

780783

清华大学教材

34

7261

# 大学化学

刘国璞 白广美 廖松生 主编

DAXUEHUA XUE



清华大学出版社

780783

34

7261

34  
7261

# 大学化学

刘国璞 白广美 廖松生 主编

清华大学出版社

## 内 容 简 介

本书是清华大学普通化学教材,是在多年教学实践的基础上,参阅国内外同类教材写成。为了满足不同专业的需要,内容选择较宽;展望科学技术发展的趋势,引进了化学热力学和量子化学、电子对互斥、分子轨道等近代理论,叙述深入浅出,便于自学。

全书以化学反应规律及物质结构和性质的关系为主线,包括:化学反应中的能量变化、化学反应的方向和限度、化学动力学、分散系、离子平衡和离子互换反应、氧化还原反应与电化学、原子结构与元素周期系、化学键与分子及晶体的结构、无机物的性质、有机物等十章。

书末有二十个附录,内容相当丰富。

本书可作大专院校教材、化学化工科技人员参考书以及自学用书。

## 大 学 化 学

刘国瑞 白广美 廖松生 主编



清华大学出版社出版

北京 清华园

河北省固安县印刷厂印装

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售



开本: 787×1092 1/16 印张: 27 $\frac{3}{4}$  8K插页一张 字数: 688千字

1985年12月第一版 1986年2月第二次印刷

印数: 2001~17000

统一书号: 15235·198

定价: ~~4.65元~~

3.00元

## 编 者 的 话

根据教育要“面向现代化，面向世界，面向未来”的精神，根据国内外大学化学教学形势的发展和非化学化工专业的大学化学教学大纲的要求，确定下列编写原则：

一、根据大学化学课程的性质和任务以及非化学化工专业的实际状况，本书力图以化学热力学所阐明的化学反应规律及物质结构和性质的关系这两条线索为主线选择内容，使学生能在较短的时间内掌握化学运动的基本规律。在少而精的原则下，适当照顾各专业对化学基础的需要，教材内容适当放宽。有些章节和加“\*”的内容可根据专业需要进行选择。

二、从我国的实际出发，尽可能地反映本门课程的新进展和近代理论，同时注意与中学知识的衔接。学生在中学虽然学到了许多化学的基本知识，但是对于化学中一些核心问题和近代理论，例如化学中的基本问题之一——判断化学反应方向的一般准则、物质结构的近代理论、应用很广的过渡元素等都很少涉及。对于一个处在当今所谓知识爆炸时代的科技工作者来说，只有用近代自然科学武装起来，才能适应四化建设和科学技术飞速发展的需要，上述情况显然是不能满足要求的。因此我们在中学化学的基础上，在教材中引进了化学热力学和量子理论、电子对互斥、分子轨道等近代理论，理论上比中学化学有了较大幅度的提高。

三、力图从学生的认识规律出发，联系生产和生活的实际，深入浅出地讲清基本理论和概念，便于学生自学。例如，我们在讨论热力学第一、二定律时，不是着眼于过多的数学推导和过深的理论探讨，而是着重讨论两定律在化学上的应用，使学生既易于掌握，又感到有兴趣，正如有的学生反映说：“学了化学热力学基础，开阔了眼界，使我们对于一个反应能否朝某方向进行这个中学时代悬而未决的问题得到了解决。”又如，在电解质溶液部分，为了解决公式多、内容杂乱的问题，我们着重论述均相和不均相平衡以及用综合平衡常数  $K_c$  判断离子互换反应进行的方向和限度，学生反映线索清楚。关于原子结构部分，则在中学所学电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子自旋等概念的基础上，先讨论四个量子数，然后由三个轨道量子数引出波函数，学生比较容易接受。

四、从物质的重要物理化学性质出发，组织元素和无机化合物的教材。根据我们多年的教学实践，对这部分内容采取分散和集中相结合的处理方法。一部分内容分散在前八章，结合有关理论加以叙述，大部分内容则集中在第九章讨论。过去这一部分内容按族叙述，学生反映枯燥无趣，近年来由于学时紧张而往往被挤掉。本书在第九章中，力图以常见物质的一些重要物理化学性质为纲，用物质结构理论及化学反应的一般原理和规律分析有关的性质及其在周期系中的变化趋势。这样，既是对分散在各章中具体知识的系统总结，又是对前面所学理论的应用，使学生在学一些物质性质的同时，还学到了运用基本理论分析实际问题的方法，从而加深对化学理论的理解，提高对学习化学的兴趣。

五、本书严格采用国际单位制及其并用单位。本书每章之后有小结和基本要求，有复习思考题和习题。加“\*”的题是与加“\*”的内容相对应的或较难的题。为了便于读者查阅常见的数据和资料，本书最后附有二十个附录，内容较丰富。

本书是多年来我校普通化学课教学实践的总结，是在历年讲义的基础上，参阅了一些国内外教科书编写而成的。绪论、第七、八章和阅读材料 I 及 IV 是由刘国璞编写的；第一、二、三、章是由刘国璞、张翠宝编写的；第四、五、六章和阅读材料 II、III、V 是由白广美

编写的；第九、十章是由廖松生编写的。全书最后由刘国璞统串定稿。全书草图由白广美绘制。本书部分章节经周昕同志审阅。编写本书的参考书目汇列于书后，恕不按章节一一详注。曾经参加过讲义编写工作的还有张克铨、徐功骅、管元美等同志。由于我们的水平所限，错误和不妥之处尚祈读者惠予指正。

编 者

1985.1 于清华园

# 目 录

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 绪 论                    | ( 1 ) |
| §0-1 化学与其它学科的关系以及大学化学  |       |
| 课程的性质和任务               | ( 1 ) |
| 0-1-1 化学与其它学科的关系       | ( 1 ) |
| 0-1-2 大学化学课程的性质、任务和内容  | ( 2 ) |
| 0-1-3 大学化学的学习方法        | ( 2 ) |
| §0-2 预备知识              | ( 3 ) |
| 0-2-1 物质的量的单位——摩尔和摩尔质量 | ( 3 ) |
| 0-2-2 气体定律             | ( 4 ) |
| 小结和基本要求                | ( 7 ) |
| 复习思考题                  | ( 7 ) |
| 习题                     | ( 8 ) |

## 第一篇 化学反应的一般原理

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 第一章 化学反应中的能量变化       | ( 10 ) |
| §1-1 热力学第一定律         | ( 10 ) |
| 1-1-1 热力学中的常用术语      | ( 10 ) |
| 1-1-2 热力学第一定律        | ( 12 ) |
| §1-2 化学反应的热效应与焓变     | ( 16 ) |
| 1-2-1 恒容反应热及其测量方法    | ( 16 ) |
| 1-2-2 恒压反应热与焓变       | ( 17 ) |
| 1-2-3 计算举例           | ( 18 ) |
| §1-3 盖斯定律和化学反应热效应的计算 | ( 20 ) |
| 1-3-1 热化学方程式的写法      | ( 21 ) |
| 1-3-2 盖斯定律           | ( 21 ) |
| 1-3-3 计算恒压反应热的几种方法   | ( 23 ) |
| *§1-4 反应热与温度的关系      | ( 28 ) |
| 1-4-1 热容与温度的关系       | ( 29 ) |
| 1-4-2 恒压反应热与温度的关系    | ( 29 ) |
| 本章小结和基本要求            | ( 30 ) |
| 复习思考题                | ( 31 ) |
| 习题                   | ( 31 ) |
| 第二章 化学反应的方向和限度       | ( 36 ) |

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| §2-1 热力学第二定律和自发过程的推动力            | ( 36 ) |
| 2-1-1 自发过程的方向性和热力学第二定律           | ( 36 ) |
| 2-1-2 自发过程的推动力                   | ( 36 ) |
| §2-2 熵和熵变                        | ( 38 ) |
| 2-2-1 混乱度                        | ( 38 ) |
| 2-2-2 熵的物理意义和性质                  | ( 38 ) |
| 2-2-3 影响熵值的因素                    | ( 39 ) |
| 2-2-4 物理、化学过程的熵变 $\Delta S$      | ( 40 ) |
| §2-3 化学反应的判据                     | ( 42 ) |
| 2-3-1 有用功——化学反应自发性标准             | ( 42 ) |
| 2-3-2 自由能变化 $\Delta G$ ——化学反应的判据 | ( 43 ) |
| 2-3-3 标准自由能变化 $\Delta G^\circ$   | ( 45 ) |
| §2-4 温度对化学反应方向的影响                | ( 48 ) |
| 2-4-1 Gibbs方程及其含义                | ( 48 ) |
| 2-4-2 温度对反应自发性的影响                | ( 48 ) |
| 2-4-3 运用Gibbs方程进行计算              | ( 49 ) |
| §2-5 非标准状态下化学反应的方向和限度            | ( 52 ) |
| 2-5-1 非标准态化学反应方向的判断              | ( 53 ) |
| 2-5-2 化学反应的限度——化学平衡              | ( 55 ) |
| 2-5-3 影响化学平衡的因素                  | ( 59 ) |
| 本章小结和基本要求                        | ( 63 ) |
| 复习思考题                            | ( 64 ) |
| 习题                               | ( 65 ) |
| 第三章 化学动力学简述                      | ( 70 ) |
| §3-1 反应速度的含义和测定方法                | ( 70 ) |
| 3-1-1 反应速度的含义和表示法                | ( 70 ) |
| 3-1-2 测定反应速度的方法                  | ( 71 ) |
| §3-2 化学反应的历程和速度理论                | ( 72 ) |
| 3-2-1 化学反应历程                     | ( 73 ) |
| 3-2-2 化学反应速度理论和活化能               | ( 73 ) |
| §3-3 反应速度与浓度的关系                  | ( 76 ) |
| 3-3-1 质量作用定律                     | ( 76 ) |
| 3-3-2 反应的级数                      | ( 77 ) |
| 3-3-3 浓度与时间的关系方程                 | ( 8 )  |
| §3-4 反应速度与温度的关系                  | ( 83 ) |
| 3-4-1 碰撞理论对速度与温度关系的解释            | ( 83 ) |
| 3-4-2 阿仑尼乌斯公式                    | ( 83 ) |
| §3-5 反应速度与催化剂                    | ( 86 ) |
| 3-5-1 催化剂的作用机理                   | ( 86 ) |

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 3-5-2 催化剂的选择性 .....         | ( 88 ) |
| 3-5-3 自催化反应、助催化剂和催化毒物 ..... | ( 89 ) |
| 本章小结和基本要求 .....             | ( 89 ) |
| 复习思考题 .....                 | ( 90 ) |
| 习题 .....                    | ( 90 ) |
| 阅读材料 I 新能源的探索、开发和利用 .....   | ( 94 ) |

## 第二篇 分散系和水溶液中的化学反应规律

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| <b>第四章 分散系</b> .....           | ( 102 ) |
| §4-1 分散系的分类和水的相图 .....         | ( 102 ) |
| 4-1-1 分散系的分类 .....             | ( 102 ) |
| 4-1-2 溶液及其浓度表示法 .....          | ( 103 ) |
| 4-1-3 水的蒸汽压和相图 .....           | ( 105 ) |
| §4-2 非电解质稀溶液的依数性(稀溶液的通性) ..... | ( 107 ) |
| 4-2-1 溶液的蒸汽压下降 .....           | ( 107 ) |
| 4-2-2 溶液的沸点升高 .....            | ( 108 ) |
| 4-2-3 溶液的凝固点下降 .....           | ( 109 ) |
| 4-2-4 溶液的渗透压和反向渗透 .....        | ( 111 ) |
| §4-3 胶体 .....                  | ( 114 ) |
| 4-3-1 胶体的制备 .....              | ( 114 ) |
| 4-3-2 胶体的特性 .....              | ( 115 ) |
| 4-3-3 胶体的结构、稳定性和聚沉 .....       | ( 119 ) |
| 4-3-4 高分子溶液与胶体的保护 .....        | ( 120 ) |
| 本章小结和基本要求 .....                | ( 121 ) |
| 复习思考题 .....                    | ( 121 ) |
| 习题 .....                       | ( 122 ) |
| <b>第五章 离子平衡和离子互换反应</b> .....   | ( 124 ) |
| §5-1 均相离子平衡 .....              | ( 124 ) |
| 5-1-1 弱酸、弱碱的电离平衡 .....         | ( 124 ) |
| 5-1-2 同离子效应和缓冲溶液 .....         | ( 129 ) |
| 5-1-3 配位离子(络离子)的离解平衡 .....     | ( 135 ) |
| §5-2 多相离子平衡 .....              | ( 138 ) |
| 5-2-1 溶解平衡的特点和溶度积常数 .....      | ( 138 ) |
| 5-2-2 溶度积规则及其应用 .....          | ( 141 ) |
| §5-3 离子互换反应的方向和限度 .....        | ( 144 ) |
| 5-3-1 判断离子互换反应方向和限度的准则 .....   | ( 144 ) |
| 5-3-2 各种离子互换反应的方向和限度 .....     | ( 146 ) |
| 5-3-3 离子互换反应应用举例 .....         | ( 149 ) |

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 本章小结和基本要求             | ( 152 ) |
| 复习思考题                 | ( 152 ) |
| 习题                    | ( 153 ) |
| <b>第六章 氧化还原反应与电化学</b> | ( 156 ) |
| §6-1 氧化还原反应及其方程式的配平   | ( 156 ) |
| 6-1-1 氧化数和氧化还原反应的基本概念 | ( 156 ) |
| 6-1-2 氧化还原反应方程式的配平    | ( 157 ) |
| §6-2 原电池与电极电位         | ( 161 ) |
| 6-2-1 原电池             | ( 161 ) |
| 6-2-2 电极电位            | ( 163 ) |
| 6-2-3 原电池电动势和自由能变化的关系 | ( 167 ) |
| 6-2-4 影响电极电位的因素       | ( 168 ) |
| §6-3 电极电位的应用          | ( 171 ) |
| 6-3-1 判断氧化还原反应进行的方向   | ( 172 ) |
| 6-3-2 判断氧化还原反应进行的程度   | ( 173 ) |
| 6-3-3 测定溶度积或离解常数      | ( 174 ) |
| §6-4 金属的电化学腐蚀及其防护     | ( 175 ) |
| 6-4-1 金属的电化学腐蚀        | ( 175 ) |
| 6-4-2 金属腐蚀过程的热力学和动力学  | ( 178 ) |
| 6-4-3 金属的防护           | ( 180 ) |
| 本章小结和基本要求             | ( 182 ) |
| 复习思考题                 | ( 182 ) |
| 习题                    | ( 183 ) |
| 阅读材料Ⅱ 电位pH图及其应用       | ( 185 ) |
| 阅读材料Ⅲ 化学电源            | ( 187 ) |

### 第三篇 物质的结构与性质

|                                        |         |
|----------------------------------------|---------|
| <b>第七章 原子结构与元素周期系</b>                  | ( 194 ) |
| §7-1 原子模型与核外电子运动的特殊性                   | ( 194 ) |
| 7-1-1 原子模型发展梗概                         | ( 194 ) |
| 7-1-2 核外电子运动的量子化特性                     | ( 195 ) |
| 7-1-3 核外电子运动的波粒二象性                     | ( 198 ) |
| §7-2 原子中电子运动的描述                        | ( 200 ) |
| 7-2-1 四个量子数及其含义                        | ( 201 ) |
| 7-2-2 原子轨道 $\phi$ 和 $ \phi ^2$ 的含义     | ( 203 ) |
| 7-2-3 原子轨道 $\phi$ 和几率密度 $ \phi ^2$ 的图形 | ( 205 ) |
| 7-2-4 $\phi$ 和 $ \phi ^2$ 图形的画法        | ( 208 ) |
| §7-3 多电子原子的核外电子排布与周期表                  | ( 213 ) |

|            |                     |         |
|------------|---------------------|---------|
| 7-3-1      | 多电子原子能级——原子轨道近似能级图  | ( 213 ) |
| 7-3-2      | 屏蔽效应和钻穿效应           | ( 215 ) |
| 7-3-3      | 核外电子排布规则            | ( 217 ) |
| 7-3-4      | 周期表中各元素原子的电子层结构     | ( 218 ) |
| 7-3-5      | 原子的电子层结构与元素周期表的关系   | ( 221 ) |
| §7-4       | 原子结构与元素性质的周期性变化     | ( 223 ) |
| 7-4-1      | 结构因素在周期表中的变化        | ( 223 ) |
| 7-4-2      | 原子的电离能、电子亲合能及电负性    | ( 227 ) |
| 7-4-3      | 元素的金属性和非金属性         | ( 230 ) |
| 7-4-4      | 根据周期表估计物质的性质        | ( 232 ) |
|            | 本章小结和基本要求           | ( 234 ) |
|            | 复习思考题               | ( 235 ) |
|            | 习题                  | ( 236 ) |
| <b>第八章</b> | <b>化学键与分子及晶体的结构</b> | ( 240 ) |
| §8-1       | 离子键理论与离子型晶体         | ( 240 ) |
| 8-1-1      | 离子键的形成和性质           | ( 240 ) |
| 8-1-2      | 离子的结构               | ( 241 ) |
| 8-1-3      | 离子型晶体的结构和性质         | ( 244 ) |
| §8-2       | 共价键理论(一)——现代价键理论    | ( 249 ) |
| 8-2-1      | 现代价键理论要点及其有关问题      | ( 249 ) |
| 8-2-2      | 轨道杂化理论              | ( 252 ) |
| 8-2-3      | 价层电子对互斥理论           | ( 256 ) |
| *§8-3      | 共价键理论(二)——分子轨道理论简介  | ( 260 ) |
| 8-3-1      | 分子轨道理论的基本要点         | ( 260 ) |
| 8-3-2      | 简单的双原子分子的分子轨道能级图和结构 | ( 262 ) |
| 8-3-3      | 大 $\pi$ 键           | ( 266 ) |
| §8-4       | 共价型物质的性质与结构         | ( 267 ) |
| 8-4-1      | 分子的极性和磁性            | ( 267 ) |
| 8-4-2      | 分子间作用力和氢键           | ( 270 ) |
| 8-4-3      | 分子型晶体的结构和性质         | ( 273 ) |
| 8-4-4      | 原子型晶体与过渡型晶体——大分子物质  | ( 275 ) |
| §8-5       | 金属键与金属型晶体           | ( 276 ) |
| 8-5-1      | 改性共价键理论             | ( 276 ) |
| 8-5-2      | 能带理论                | ( 277 ) |
|            | 本章小结和基本要求           | ( 278 ) |
|            | 复习思考题               | ( 279 ) |
|            | 习题                  | ( 280 ) |
| <b>第九章</b> | <b>无机物的性质</b>       | ( 284 ) |
| §9-1       | 概述                  | ( 284 ) |

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| 9-1-1 元素在周期表中的位置 .....       | ( 281 ) |
| 9-1-2 普通金属与稀有金属 .....        | ( 284 ) |
| §9-2 无机物的物理性质 .....          | ( 287 ) |
| 9-2-1 熔点、沸点与离子的极化作用 .....    | ( 287 ) |
| 9-2-2 无机物的溶解性和颜色 .....       | ( 293 ) |
| 9-2-3 无机物的导电性 .....          | ( 298 ) |
| 9-2-4 物质的磁性 .....            | ( 301 ) |
| §9-3 无机物的化学性质 .....          | ( 303 ) |
| 9-3-1 物质的氧化还原性 .....         | ( 303 ) |
| 9-3-2 无机物的热稳定性 .....         | ( 307 ) |
| 9-3-3 氢氧化物的酸性和碱性 .....       | ( 311 ) |
| 9-3-4 配位化合物 .....            | ( 313 ) |
| 本章小结和基本要求 .....              | ( 318 ) |
| 复习思考题 .....                  | ( 319 ) |
| 习题 .....                     | ( 320 ) |
| <b>第十章 有机化合物</b> .....       | ( 323 ) |
| §10-1 有机化合物的结构和性质 .....      | ( 323 ) |
| 10-1-1 烃类化合物 .....           | ( 324 ) |
| 10-1-2 异构现象 .....            | ( 339 ) |
| §10-2 烃的衍生物 .....            | ( 342 ) |
| 10-2-1 醇、酚和醚 .....           | ( 342 ) |
| 10-2-2 醛和酮 .....             | ( 348 ) |
| 10-2-3 羧酸和酯 .....            | ( 351 ) |
| §10-3 高分子化合物 .....           | ( 356 ) |
| 10-3-1 聚合物的类型 .....          | ( 357 ) |
| 10-3-2 高分子化合物的性质与结构的关系 ..... | ( 358 ) |
| 10-3-3 工程塑料 .....            | ( 361 ) |
| 本章基本要求 .....                 | ( 366 ) |
| 复习思考题 .....                  | ( 366 ) |
| 习题 .....                     | ( 367 ) |
| 阅读材料Ⅳ 光谱分析 .....             | ( 370 ) |
| 阅读材料Ⅴ 环境保护中的化学原理 .....       | ( 373 ) |
| 主要参考书目 .....                 | ( 381 ) |
| <b>附 录</b>                   |         |
| 附录一 国际单位制(SI) .....          | ( 383 ) |
| 附录二 一些基本的物理常数 .....          | ( 386 ) |
| 附录三 一些能量单位换算因子 .....         | ( 387 ) |
| 附录四 一些物质的物理性质 .....          | ( 387 ) |
| 附录五 热力学数据 .....              | ( 389 ) |

|      |                           |         |
|------|---------------------------|---------|
| 附录六  | 一些有机物的标准燃烧热·····          | ( 402 ) |
| 附录七  | 标准键能·····                 | ( 403 ) |
| 附录八  | 一些化学反应的活化能·····           | ( 404 ) |
| 附录九  | 一些溶剂的 $K_o$ 和 $K_f$ ····· | ( 405 ) |
| 附录十  | 弱酸弱碱的电离常数·····            | ( 406 ) |
| 附录十一 | 配位离子不稳定常数的负对数值·····       | ( 407 ) |
| 附录十二 | 溶度积常数·····                | ( 408 ) |
| 附录十三 | 标准电极电位·····               | ( 410 ) |
| 附录十四 | 原子半径·····                 | ( 415 ) |
| 附录十五 | 元素的第一电离能·····             | ( 416 ) |
| 附录十六 | 元素的相对电负性·····             | ( 417 ) |
| 附录十七 | 常见简单离子的半径·····            | ( 418 ) |
| 附录十八 | 环境污染与防护的一些资料·····         | ( 419 ) |
| 附录十九 | 诺贝尔化学奖金历年获奖名单·····        | ( 422 ) |
| 附录二十 | 化学元素发现情况索引·····           | ( 426 ) |

# 绪 论

在绪论中主要讨论两方面的问题：一方面是化学在科学技术和生产中的作用以及大学化学课程的性质、任务和内容；另一方面是学习本课程的一些预备知识。

## § 0-1 化学与其它学科的关系以及 大学化学课程的性质和任务

### 0-1-1 化学与其它学科的关系

自然界是由客观存在的物质组成的。物质是永恒地运动着的。物质的运动形式主要有物理运动（包括机械运动）、化学运动和生命运动。这些运动形式有着不同的本质，相应地就有各种自然科学。在一定的条件下各种运动形式之间可以相互转化。化学运动包含或伴随有物理运动，而生命运动则包含物理运动和化学运动。生命运动是通过化学运动进化、发展出来的，正如恩格斯在《反杜林论》中所说：“生命的起源必然是通过化学途径实现的”。因此化学在自然科学分类中占着中间的特殊位置，它直接联系着物理学和生物学。化学运动的特点是：在原子核不变的情况下，发生了分子组成或原子结合方式的质变。这就决定了化学主要是在分子、原子或离子水平上研究物质的组成、结构与性质的关系以及物质和能量的转化规律的科学。

化学作为一门科学是从原子论开始的。一百多年以来，特别是最近几十年以来，随着其它科学技术和生产水平的提高以及新的精密实验手段和电子计算机的广泛应用，化学有了突飞猛进的发展，不仅形成了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等基础化学分支，而且正在从基本上是描述性的科学向推理性的科学过渡，从主要是定性的科学向定量的科学发展，从宏观现象向微观结构深入，一个比较完整的化学体系正在逐步建立起来。

科学的发展总是相互渗透、相互交叉、相互促进的。化学科学的繁荣也大大促进了其它基础科学和应用科学的发展，并为国民经济许多生产部门的发展打下深厚的理论和技术基础。随着工业、农业、国防和科学技术的现代化，化学已经渗透到各个领域，形成了许多应用化学的新分支和边缘学科。农业化学、医药化学、环境化学、地球化学、宇宙化学、核化学、激光化学、量子化学等雨后春笋般地发展起来，在科学和生产上起着极为重要的作用。目前在世界上出现的以信息技术、生物工程、新型材料、新的能源、海洋开发等五大领域的新技术的发展和应用为主体的技术革命的热潮与化学密切相关。信息技术包括以集成电路技术为核心的电子技术、光导纤维等，而化学则是集成电路技术和光导纤维技术最重要的基础之一。由于二十世纪以来化学和物理学的飞跃发展并向生物学渗透的结果，形成了生物化学和分子生物学，使得生物学取得震惊世界的科学成果，从而诞生了生物工程。这些重大成果几乎都是非生物学家出身的物理学家、化学家或者是他们与生物学家合作研究发现的。材料科学是以化学、固体物理、力学、生物学等为基础的边缘科学，而能源和海洋开发则是涉及到化学、物理学、生物学和各种近代技术的综合性的科学技术。由此可见，上述新技术革命的五支柱中的每个都是由多学科综合交错在一起的近代科学技术，化学都是重要的基础之

一。离开化学和化学工业的发展，这些新技术的发展和运用都是不可能的。所以，当今世界上人们通常把化学和化学工业的发展程度作为衡量一个国家发展程度的重要标志之一。因此，对于一个处在新的技术革命时代的科技工作者来说，若没有广博的科学知识和深厚的自然科学基础，不懂得化学或者没有近代化学的基本观点，是不可能胜任工作的，尤其是不能从事开创性的工作。

### 0-1-2 大学化学课程的性质、任务和内客

如上述，和数学、物理学等学科一样，化学也是理论性很强、内容很丰富的基础学科之一。面对如此丰富多彩的化学内容应该从何学起？随着时代的进步，新技术不断出现，老技术不断被淘汰。但是，老技术中所隐含的物理、化学等自然科学原理并没有过时。自然科学的基本理论只有不断发展和深化的问题，不存在过时被淘汰的问题。当然，作为教育总不能把本学科的各种理论概念都从原始讲到现在，而是要不断更新内容，反映本学科的新成就。因此，对于非化学化工的学生来说，就是要在中学化学的基础上，在尽可能短的时间内，掌握由近代理论和概念所阐明的化学运动的基本规律。大学化学课就是为了适应这一要求而设置的。它是非化学化工专业一门必修的基础理论课。它的具体任务是在中学化学的基础上使学生掌握必需的近代的化学基本理论、基本知识和基本技能；了解这些理论、知识和技能在工程上的应用；培养分析和解决一些实际化学问题的能力以及培养辩证唯物主义观点，为今后的学习和工作打下一定的化学基础，以适应四个现代化和新的技术革命的需要。

本课程包括理论和实验两部分。本书为理论部分，除绪论外共分三篇十章。第一篇是化学反应的一般原理，主要讨论化学热力学和化学动力学的基本原理。学习化学热力学的基本原理可以定量地判断化学反应方向和限度，这对于不学物理化学的非化学化工专业的学生来说是很必要的，因此，书中用较大的篇幅介绍了有关的内容及其应用。第二篇是分散系和水溶液中化学反应规律。因为水溶液体系是最经常、最大量遇到的体系，从热力学的角度讨论其中离子互换和氧化还原两类反应的规律也是很重要的。第三篇是物质的结构和性质。在这一篇中除了讲述原子结构、分子结构和晶体结构的有关理论以外，还要用结构理论和化学反应的一般原理及规律分析工程实际中经常遇到的一些物质（无机物和有机物）的性质，从而加深对前面所学理论的理解，并初步学会运用理论分析实际问题的方法，提高分析问题和解决问题的能力。从以上可以看出，大学化学在理论上比中学化学有大幅度的提高，而这种提高对于一个现代科技工作者是必需的。

### 0-1-3 大学化学的学习方法

学习大学化学和学习其它课程一样，在学习一个新的概念或理论时，首先要注意问题是如何提出的？实验或理论根据是什么？本身的含义和应用条件是什么？有什么实际意义？还存在什么问题？然后再去研究推导过程等具体的细致内容。

由于大学化学课的学时较少，内容较多，因此一定要抓住本课程的主要线索学习。不但要掌握与主线有关的理论和知识，而且要学会运用这些理论分析实际问题的方法。

限于大学化学课程的性质和大一学生的数理基础，在讨论热力学、原子结构等理论时，将着重讨论结论本身的含义及应用，而不进行过多的数学推导，因而要求学生在学时一定要把主要精力放在每个概念、公式或理论的含义及应用条件上，不要过多地去追究它们的数

学来源。

化学是一门以实验为基础的科学,实验在化学中占有重要的地位。不仅要通过理论课学习化学,而且要通过实验学习化学。通过实验,学会和掌握最主要的几项化学实验基本功;巩固、深化和扩大理论课中所学的化学理论和知识;学会运用有关理论或技能解释或解决某些化学现象或问题的方法;培养实事求是的科学态度和严格、准确、细微、整洁的良好科学作风。总之,在学习中要求学生把理论课和实验课很好地结合起来,既要牢固地掌握基本理论和知识,又要学会基本的实验技能,并具有一定的分析和解决实际问题的能力以及科学的思维方法。

## § 0-2 预 备 知 识

本课程涉及到的预备知识较多,本节只讨论用得较多的“物质的量”的有关问题和气体定律,其它预备知识在有关章节讨论。

### 0-2-1 物质的量的单位——摩尔和摩尔质量

#### 一、摩尔

“物质的量”和长度、质量、时间等一样,是一个物理量,符号是 $n$ ,单位是摩尔(mol)。国际计量大会正式规定摩尔的定义如下:

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与0.012千克碳-12的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是分子、原子、离子、电子及其它粒子,或是这些粒子的特定组合。

根据摩尔的定义,12g $^{12}\text{C}$ 中所含碳原子的数目就是1mol。12g $^{12}\text{C}$ 中有多少个碳原子呢?根据实验测定,12g $^{12}\text{C}$ 中约含 $6.023 \times 10^{23}$ 个碳原子。 $6.023 \times 10^{23}$ 这个数字称为阿佛加德罗常数。1mol是 $6.023 \times 10^{23}$ 个微粒的集体。

1mol $\text{H}_2\text{O}$ 含有阿佛加德罗常数个水分子;1mol $\text{OH}^-$ 含有阿佛加德罗常数个 $\text{OH}^-$ ;1mol电子含有阿佛加德罗常数个电子。1mol任何物质的指定基本单元都含有相同的基本单元数。

“物质的量”是表示组成物质的基本单元数目多少的物理量。某物系中所含基本单元数是阿佛加德罗常数的多少倍,则该物系中“物质的量”就是多少摩尔。因此可以说“物质的量”是以阿佛加德罗常数为计数单位,表示物质的基本单元数目多少的物理量。

摩尔和其它计量单位一样,加上SI词头也可构成十进倍数或分数单位:兆摩尔(Mmol)、千摩尔(kmol)、毫摩尔(mmol)等,它们与摩尔的关系如下:

$$1\text{Mmol}=1000\text{kmol}$$

$$1\text{kmol}=1000\text{mol}$$

$$1\text{mol}=1000\text{mmol}$$

#### 二、摩尔质量

原子、分子、离子、电子等微粒都很小,不可能用数数的办法来计量它们的数目。因为一物系所包含的基本单元数的多少与该物系的质量成正比,即基本单元的数目越多,质量就越大,因此我们可以通过准确称取物质的质量来确定其中包含的基本单元数。

1mol物质的质量称为摩尔质量,用符号 $M$ 表示,单位用 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若用 $m$ 表示某物系的质量,则该物系“物质的量”为

$$n = \frac{m}{M} \quad (0-1)$$

这就是任何一个物系的“物质的量”、质量和摩尔质量三者之间的关系式。这和过去通过质量和克分子量求克分子数的公式完全一样，只是名称和概念不同罢了。

〔例0-1〕 100g钛原子的物质的量是多少？

解： 已知钛的原子量  $A_r(\text{Ti}) = 47.88$

∴ 钛原子的摩尔质量  $M(\text{Ti}) = 47.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

又  $m(\text{Ti}) = 100 \text{ g}$

$$\therefore n = \frac{m}{M} = \frac{100 \text{ g}}{47.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.089 \text{ mol}$$

答：100g钛原子的物质的量为2.089mol。

〔例0-2〕 2.5mol的重铬酸钾  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中铬原子和氧原子的物质的量和质量各是多少？

解：已知  $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2.5 \text{ mol}$

∴  $n(\text{Cr}) = 2 \times 2.5 \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$

$n(\text{O}) = 7 \times 2.5 \text{ mol} = 17.5 \text{ mol}$

根据  $n = \frac{m}{M}$  得到

$$m = nM$$

又  $M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{O}) = 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

∴  $m(\text{Cr}) = 5.0 \text{ mol} \times 52.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 260 \text{ g}$

$m(\text{O}) = 17.5 \text{ mol} \times 16.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 280 \text{ g}$

答：其中铬原子的物质的量是5.0mol，质量是260g；氧原子的物质的量是17.5mol，质量是280g。

## 0-2-2 气体定律

### 一、理想气体状态方程

在低压和较高的温度下，气体的  $P$ 、 $V$ 、 $T$  之间的关系可以用下列方程式表示：

$$PV = nRT \quad (0-2)$$

式中的  $P$  为气体的压力，单位是帕斯卡 (Pa)； $V$  为气体的体积，单位是立方米 ( $\text{m}^3$ )； $T$  为气体的热力学温度，单位是开尔文 (K)； $n$  为气体物质的量，单位是摩尔 (mol)； $R$  为摩尔气体常数。 $R$  的数值和单位可根据实验数据由上式确定。由 (0-2) 式得到

$$R = \frac{PV}{nT}$$

在 273.15K 温度和 101325Pa 压力下，测得 1mol 气体的体积为  $22.4136 \text{ L} = 22.4136 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。若体积单位用  $\text{m}^3$ ，将这些数据代入上式得到：

$$\begin{aligned} R &= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.4136 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

若体积单位用L, 将上述数据代入上式, 则得到 $R=8314\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。所以 $R$ 的数值和单位与 $P$ 及 $V$ 的单位有关, 计算时一定要注意。

严格遵守(0-2)式的气体称为理想气体, 所以(0-2)式称为理想气体状态方程式。从微观结构上看, 理想气体的分子有质量而无大小, 分子之间没有相互作用力, 这实际上是不存在的。将理想气体状态方程应用于任何实际气体, 都是近似处理。

## 二、混合气体分压定律

在生产、科学实验和日常生活中所遇到的气体常常是气体混合物。例如空气就是氧气、氮气、稀有气体等几种气体的混合物。混合气体中各组份气体的相对含量, 可以用各组份气体的分压或分体积来表示。

气体的特性是能够均匀地布满它占有的全部空间, 因此任何容器中混合气体的每一个组份, 只要不发生化学反应, 就象单独存在的气体一样, 均匀地分布在整个容器中, 占据与混合气体相同的总体积。混合气体的总压力是由混合气体各个组份共同造成的。恒温时, 各组份气体占据与混合气体相同体积时对容器产生的压力, 叫做该组份气体的分压。

理想气体状态方程不仅适用于纯气体, 也适用于多组份的混合气体。设在体积为 $V$ 的容器中, 盛有1、2、3、... $i$ 种气体, 各自的量为 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、... $n_i$ , 温度为 $T$ , 并且都看成理想气体, 则由 $PV=nRT$ 得到:

$$P_{\text{总}} = n_{\text{总}} \frac{RT}{V} = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) \frac{RT}{V}$$

$$= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_i RT}{V}$$

$$\text{而} \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad \dots$$

$$\therefore P_{\text{总}} = P_1 + P_2 + \dots + P_i = \sum P_i \quad (0-3)$$

这就是英国化学家道尔顿(J·Dalton)于1807年提出的分压定律的数学表达式。这个定律的文字叙述为: 同温同体积时, 混合气体的总压力等于各组份气体分压之和。

从理想气体状态方程很容易证明同温同体积时混合气体总压与每个组份气体分压的关系为:

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} P_{\text{总}} = x_i P_{\text{总}} \quad (0-4)$$

这是分压定律的另一种形式。式中 $x_i$ 为组份气体 $i$ 的物质的量与混合气体总物质的量之比, 称为该组份气体的摩尔分数。上式表明: 某一气体的分压等于混合气体的总压乘以该组份气体的摩尔分数。

【例0-3】在 $25^\circ\text{C}$ 、 $101.0\text{kPa}$ 的大气压力下, 实验室用排水取气法收集氧气 $245\text{cm}^3$  (收集时瓶内外水面相齐)。已知 $25^\circ\text{C}$ 时水的饱和蒸汽压为 $3.167\text{kPa}$ , 求 $0^\circ\text{C}$ 、 $101.3\text{kPa}$ 的大气压力下干燥氧气的体积是多少?

解: 已知 $T_1=298\text{K}$ ,  $V_1=2.45 \times 10^{-4}\text{m}^3$ , 湿氧气压力  $P_{\text{湿}}=101.0\text{kPa}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})=3.167\text{kPa}$ ,  $T_0=273\text{K}$ ,  $P_0=101.3\text{kPa}$ 。设 $T_1$ 、 $V_1$ 时氧气的分压为 $P_1$ ,  $T_0$ 、