

423

06-43

G96

全国教育科学“十五”规划课题项目

普通化学

主 编	郭 永		
副主编	孟双明	黄 丹	
编 委	郭 永	孟双明	黄 丹
	薛万华	王海青	樊月琴
	王尚芝	杨 浩	

南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学 / 郭永等主编. —南京: 南京大学出版社,
2002.7

新世纪高等师范院校专业系列教材

ISBN 7-305-03948-9

I. 普... II. 郭... III. 普通化学—师范大学—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 054310 号

丛 书 名 新世纪高等师范院校专业系列教材
书 名 普通化学
主 编 郭 永
出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093
电 话 025-3596923 025-3592317 传真 025-3303347
网 址 <http://press.nju.edu.cn>
电子邮件 nupress1@public1.ptt.js.cn
经 销 全国各地新华书店
印 刷 江苏兴化印刷有限责任公司
开 本 880×1230 1/32 印张 19 字数 511 千
版 次 2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷
印 数 1—2000
ISBN 7-305-03948-9/O·276
定 价 28.50 元

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购
图书销售部门联系调换

总 序

随着我国科教兴国战略的进一步实施,教师教育改革与发展“十五”规划的全面展开,全国教师教育结构稳步调整,教师教育资源逐步重组,以现有师范院校为主体的教师教育体系不断完善。就师范学院层次而言,我国 2002 年已有师范学院 70 所;另有 28 所师范专科学校通过合并升格为综合学院,仍然保留教师教育的职能与任务。随着办学规模的迅速拓展,一般师范院校普教在校生数均在五千至万人左右。无论是有四十年办学历史的老校,还是刚刚由师专、教院等为基础升格的新校,都面临诸多的困惑与挑战:一、原有的办学模式制约因素。传统的师范院校满足于培养“灌输”型的教师,师范院校的课程设置与教材基本上立足于“够用”这一标准,在前瞻性、系统性等方面比较欠缺。二、区域空间制约因素。传统师范院校往往

满足于为本地区范围培养人才,缺乏交流与流动,与当前涌现的跨地区,甚至是国际性的人才培养方式和培养需求严重不适应。三、规模与质量等矛盾性制约因素。在高等教育规模发展的同时,迫切要求办学水平和办学质量的提高,而课程和教材往往是决定质量的关键性因素。传统的师范院校在课程建设、课程开发以及教材建设方面投入不足、重视不够。四、新技术、新时代发展的挑战。网络技术的发展,校园网的普及,网上学校和网络课程的出现,这些对传统师范教育模式无疑会带来冲击。显然,传统师范教育中教材内容陈旧和滞后,已经不能适应日新月异的形势发展需要,也不适应教师和学生的教与学的要求。因此,必须研究和解决高等师范院校课程与教材面临的这些共同性问题。

高等师范院校的课程与教材关系到人才培养的规格与质量,也是高等师范院校教学建设和教学改革突破口。教师、学生、课程这三个要素中,教师主导和学生主体必然以课程作为中介性载体。“课程”内容不是凝固不变的,而是随时代、社会、教师、学生等因素的变化而不断改变。课程开发的核心不在于创造出更多的课程,而是充分挖掘课程内涵,拓展课程边际,不断更新课程内容,更加贴近学生。而所有这些都必须通过教材体现出来。由此可见,教材在高等师范院校教育教学中具有极其重要的地位和作用。

2001年3月,国家教育部在《关于“十五”期间普通高等教育教材建设与改革的意见》的文件中,要求各高校“以邓小平理论为指导,全面贯彻国家的教育方针和科教兴国战略,面向现代化、面向世界、面向未来,认真贯彻全国第三次教育工作会议精神,深化教材改革,全面推进素质教育。加强组织领导,加大资金投入;实施精品战略,抓好重点规划,注重专业配套,促进推广选用”。

为了贯彻教育部《关于“十五”期间普通高等教育教材建设与改革的意见》、《基础教育课程改革纲要(试行)》、《义务教育课程设置实验方案》,加强教师培养、培训工作的针对性与主动性,推进高等师范院校课程设置与开发,推进课程建设与教材建设,立足“师范学院”这

一特殊而庞大的办学层次,围绕师范院校责无旁贷的服务属性,全国十二个省(自治区)二十余所师范院校与南京大学出版社联合攻关,组成“新世纪高等师范院校课程开发与教材建设研究”课题组和《新世纪高等师范院校专业系列教材》编委会,致力于课程设置、课程结构、课程内容与教材特色的研究,探索并建立适应本层次院校办学实际的人才培养课程结构、课程内容和教材建设体系。通过校际合作,学科互补,明确高等师范学院课程的基本结构和主要标准,推出真正适合本科层次、又不同于综合性师范大学的系列教材。本课题已获得江苏省政府教育科学“十五”规划课题立项、全国教育科学“十五”规划课题立项,同时也得到了教育部领导、教育部师范司领导的高度重视和大力支持。

在课题研究的基础上,我们提出了《新世纪高等师范院校专业系列教材》的编写宗旨和编写原则。首先,要本着“守正出新”的精神,坚持学术规范,坚持实事求是的科研态度,系统介绍本学科的基本知识,广泛吸收目前已有的优秀研究成果,在“守正”的基础上力求挖掘新资料,提出新问题,发现新视角,彻底转变传统教材只考虑教师“教”,不研究学生“学”,不注意培养学生探索精神、自学能力和创新能力的倾向,体现基础性、学术性、前沿性和探索性的统一。其次,要具有针对性。要面向高等师范院校(主要是刚升格的高等师范学院)这一个特殊的教学层面,根据这一层面的师资和学生的实际情况开展教材编写工作,处理好难易程度的关系、“守正”与“出新”的关系、基础课与专业课的关系、中等教育与高等教育如何衔接的关系、师范性与非师范性的关系。针对本层次院校学生的不同需求,在平实、实用的基础上,引导学生进入学术研究领域;同时,重视基础教育课程改革的进展,关注中小学教材的变革和不同版本,并做出呼应和对策。第三,“精品战略”与“人才战略”互动发展。每种教材的主编一般由在学术上有较高造诣的教授或博士担任,参编者一般为副教授或硕士。通过课题研究,推动高质量教材的编写;通过教材的编写,进一步培养、选拔本层次院校的学科带头人,使得教材建设和人才建

设两方面都取得丰硕的成果。

最后,我们热忱地欢迎全国师范院校的专家学者参加本课题的共同研究,对《新世纪高等师范院校专业系列教材》提出宝贵意见,让我们一起开创我国高等师范教育美好的明天!

新世纪高等师范院校专业系列教材编委会

2002 年 6 月

新世纪高等师范院校专业系列教材

编 委 会

学 术 顾 问	王德滋	孙义燧	袁振国
	朱小蔓	谢安邦	
编 委 会 主 任	周建忠	任天石	
编委会副主任	左 健		
编 委 会 成 员	(按姓氏笔画为序)		
	王兴林	左 健	任天石
	许金生	刘 建	刘海涛
	刘焕彬	吴孝成	陈江风
	余三定	金鑫荣	周建忠
	赵大宇	赵立兴	郭 永
	熊术新	黎大志	薛家宝
	戴修法		

目 录

第一章 化学热力学基础	(1)
第一节 热力学基本概念	(3)
第二节 化学反应热	(11)
第三节 化学反应方向	(32)
第四节 化学反应限度——化学平衡	(56)
第五节 化学平衡移动	(66)
思考题	(71)
习 题	(73)
阅读材料：非平衡态热力学和耗散结构理论简介	(76)
科学家介绍：吉布斯	(81)
第二章 化学反应速率	(83)
第一节 反应速率的概念	(84)
第二节 影响化学反应速率的因素	(87)
第三节 特殊类型化学反应的动力学规律	(106)
思考题	(117)
习 题	(118)
阅读材料：化学振荡反应	(119)
科学家介绍：李远哲	(123)
第三章 溶液与胶体	(125)
第一节 溶液的通性	(125)
第二节 单相离解平衡	(137)

第三节	多相离解平衡.....	(148)
第四节	配位离子的离解平衡.....	(156)
第五节	胶体.....	(166)
思考题		(176)
习 题		(177)
阅读材料	生物体液如何维持酸碱平衡	(179)
科学家介绍	路易斯	(182)
第四章	电化学基础	(184)
第一节	原电池.....	(185)
第二节	电极电势及其应用.....	(192)
第三节	原电池热力学.....	(205)
第四节	电解与电化学技术.....	(208)
第五节	金属的腐蚀与防护.....	(218)
第六节	化学电源.....	(223)
思考题		(227)
习 题		(228)
阅读材料	化学传感器简介	(232)
科学家介绍	法拉第	(236)
第五章	物质结构基础	(238)
第一节	氢原子结构的近代概念.....	(238)
第二节	多电子原子结构和周期系.....	(254)
第三节	化学键和分子构型.....	(268)
第四节	晶体结构.....	(300)
思考题		(306)
习 题		(309)
阅读材料	道尔顿与现代原子论	(313)
科学家介绍	门捷列夫	(318)
第六章	化学与材料科学	(321)
第一节	概述.....	(321)

第二节	金属材料·····	(326)
第三节	无机非金属材料·····	(340)
第四节	合成高分子材料·····	(355)
第五节	复合材料·····	(376)
	思考题及习题·····	(380)
	阅读材料：纳米科技与纳米材料·····	(381)
	科学家介绍：吕·查德里·····	(384)
第七章	化学与生命科学·····	(386)
第一节	蛋白质、酶·····	(387)
第二节	脱氧核糖核酸(DNA)与基因工程·····	(405)
第三节	微量元素与人体健康·····	(416)
第四节	常用药物简介·····	(430)
第五节	农药简介·····	(436)
	思考题及习题·····	(442)
	阅读材料：化学仿生学·····	(442)
	科学家介绍：多罗西·霍奇金·····	(444)
第八章	化学与环境保护·····	(446)
第一节	环境污染与人类的关系·····	(446)
第二节	大气污染及其防治·····	(449)
第三节	水污染及防治·····	(464)
第四节	食品污染及防治·····	(476)
第五节	土壤污染及防治·····	(479)
	思考题及习题·····	(481)
	阅读材料：二恶英与环境污染·····	(482)
	科学家介绍：侯德榜·····	(486)
第九章	化学与能源·····	(488)
第一节	能源与社会进步·····	(488)
第二节	能量的化学转化·····	(494)
第三节	节能技术·····	(505)

第四节 核能的开发利用.....	(515)
第五节 现代新能源.....	(525)
思考题及习题.....	(565)
阅读材料：明天的新能源——能源作物	(566)
科学家介绍：哈恩	(568)
附 录	(571)
习题参考答案	(589)
后 记	(592)

第一章 化学热力学基础

内容提要：本章主要讨论化学反应中的能量变化，及其化学反应的方向、限度问题，从而使人们了解一个指定的化学反应在通常情况下是吸热还是放热？反应体系能为我们提供多少能量？及其在指定条件下反应又是朝哪个方向进行？进行到什么程度为止？总之，可对一个化学反应中的能量转化和方向、限度等问题做出判断。

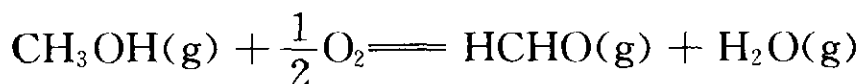
学习要点：(1) 了解热力学第一定律和热化学定律的意义，初步掌握化学反应热效应的计算和热化学定律的应用。(2) 明确热力学第二定律的意义，了解自发变化的共同性质及其熵函数的微观意义。(3) 初步掌握化学反应的标准摩尔吉布斯函数变($\Delta_r G_m^\ominus$)的近似计算，能应用 $\Delta_r G_m$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应进行的方向。(4) 理解标准平衡常数和实验平衡常数的关系、意义及其与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系，并初步掌握有关计算和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的应用。(5) 掌握浓度和压力，惰性气体对化学平衡的影响规律。

热力学是在研究提高热机效率的人类长期实践中发展起来的。19 世纪建立起来的热力学第一、第二两个定律奠定了热力学的研究基础，使热力学成为研究热能和机械能以及其他形式的能量之间的转化规律的一门学科。20 世纪初建立的热力学第三定律使得热力学臻于完善。

将热力学原理用来研究化学现象以及与化学现象有关的物理现

象,便产生了化学热力学。化学热力学不仅可以用其基本原理解释许多化学现象,而且还能依据这些原理来预测反应的可能性。即一个化学反应在指定条件下能否向预期的方向进行?如能自动进行,可以进行到什么程度?外界条件如温度、压力或浓度等变化对反应方向和限度有什么影响?反应过程中能量变化的数量关系如何?我们可以从体系获得或提供给体系多少能量?这一类有关化学反应方向及平衡问题均是由化学热力学来解决。

化学热力学研究的成果将为化学反应投入实际生产的可能性提供了理论依据。如甲醇脱氢制甲醛。化学热力学分析表明,常温常压下反应趋势很小,甲醇的转化率不到1%。但若体系中通入适量的氧气(空气),将发生甲醇部分氧化脱氢:



在同样的反应条件下,甲醇的转化率几乎达到100%。这是因为体系中同时发生了 H_2 的氧化,使其浓度降到极低,甲醇将不断生成甲醛。这就是目前工业上所采用的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的生产工艺。又如热力学分析表明,常温常压下石墨碳不可能自动变为金刚石炭,由此使人们放弃了许多年来梦寐以求的“点石成金”的试验。但热力学分析还表明,常温常压下当压力提高到 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以上时,有可能实现这一转变,事实上在获得这样高压的装置中已成功地实现了这一转变。

化学热力学在讨论物质的变化时,着眼于宏观性质的变化,不涉及物质的内部结构。即只需知道体系变化过程的始、终态,无需注意变化过程的细节,因而所得结论非常可靠,就是在量子力学震撼全球的今天仍然稳如泰山。但因不考虑物质内部结构和变化过程的细节,又使得化学热力学的应用受到一定的局限性。

化学热力学涉及的内容深刻而广泛,作为基础我们只对其化学热力学最基本的概念、原理、方法和应用作一介绍。

第一节 热力学基本概念

热力学是从经验总结出的三大定律出发,通过严密准确的逻辑推理来推求体系宏观性质的变化,得出许多有用的结论。在逻辑推理过程中常常用到一些基本概念,其中一些已成为热力学中的专门术语。掌握这些基本概念对于准确领会热力学基本原理是十分重要的。

一、体系与环境

在进行实验观察和科学研究时,首先,我们必须明确讨论对象,一般我们将所注意的一部分物质和空间与其余的物质和空间分开,这被区分出来的部分作为研究对象称为体系,有时强调称它为热力学体系;而把与体系密切相关(有物质和能量交换)的周围部分(有限空间)称为环境。体系与环境之间存在着界面,该界面可以是真实的,也可以是虚构的。例如研究冰、水、汽之间的转化时,若将水和冰作为研究体系,周围的水蒸气和容器便是环境,它们之间存在着真实的界面;若以冰、水与水汽作为一个体系,其周围的物质如容器与空气便是环境,则它们之间界面是虚构的。

需要注意的是,体系与环境是为了研究问题的方便而人为划分的,是相对的,并不是固定不变的。原则上讲,对同一问题,无论选取哪一部分作为体系都可解决,只是在处理问题上有简便和繁琐之分,当然我们应尽量选取便于处理问题的部分作为体系。因此正确确立体系是研究热力学问题关键的一步。值得强调的是,体系一旦确定,不得随意更变,否则会出现矛盾。

根据体系与环境之间是否有物质交换和能量交换,把体系分为三类:

(1) 敞开体系 体系与环境之间既有能量交换也有物质交换;

(2) 封闭体系 体系与环境之间只有能量交换,但无物质交换;

(3) 孤立体系 体系与环境之间既无物质交换,也无能量交换;

孤立体系的概念在热力学中是一个重要的概念,但这是一个相对的概念,绝对的孤立体系实际上是不存在的。因为体系与环境之间能量交换不可能完全避免(地球上还找不到一种材料能隔绝重力场和电磁场的影响),只能尽可能减小。在热力学研究中,往往把体系和对体系有影响的部分(环境)合并在一起作为孤立体系。例如,研究水的蒸发过程。用电阻丝加热盛放在烧杯中的水,水吸收热量,一部分蒸发变为水蒸气。当把烧杯内的水视为体系时,则体系与环境(空气与电阻丝)之间既有能量交换又有物质交换,这种体系为敞开体系;如果把水和蒸发到空气中的水蒸气一起视为体系,则体系与环境之间只有能量交换而无物质交换,这种体系为封闭体系;但是,如果把水放置在一个绝热的封闭容器内让其蒸发,“容器内的水和水蒸气”与环境之间既无物质交换又无能量交换,这种体系就是一个孤立体系。

二、体系的状态与状态函数

一个热力学体系在一定条件下,它的温度 T 、压力 p 、体积 V 、浓度 C 、粘度 η …… 等这些宏观物理量有完全确定的值,这时体系处于一定的状态。因此,状态是体系所有宏观性质(包括物理性质和化学性质)的综合表现。而 T 、 p 、 V 、 C 、 η …… 等称为体系的性质。可以说体系的状态是由体系的宏观性质来确定的,或者说是用体系宏观性质来描写的。这些性质改变时,体系的状态就随着变化,因此又把这些性质称为热力学变数或热力学函数。

热力学函数是描述体系状态的,是体系状态的单值函数。而体系处于一定状态时,体系的这些热力学函数有唯一确定的值;体系状态改变时,这些热力学函数随之变化。数学上讲,二者具有变数与函数的关系,即任一热力学性质既是决定体系状态的变数,又是由体系状

态规定的单值函数。如理想气体,描述其状态时,在 T 、 V 、 p 、 n 四个变量中,只要确定三个变量,另一个变量随着而定,即 $V = f(T, p, n)$ 或 $p = f(T, V, n)$ 。可见四个变量中任一个既是描述体系状态的变数又是状态的函数,这仅是讨论问题的角度不同而称呼不同而已。这种函数有两个重要的特征:① 这些函数值只与体系当前的状态有关,而与这个状态是由怎样变化得来的无关。如水在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 kPa 压力下密度为 $9.97 \times 10^2\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,无论从海水淡化,还是从高山冰雪融化得来的都是如此;② 热力学函数的改变值只决定于体系变化过程的始、终态,与变化过程所经历的具体途径无关。在热力学上把具有这种特征的函数称为状态函数。因此热力学性质、热力学函数、状态函数只不过是描述体系状态的这些宏观性质的不同称呼。

体系的热力学性质可以分为广度性质和强度性质。

广度性质:又称为容量性质,这种性质与体系中物质的数量成正比,具有简单的加和性,即体系总的性质是组成该体系各部分该性质的简单加和。如体积 V 、热力学能 U 、熵 S 、焓 H 、热容量 C_p ……等等。

强度性质:与体系内物质的数量无关,由体系自身性质决定,不具有简单的加和性。如温度 T 、压力 p 、浓度 C 等。

显然,广度性质除以体系的量后就变成与体系的量无关的强度性质,如摩尔体积 V_m 、摩尔热容 $C_{v,m}$ ……。

如果体系内各部分的所有强度性质皆相同,则此体系是均匀的,称为均相体系,否则为复相体系。

应该注意,体系内各个性质是相互依赖、相互关联的,并不完全独立。只要少数几个性质确定后,其余的性质也就完全确定了,体系的状态也就确定了。如一定量的液态水,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 kPa 的压力下,其密度 ρ 、折光率 η 等都有确定的值。大量事实证明,在无外力场存在的条件下,对于无化学变化和相变化的均相封闭体系,只要指定两个独立变化的性质,则体系的其余性质随之而定,这种体系又叫做双变量体系。

三、热力学平衡态与过程

热力学状态实际上是指热力学平衡态,一个热力学体系处于平衡态时,体系的宏观性质均匀而不随时间变化,这时体系的性质才有确定的值。热力学平衡态一般说来包括下列四个平衡:

热平衡:若体系内各部分无绝热壁存在,体系达热平衡后各部分温度相等。

力学平衡:体系内无刚性壁存在时,达力学平衡后各部分压力相等。

相平衡:若体系内存在有几个相,体系达相平衡后,相与相之间无物质转移。

化学平衡:体系达化学平衡时,体系内无宏观化学反应进行,反应体系各物质的浓度不随时间改变。

应当注意,当体系处于热力学平衡态时,体系的宏观性质必须是均匀的。如两端维持恒定温差热流的液体,会形成稳定温度梯度,虽各处的温度不随时间变化,但不均匀,此种状态属于定态而不是平衡态。

体系处于热力学平衡态是相对的,有条件的,一旦条件发生变化(如环境的温度、压力发生变化),体系的性质与状态也会随之改变。当体系从一个平衡态变化到另一个平衡态,这时称体系发生了一个过程,而体系在变化过程中所经历的具体步骤称为途径。在热力学中可以将常遇到的过程分为三大类:

(1) 简单物理变化过程 指体系的状态参数 p 、 T 、 V 发生变化的过程。如体系的温度保持不变的恒温过程;压力保持不变的恒压过程;体积保持不变的恒容过程;环境压力不变的恒外压过程;体系反抗环境压力为零的自由膨胀过程;绝热过程;循环过程……等等。

(2) 相变化过程 指体系相态发生变化的过程,如液体的蒸发,固体的熔化、升华,以及两种晶型之间相互转变过程。