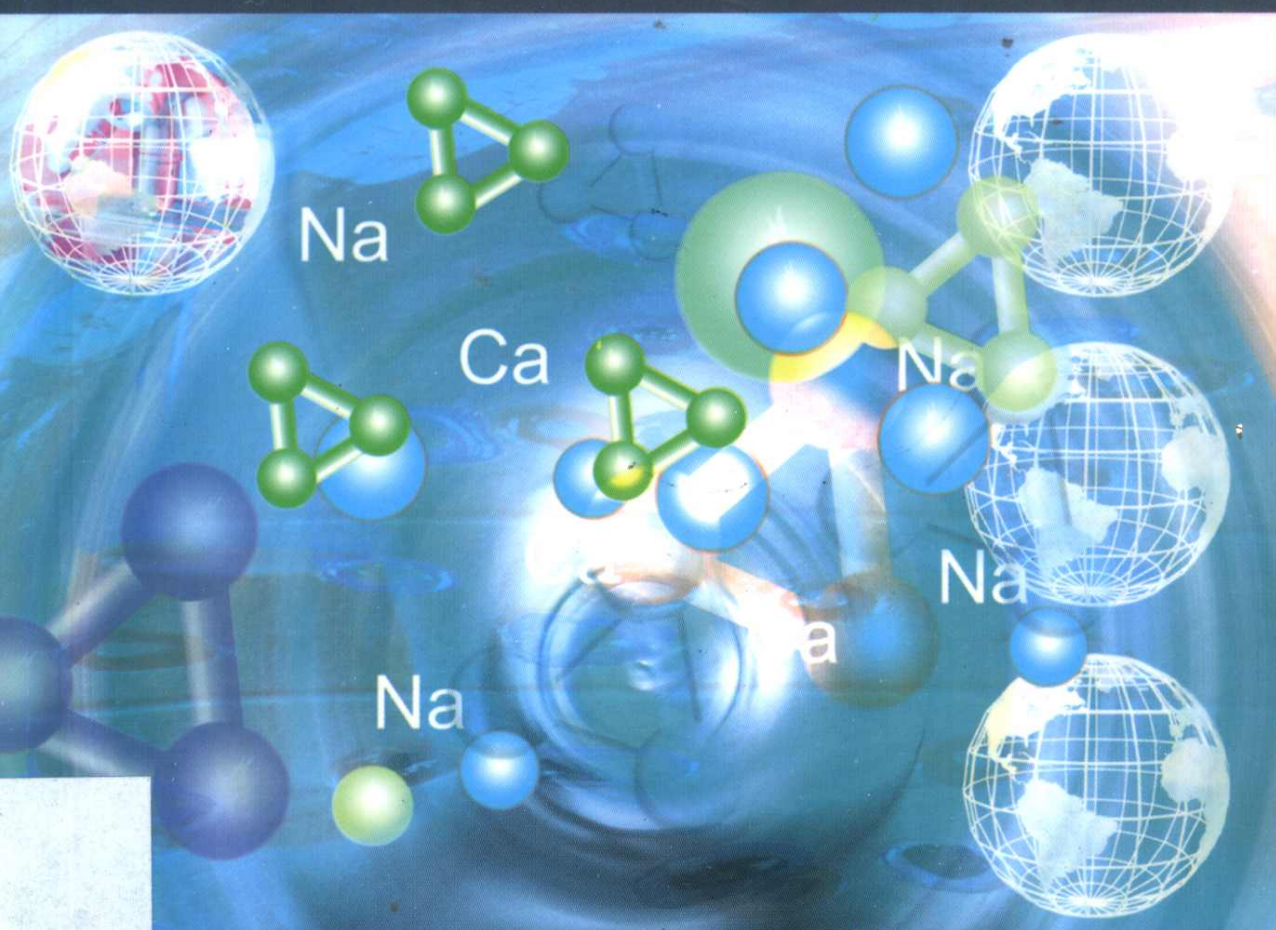


大学化学

主编 / 张密林

DAXUE HUAXUE



哈尔滨工程大学出版社

247

06-43

233

大学化学

主编 张密林

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/张密林编著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社, 2002

ISBN 7-81073-367-2

I. 大... II. 张... III. 化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 057213 号

内 容 简 介

全书针对大学本科低年级学生学习化学知识的需要,使其掌握化学学科的基本理论,并能够了解最新的化学研究进展和发展方向,深入浅出地介绍了基础化学的基本原理,包括原子、分子结构、化学热力学、化学平衡、化学键理论、化学动力学、电化学、元素及其化合物的性质、无机及有机高分子材料、组合化学、绿色化学、环境化学、能源化学、药物化学和生命化学等,也可以供从事相关领域的研究人员参考。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈工程大学11号楼
发行部电话:(0451)2519328 邮编:150001
新华书店经销
肇东粮食印刷厂印刷

*

开本 850mm×1 168mm 1/32 印张 13 插页 1 字数 348 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 次印刷

印数:1—10 000 册

定价:18.00 元

前 言

现代科学技术以难以置信的速度在发展,不断创造出新成就。化学家们为创造新世界做出了巨大的贡献。由于伟大科学家们的共同努力,取得了令人瞩目的成果,因而给我们现在的世界增添了无限的光彩。

化学作为自然科学中的核心基础学科,主要是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其相互作用和反应的科学。化学家主要在两个方面进行工作:一是由于至今人们尚不能全部了解自然界有待探索的化学问题很多,需要去研究和认识自然界;二是在人类对创造新世界的追求欲望下,创造自然界没有的新物质,研究其性质和应用。因此在新世纪中,化学学科发展的特点在于:①深入研究由原子组合成分子的方法和技巧,原子经济性和反应效率将成为化学家们重点关注的领域;②对于大分子的凝聚态、蛋白质和 DNA 的空间取向,以及分子组装、手性分子的识别等问题,化学家们要研究这些分子间相互作用及由此构成的多分子体系,研究分子以上层次的现象;③化学与其他学科的相互渗透和交叉,如能源化学、环境化学、生物化学、药物化学、绿色化学、组合化学、计算化学、材料化学等将是新世纪科学发展的必然趋势;④从化学基础研究的重大突破到形成高新技术产业化的周期将会大大地缩短,即科学——技术——生产力的链结将会缩短,从而加速生产力的发展。

从 19 世纪的道尔顿原子论、门捷列夫元素周期表等在原子层次上认识和研究化学进步到在分子层次上认识和研究化学,如对组成分子的化学键本质、分子的强相互作用和弱相互作用、分子催化、高分子材料的结构和功能的认识,以至 1200 多万种新化合物

的合成,经历了从经典化学到现代化学的飞跃。分子生物学在生物分子的结构和功能关系上的研究促进了生命化学的研究和发展,化学工业及与化学相关的国计民生的各个领域,如粮食、能源、交通、材料、医药、国防,以及人们的吃、穿、用、住等。化学的发展使得人们的生活质量有了较大的提高。在人类享受现代物质文明中,化学做出了卓越的贡献。因此对于将来要从事或献身科学及国家建设事业的大学生来说,学习一些有关化学方面的知识,了解化学科学的发展现状及未来很有必要。在这样一个前提下,我们结合高等工科院校大学生基础化学课程的特点,在参考了大量文献及有关专著、教材的基础上,编入了一些化学研究领域较为前沿和与其他学科交叉渗透非常密切的内容,如组合化学、绿色化学、环境化学、能源化学、药物化学和生命化学等,旨在提高学生对化学知识学习的浓厚兴趣和掌握最新的化学基本知识,扩大学生的知识面,全面提高学生的素质。由于是一种初步的尝试且时间较为仓促,加之编者的水平有限,因而难免在某些方面出现错误和不当之处,望前辈及读者给予批评指正。本教材参考了有关的文献与参考书,借此机会向有关作者表示诚挚的谢意。

本书由张密林教授主持编写,并最后审阅定稿。第1、2章由王君编写,第3、5章由李茹民编写,第4、6、7章由董国君编写,第8、9、10、11、12、13、14章由张密林编写,第15章由李占双编写。

编 者

2002年6月于哈尔滨

目 录

第一章 原子结构和晶体结构	1
1.1 微观粒子的波粒二象性	1
1.2 微观粒子运动状态的描述	7
1.3 核外电子的排布和元素周期系	17
1.4 晶体结构	36
习题	42
第二章 分子结构	46
2.1 化学键	46
2.2 分子空间构型	62
2.3 分子间相互作用力	68
习题	73
第三章 化学热力学基础	76
3.1 基本概念	76
3.2 热力学第一定律	80
3.3 化学反应的热效应	82
3.4 化学反应热的计算	84
3.5 化学反应方向的判断	90
3.6 液体混合物与溶液	96
习题	106
附:化学热力学发展简史	109
第四章 化学平衡	115
4.1 可逆反应与化学平衡	115
4.2 影响化学平衡的因素	118
4.3 酸碱平衡	122

4.4	沉淀平衡	128
4.5	溶液中的配合平衡	135
	习题.....	139
第五章	化学动力学基础.....	144
5.1	化学反应速率的表示	144
5.2	化学反应的速率方程	149
5.3	速率方程的积分形式	152
5.4	温度对反应速率的影响	157
5.5	催化剂对反应速率的影响	161
5.6	几种特殊类型的反应	163
	习题.....	168
第六章	电化学基础.....	171
6.1	原电池和电极电势	171
6.2	电极电势的影响因素及应用	179
6.3	电解	183
6.4	金属的腐蚀及其防止	187
	习题.....	194
第七章	元素及化合物.....	197
7.1	主族元素通性	197
7.2	过渡元素	205
7.3	配合物	217
	习题.....	221
第八章	无机非金属材料.....	225
8.1	新型陶瓷	226
8.2	功能陶瓷	230
8.3	无机非金属材料科学的新兴领域	240
第九章	高分子和复合材料.....	245
9.1	高分子合成	245
9.2	复合材料	255

第十章 药物化学	263
10.1 药物化学的发展.....	263
10.2 常用的药物.....	266
10.3 中药.....	271
10.4 药物设计.....	273
第十一章 生命化学	279
11.1 生命化学的内容.....	279
11.2 生命化学中的螺旋.....	291
11.3 磷与生命化学过程.....	293
第十二章 组合化学	296
12.1 组合化学的概念.....	296
12.2 组合化学原理.....	296
12.3 组合化学的基本要求.....	298
12.4 组合化学的主要内容和问题.....	298
12.5 组合化学的应用.....	302
第十三章 绿色化学	309
13.1 绿色化学的概念.....	309
13.2 绿色化学品.....	310
13.3 绿色化学挑战计划.....	324
第十四章 能源化学	331
14.1 煤炭.....	331
14.2 石油和天然气.....	335
14.3 氢能.....	336
14.4 核能.....	337
14.5 太阳能.....	341
14.6 生物质能的转换及应用.....	342
第十五章 环境化学和环境污染的处理	345
15.1 环境化学的任务、内容和特点	345
15.2 环境和环境问题.....	346

15.3	水污染和废水的处理方法.....	348
15.4	大气污染和大气污染防治.....	359
15.5	固体废物与固体废物的无害化处理与处置.....	366
	习题.....	370
	附表.....	371
	参考资料.....	404

第一章 原子结构和晶体结构

物质种类繁多,性质各异。人们会提出这样的问题:为什么金属钠与水剧烈作用,而金则不然,甚至浓酸也不与它起反应?为什么钙和锶具有相似的化学性质,因而放在周期表同一族中?为什么锆和铪的性质与钛相比前者更为相似?要回答这些问题,首先要了解物质内部的结构,特别是原子结构。

从19世纪末,电子、放射性和X射线等发现后,人们认识到原子有较复杂的内部结构。1911年卢瑟福(Rutherford E)建立了有核原子模型,指出原子是由原子核和核外电子组成的。通常就化学变化而言,原子核并不发生变化,它只涉及核外电子运动状态的改变。因此,要阐明化学反应的本质,了解物质的结构与性质的关系,预言新化合物的合成等等,就必须了解原子结构,特别是原子的电子层结构。

原子中核外电子的排布规律和运动状态的研究以及现代原子理论的建立,是从对微观粒子的波粒二象性的认识开始的。

1.1 微观粒子的波粒二象性

1.1.1 玻尔理论

1. 玻尔理论

19世纪末,物理学已发展得比较完善。一般的物理现象,都能从理论上加以说明。例如,物体的机械运动遵循牛顿力学规律;电磁现象和光的现象都可归结为麦克斯韦方程组;对系统热现象

的研究发展为热力学和统计物理学等。但是随着对客观世界研究的不断深入,人们发现了许多新的实验现象,例如黑体辐射、光电效应、原子光谱等等,这些都已无法用经典物理学来加以解释。

当人们企图从理论上解释原子光谱现象时,发现古典电磁理论和有核原子模型跟原子光谱的实验结果发生尖锐的矛盾。因为根据古典电磁理论,绕核高速运动的电子与电磁振动相似,应伴随有电磁波(或光波)的辐射,即不断以电磁波的形式发射出能量。这样将导致两种结果。

(1)由于绕核运动的电子,不断发射能量,电子的能量会逐渐减少,电子运动的轨道半径,也将逐渐缩小,即电子将沿一条螺旋形轨道靠近原子核,最后坠落在原子核上,这样将引起原子的湮灭,原子将不复存在了。即原子将不是一个稳定的体系。

(2)由于核外运动的电子是连续地放出能量,因此,发射出电磁波(光波)的频率也应该是连续的。即氢原子光谱似乎应是连续光谱。但是这两种推论都与事实不符。实际上氢原子并没有发生自发的毁灭,氢原子的光谱也不是连续光谱而是线状光谱。显然,对这些矛盾现象,古典电磁理论是不能解释的。

为了阐明氢原子光谱实验的结果,1913年,玻尔在普朗克量子论、爱因斯坦光子说和卢瑟福的有核原子模型的基础上,提出了玻尔原子理论,对氢原子光谱的产生和现象给予了很好的说明。其要点如下。

(1)定态轨道概念

氢原子中的电子是在氢原子核的势能场中运动,其运动轨道不是任意的,电子只能在以原子核为中心的某些能量(E_n)确定的圆形轨道上运动。这些轨道的能量状态不随时间而改变,因而被称为定态轨道。电子在定态轨道上运动时,既不吸收也不释放能量。

(2)轨道能级的概念

不同的定态轨道能量是不同的。离核越近的轨道,能量越低,

电子被原子核束缚越牢,离核越远的轨道,能量越高。轨道的这些不同的能量状态,称为能级。在正常状态下,电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上,这时原子所处的状态称为基态。在高温火焰、电火花或电弧作用下,基态原子中的电子因获得能量,能跃迁到离核较远、能量较高的空轨道上去运动,这时原子所处的状态称为激发态。 $n \rightarrow \infty$ 时,电子所处的轨道能量定为零,意味着电子被激发到这样的能级时,由于获得足够大的能量,可以完全摆脱核势能场的束缚而电离。因此,离核越近的轨道,能级越低,势能值越负。

(3) 激发态原子发光的原因

激发态原子能量较高,不稳定。激发态原子中的电子有可能从能级较高的轨道(能量为 $E_{\text{较高}}$)跃迁到能级较低(能量为 $E_{\text{较低}}$)的轨道(甚至使原子恢复为基态),跃迁过程中原子释放出的能量值(ΔE)为:

$$\Delta E = E_{\text{较高}} - E_{\text{较低}} \quad (1.1)$$

这份能量以光的形式释放出来($\Delta E = h\nu$, ν 即为发射光的频率),故激发态原子能发光。因为各轨道的能量都有不同的确定值,各轨道间的能差也就有不同的确定值,所以电子从一定的高能量轨道跃迁到一定的低能量轨道时,只能发射具有一定能量,一定波长(或频率)的光。

不同元素的原子,因为核电荷数和核外电子数不同,电子运动轨道的能量就有差别,所以不同元素的原子发光时各有特征的光谱。

(4) 轨道能量量子化概念

原子光谱都是不连续的线状光谱,亦即激发态原子发射光的能量值是不连续的,轨道间能差值是不连续的,轨道能量是不连续的。在物理学里,如果某一物理量的变化有一个最小的单位(如一个电子所带的电荷 $1.6021892 \times 10^{-19} \text{C}$ 为电量的最小单位),亦即不连续的,就说这一物理量是量子化的。所以轨道能量就是量子

化的。

2. 玻尔理论的局限性

玻尔原子模型成功地解释了氢原子和类氢离子(如 He^+ 、 Li^+ 、 Be^{2+} 等)的光谱现象。时至今日,玻尔提出的关于原子中轨道能级的概念,仍然有用。但玻尔理论存在局限性,它只能解释单电子原子(或离子)光谱的一般现象,不能解释多电子原子光谱;更不能用来进一步去研究化学键的形成,其根本原因在于玻尔的原子模型是建立在牛顿的经典力学的理论基础上的。它的假设是把原子描绘成一个太阳系,认为电子在核外运动就犹如行星围绕着太阳转一样,会遵循经典力学的运动定律,但实际上像电子这样微小、运动速度又极快的粒子在极小的原子体积内的运动,是根本不遵循经典力学的运动定律的。微观粒子所特有的规律性——波粒二象性,是玻尔在当时没有认识到的。

1.1.2 微观粒子的波粒二象性

1. 光的波粒二象性

关于光的本质,是波还是微粒的问题,在 17~18 世纪一直争论不休。到 19 世纪,人们又发现了许多新的现象,包括光的干涉、衍射与偏振等,最后麦克斯韦证明了光波的电磁性质。光的波动学说一度取得了胜利。但是,有些事实如光电效应等又确实无法用波动学说加以解释。爱因斯坦提出的光子学说,可圆满地解释光电效应。光作为一束光子流,其能量表示为 $E = h\nu$,至此人们认识到,光不仅具有波动性,而且具有粒子性。就是说,光同时具有微粒与波动的性质。

结合爱因斯坦的质能关系式:

$$E = mc^2 \quad (1.2)$$

和 $E = h\nu$ 可以给出光子的波长 λ 和动量 p 之间的关系式:

$$mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (1.3)$$

$$\text{或} \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4)$$

其中 p 是光子的动量, λ 是光子的波长, c 是电磁波在真空中的传播速度。在式(1.3)和式(1.4)两式中, 等号左边是表征粒子性的能量 E 和动量 P , 等号右边是表征波动性的频率 ν 和波长 λ 。光的粒子性和波动性通过普朗克常量相联系, 揭示了光的波粒二象性的本质。光在空间传播过程中的干涉、衍射现象突出表现了光的波动性; 而光的吸收、发射、光电效应则突出表现了光的粒子性。波粒二象性是光的属性。

2. 实物粒子的波粒二象性

1924 年, 法国理论物理学家德布罗依(De Broglie L V)在光的波粒二象性的启发下, 大胆假设微观粒子的波粒二象性是具有普遍意义的一种现象。他认为不仅光具有波粒二象性, 所有微观粒子, 如电子、原子等也具有波粒二象性, 并预言高速运动的微观粒子(如电子等), 其波长 λ 为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.5)$$

式中, m 是粒子的质量, v 是粒子运动速度, p 是粒子的动量。式(1.5)就是著名的德布罗依关系式。虽然它形式上同爱因斯坦关系式(1.4)相同, 但应该指出, 它实际上是一个全新的假定, 将二象性的概念从光子运用于微观粒子。这种实物微粒所具有的波称为德布罗依波或物质波。单从经典物理的角度对德布罗依的假设是很难理解的。为什么实物粒子既具有质量和速度, 又具有频率和波长, 二者之间又存在式(1.5)的关系。这个关系正确与否, 能否成立, 关键的问题是需要有实验证实。

1927 年, 德布罗依的大胆假设就被戴维逊(Davisson C J)和盖革(Geiger H)的电子衍射实验所证实。他们发现, 当经过电位差加速的电子束 A 入射到镍单晶 B 上, 观察散射电子束的强度和散射角的关系, 结果得到完全类似于单色光通过小圆孔那样的衍射

图像,如图 1.1 所示。这表明电子确实具有波动性。从实验所得的衍射图样,可以计算电子波的波长,结果表明动量与波长之间的关系的确符合式(1.5),与德布罗依的预测完全一致。电子能发生衍射现象,说明电子运动与光相似,具有波动性。电子衍射实验证明德布罗依关于微观粒子波粒二象性的假设和物质波的关系式是正确的。

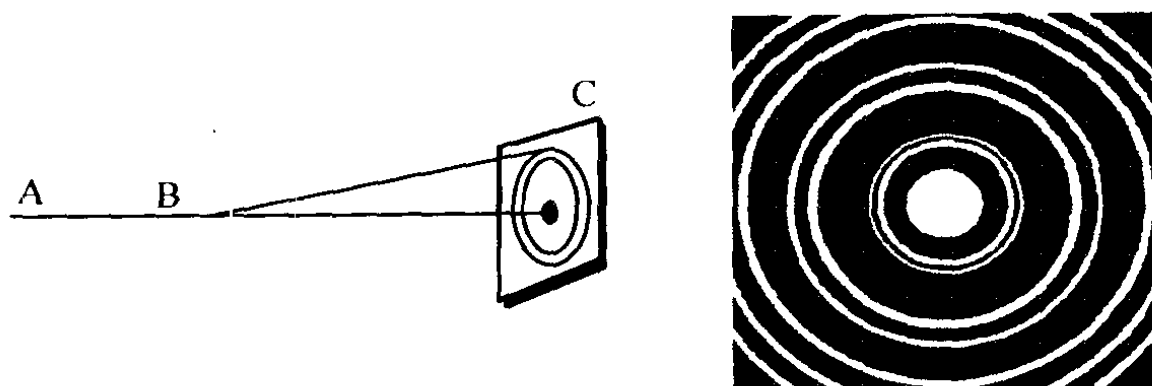


图 1.1 电子衍射示意图

3. 海森堡测不准原理

在经典力学中,人们能准确地同时测定一个宏观粒子的位置和它的动量。例如我们知道炮弹的初位置和初速度及其运动规律,就能同时准确测定经过某一时刻后炮弹的位置和运动速度。而对具有波粒二象性的微观粒子,由于它们的运动规律的统计性,我们不能像在经典力学中那样来描述它们的运动状态,即不能同时准确地测定它们的速度和空间位置。1927 年德国物理学家海森堡(Heisenberg)提出了量子力学中的一个重要关系式——测不准关系,其数学表达式为:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

或
$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta v} \quad (1.6)$$

上式中 h 为普朗克常数, Δx 为粒子位置的不准量, Δp 为粒子动

量的不准量, Δv 为粒子速度的不准量, m 为粒子的质量。海森堡测不准关系式的含义是: 如果我们用经典力学所用的物理量(位置和动量)来描述微观粒子的运动时, 那只能达到一定的近似程度, 即粒子在某一方向位置的不准量和在此方向上动量的不准量的乘积必须大于或等于常数 $\frac{h}{2\pi}$ 。也就是说, 粒子位置的测定准确度愈大(Δx 愈小)则其相应的动量的准确度就愈小(愈 Δp 大), 反之亦然。测不准关系很好地反映了微观粒子运动的特征——波粒二象性。但对宏观物体来说, 因为宏观物体的运动不显波粒二象性, 所以测不准关系对宏观物体实际上是不起作用的。

但是对于微观粒子如电子的运动来说, 由于电子的质量很小 ($m = 9.11 \times 10^{-26} \text{ g}$), 如果考虑到原子直径的数量级为 10^{-8} cm , 那么电子的位置的合理准确度至少须确定到 Δx 为 10^{-9} cm , 则其速度测不准的情况为:

$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{s}^2} \cdot \text{s}}{2 \times 3.1416 \times 9.11 \times 10^{-28} \text{ g} \times 10^{-9} \text{ cm}} \\ = 1.157 \times 10^9 \text{ cm/s}$$

速度的不准量 Δv 很大, 即测不准程度大, 因此对于电子等微粒的运动来说, 测定位置的准确度越大(即 Δx 越小), 则确定速度的准确性就越小(即 Δv 越大), 两者对立, 反之亦然。

1.2 微观粒子运动状态的描述

1.2.1 波函数和原子轨道

1. 薛定谔(Schrödinger)方程

在经典物理学中, 宏观物体的运动状态, 可由经典力学的方法, 用坐标和动量来描述, 测不准关系式告诉我们, 用坐标和动量

来描述微观粒子的运动状态是不适宜的。1926年,奥地利物理学家薛定谔根据德布罗依关于物质波的观点,首先提出了描述核外电子运动状态的数学表达式,建立了著名的微观粒子运动方程——薛定谔方程。薛定谔方程是量子力学的基本方程,它是一个二阶偏微分方程,其具体形式为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1.7)$$

式中 ψ 是波函数, $\psi(x, y, z)$ 是空间坐标 x, y, z 的函数, E 是体系总能量, V 是势能, m 是实物粒子的质量, h 是普朗克常数, π 是常数。

在薛定谔方程中,包含着体现微粒性(如 m, E, V)和波动性(如 ψ)的两种物理量,所以它能正确反映微粒的运动状态。

从薛定谔方程中求出 $\psi(x, y, z)$ 的具体函数形式,即为方程的解。通常用 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 表示。特定常数 n, l, m 称为量子数。其中 n 为主量子数、 l 为角量子数、 m 为磁量子数。在解薛定谔方程时,由于受到特定条件的限制,所求得解只是近似值。现将求得的氢原子和类氢离子的波函数 ψ 和相应的能量 E 列于表 1.1。

2. 波函数和原子轨道

由表 1.1 可见,波函数是量子力学中描述核外电子在空间运动状态的数学函数式,即一定的波函数表示一种电子的运动状态,量子力学常借用经典力学中描述物体运动的“轨道”概念,把波函数的空间图像叫做原子轨道。

波函数 ψ 的意义如下。

(1) 波函数 ψ 是描述原子核外电子运动状态的数学函数式,它是空间坐标 (x, y, z) 的函数。在量子力学中,把原子体系的每一个这种波函数叫原子轨道,但原子轨道的概念已完全没有经典力学中那种固定轨道(或轨迹)的含义,它只不过是代表原子中电子运动状态的一个函数,即代表原子核外电子的一种运动状态。