes, 1832—1919)在同样的实验中就已经发现实验台附近的照像底片坏了;美国人古德史培德在 1890 年也曾偶然得到一张线圈 X 光照片,可他们都没有意识到这是射线的影响。伦琴虽也是偶然发现 X 射线,但却表现出他对实验的认真和善于思考的品质。

X 射线的研究引起了对放射性元素研究的热情。元素的放射性使人们联想到原子内部可能发生着的变化,再把原子看成是个固体小球已显得不适用了。这期间,卢瑟福通过实验提出了原子核的模型。放射性元素的研究加深了对原子内部结构的了解,解释了元素周期表中少数原子质量顺序颠倒的现象。在这个时期,除了化学自身在飞速发展外,物理、数学、生物等其他学科的发展更促进了化学研究的深入。一个重要的特点就是检测手段的先进。质谱、发射光谱、电化学和极谱、色谱、X 射线衍射、核磁共振等的相继出现,拓展了对自然界认识的广度和深度;有机工业的发展,碳水化合物环状结构的提出,蛋白质、核酸、生物碱等结构的发现,以及高分子合成、络合物结构,还有 DNA 双螺旋结构的测定,都在这些先进仪器和测量方法中得以完成,使人类自身无法感知的微观世界越来越清晰地呈现出来。

纵观化学发展,从用火到炼金术的漫长时间里,人类对自然界知之甚少;确定了科学的认识观点之后,才于 17 世纪中叶形成了化学,并开始了发展。但是其发展速度也远不能与现代化学时期相比,它用了近 250 年的时间;而现代化学的发展时期也不过就 100 年,却将人类从元素周期表还不完善的时代带入了能测定人类基因信息的时代。这就清楚地说明,科学的发展应该是正确的认识观点和先进的科学技术的结合。

§ 1.2 化学的含义

从中学学习化学开始,我们就被告之:“化学是研究分子分解和化合的”,后又知道:“化学主要是研究物质的分子转变规律的科学”,有的书上还说:“化学是研究物质变化或物质运动的科学”;“是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量间的相互关系”。作为一门古老的学科,其研究的内容随着时间和手段的更新不断地变化、深入。从中古时期的炼丹术、炼金术,到近代化学开始时元素的研究,硫酸工业的兴起,近代有机化学的创立,以至到现代化学研究的广泛、复杂及与其他学科的交叉渗透。要明确地界定其研究对象,给出一个确定的定义,现在就更不容易了。但是作为一门学科,我们至少要知道它的含义。单独对化学进行考察,要弄清其含义也很难,我们可以把它和其他学科放到一起来讨论。

纵观一下物质世界,世界之万物,无论其巨大还是渺小,无论其形状多么不同,也无论其是否有生命,却不外乎都是由元素周期表中近百种元素按不同的方式组成的。再进一步考察又会发现,无论元素的轻重,大小,其单质是气体还是液体,或者固体,又都是由质子、中子、电子等相同的粒子以不同的数量和力组成的。再看看由不同分子以不同数量组成的世间万物,这就提示了我们,从质子、中子、电子甚至夸克开始,物质除了数量上的积聚变化外,其一定阶段形成的物质都有性质上的突变,如由质子等粒子形成不同原子,由原子形成不同的分子,并造成物质单位大小的变化。我们从物质单位大小的角度上来观察世界就会发现(见图 1-1),在核物理和宏观物理之间,在物理学和人类社会、生命科学之间,物质的连结点,就是化学。1993 年在北京召开的第 34 届国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的学术大会上,将“化学——21 世纪的中心科学”列为了中心议题。在图 1-1 中实际上已经圈出来了化学研究涉及到的内容及范围。也就是说化学所研究的物质是在分子、原子和离子这个层面上的。

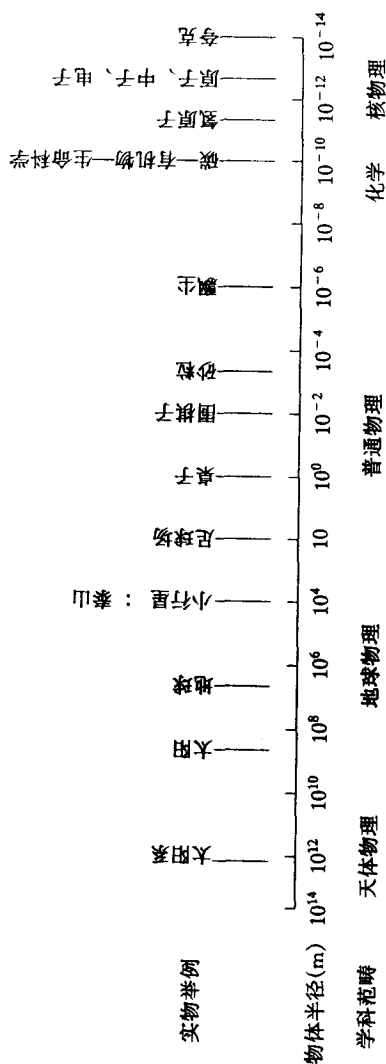


图 1-1 化学位于自然科学的中心位置