

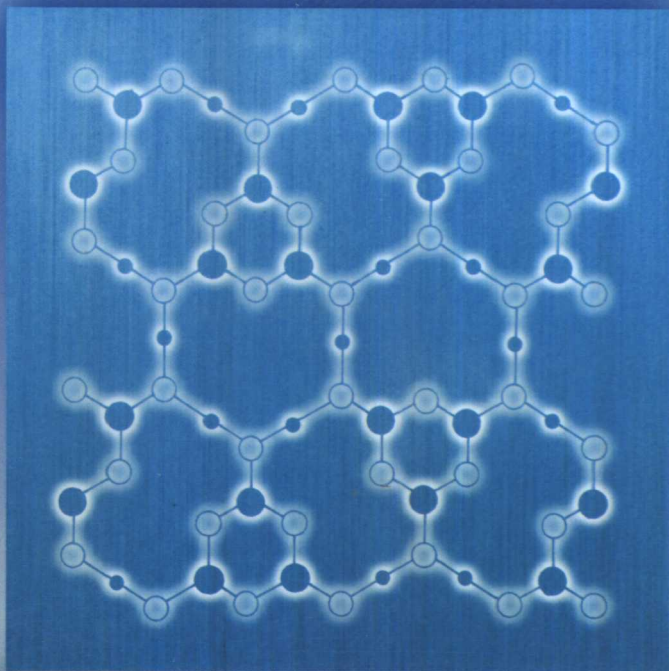
高等学校教材

化学原理及 应用基础

(第一册)

原理与实验部分 非化工类专业用

孔荣贵 乐秀毓 钱巧玲 编



高等教育出版社

高等学校教材

化学原理及应用基础

(第一册)

(原理与实验部分 非化工类专业用)

孔荣贵

江苏工业学院图书馆
藏书章

高等教育出版社

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

化学原理及应用基础 第一册/孔荣贵等编. - 北京:高等教育出版社,1998. 4

ISBN 7-04-006437-5

I. 化… II. 孔… III. 普通化学 - 高等学校 - 教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 26045 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

高等教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.375 字数 290 000

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数 0 001 - 1 152

定价 11.10 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

内 容 提 要

本书为新编“组合式”普通化学教材第一册,含基本化学原理和实验两部分内容。第1~3章是从微观到宏观介绍物质的基本结构、性质、化学反应及状态变化时能量转换的基本概念;第4~6章阐述气体、水溶液的化学反应原理、规律及电化学原理及其应用。实验部分含10个实验。可供非化学化工类专业使用。

前 言

经过 10 年的探索、研究与教学实践,为工科高等学校非化学化工专业编写的一套“组合式”普通化学教材将与读者见面。它是普通化学教材建设中涌现的一个新品种,将以其独具的风格和特点投入教学使用,是一件值得庆幸的事情。

普通化学课程是工科高等学校大多数专业,如电子类、机电类、土建类、水利热能类和地质矿业类专业普遍开设的一门基础课程,其内容是培养现代工程技术人才所需知识和能力结构的重要组成部分。随着我国社会主义市场经济的发育,高等学校人才培养的规格和模式将发生变化,这势必促成课程体系和教学内容的推陈出新。在此种形势下,于 1987 年在国家教委高等学校工科本科基础课程教学指导委员会普通化学课程指导小组的指导下,由部分课指委委员组成“组合式普通化学教材”编写组,孔荣贵任组长,乐秀毓任副组长并负责统稿。自编写组成立以来,小组成员密切配合,潜心研究,热烈讨论,反复切磋,对工科普通化学课程改革的目标取得共识,一致认为课程教学不仅要重视知识传授,而且还要注意能力培养和素质教育。

面向 21 世纪,并从普通化学课程学时有减无增的现实情况出发,新编本套教材,其主要特点是,精选基本化学原理的内容,加强应用性和实践性的内容,体现与反映化学和现代科技发展息息相关;编写形式也与众不同,整套教材由基本化学原理、化学应用基础和简明化学实验三个部分组成,构成所谓“组合式”的教材系列。全套书包括四个分册:第一分册为基本化学原理和实验,作为非化工类各专业共同使用的内容,其中原理部分由孔荣贵、乐秀毓编写,实验部分由苏嫻、钱巧玲编写;第二分册为电子类专业适用的

化学应用基础,由何培之编写;第三分册为机电类专业适用的化学应用基础,由丁廷桢编写;第四分册为土建类专业适用的化学应用基础,由施宪法编写。全套四个分册陆续出版发行,可供各校灵活选配使用。

本书是这套教材的第一册。第一章至第三章是从微观到宏观介绍物质的基本结构——原子及分子的结构和物质的聚集状态。简单叙述结构与性质、化学反应及状态变化中能量转换的基本概念与简单计算。第四章至第六章主要是在物质结构和物质变化时能量变化的基础上阐明气体、水溶液的化学反应原理、规律和工程实践中的应用,电化学原理及其应用。本书共选 10 个实验,包括基本操作实验、结合专业实际的实验和参观性实验。

全书初稿由李明馨、王明华仔细审阅,修改稿由乐秀毓、何培之复审。高等教育出版社为本书出版给予大力支持,在此表示衷心感谢。由于编写此类教材是一种新的尝试,不当之处希望读者不吝指教。

编者

1997 年

责任编辑	岳延陆
封面设计	刘晓翔
责任绘图	李维平
版式设计	周顺银
责任校对	白淑琴
责任印制	宋克学

目 录

第一章 原子结构与分子结构	1
第一节 原子结构的概念	1
氢原子光谱和波尔理论 微观粒子的运动特性——波粒	
二象性 波函数与电子云 量子数的物理意义与表示	
方法	
第二节 元素性质的周期性	20
基态原子的电子排布与 s,p,d,f 的分区 元素性质的周	
期性	
第三节 化学键与分子结构	35
化学键及其类型 共价键理论及分子结构 杂化轨道	
理论 * 分子轨道理论简介	
第四节 配位化合物的结构	55
配位化合物的组成和命名 配位化合物的价键理论	
* 晶体场理论	
第五节 分子的物理性质	63
分子的极性 分子的磁性 分子的折射率	
问题与习题	68
第二章 物质的聚集状态	72
第一节 聚集的结合力	73
分子间的结合力 氢键	
第二节 流体	78
气体的特性 液体的特性	
第三节 晶体与非晶态固体	84
离子键与离子晶体 晶格能 离子的极化 分子晶	
体与原子晶体	
第四节 无定形固体及其它	98

问题与习题	105
第三章 系统与能量	109
第一节 热力学的基本术语	109
系统与环境 状态与状态函数 过程与途径	
第二节 物理量及其运算	111
第三节 热力学第一定律与热化学	113
热力学第一定律 焓 热化学	
第四节 相与相变热	120
相 相变热 相平衡与相图	
第五节 自发过程的方向与限度	125
自发过程及其方向 熵的初步概念 反应的标准摩尔	
吉布斯函数变 吉布斯 - 亥姆霍兹公式	
* 第六节 分散系统 胶体	133
分散系统的分类 胶体分散系统的特性 胶体的结构	
胶体的保护与破坏	
问题与习题	146
第四章 气体反应	150
第一节 等物质的量反应规则	150
第二节 化学反应速率	154
化学反应速率的表达 化学反应的级数	
第三节 反应机理	160
基元反应和复合反应 链式反应	
第四节 活化和活化分子	165
活化分子和活化能 温度与速率系数的关系 催化剂	
的作用	
第五节 化学平衡	172
平衡常数 反应的方向和限度 化学平衡的移动	
第六节 气相沉积反应	185
气体的热分解 气相合成反应 化学输运反应	
问题与习题	189
第五章 水溶液中的化学反应	195

第一节 溶液的性质	195
作为溶剂的水 稀溶液的依数性	
第二节 生成弱电解质的反应	200
中和反应与水的离子积 生成弱酸或弱碱的反应 电	
离平衡的移动	
第三节 沉淀反应	209
溶度积 溶度积规则 水处理与沉淀反应	
第四节 氧化还原反应	218
氧化数与方程式的配平 影响氧化还原反应的一些因素	
第五节 配位反应	223
配合物的稳定常数 影响配位反应的一些因素	
问题与习题	230
第六章 电化学	234
第一节 原电池	234
化学能转变为电能 半电池和氧化还原方程式的配平	
第二节 原电池的电动势	239
标准电极电势 离子的标准摩尔生成吉布斯函数的测定	
第三节 电极电势的应用	244
判断氧化还原反应的方向 氧化剂和还原剂的强弱	
浓差电池	
第四节 电动势与反应的平衡常数	251
氧化还原平衡常数 测定溶度积 测定配离子不稳定	
常数	
第五节 原电池的逆过程	255
电解 电镀 电化学加工 蓄电池	
第六节 腐蚀与防腐	263
化学腐蚀 电化学腐蚀 腐蚀的防止	
问题与习题	272
实验部分	276
实验一 电光分析天平的使用	276
实验二 铸铁中锰含量的测定	282
实验三 化学反应焓变的测定	288

实验四	pH 法测定醋酸电离常数	292
实验五	电化学与金属腐蚀的防护	296
实验六	电子工业用水的净化及检测	301
实验七	非金属材料电镀	306
实验八	工业废水脱色处理	311
实验九	镁质水泥的制备	313
实验十	某些现代仪器分析方法简介(参观实验)	316
附录		325
一、中华人民共和国法定计量单位		325
二、各种物理常数		329
三、一些物质的热力学性质		329
四、弱电解质的电离常数		334
五、溶度积常数		335
六、标准电极电势		337
七、配离子的不稳定常数		340
索引		342

第一章 原子结构与分子结构

化学主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性能、相互变化及变化过程中能量关系的科学。因此,从研究原子结构与分子结构及其与物质性能的关系开始,以期达到在原子、分子水平上去研究物质,改善物质性质,研制新物质,从而使满足基本物质的需要发展成为满足智能和技能的需要。

第一节 原子结构的概念

一、氢原子光谱和波尔理论

在卢瑟福(Rutherford D) α 散射实验的基础上,建立了原子的带核模型。但经典的电磁理论告诉我们,电子在核外运动必然要发射电磁波而使电子的能量逐渐减小,最终导致电子落入原子核中而消失;同时,这种电子能量的变化所发射出的电磁波应是连续的,但这与原子稳定存在的事实和光谱实验的结果是不符合的。因此,进一步研究原子结构是必要的。

原子光谱(atomic spectrum)是深入研究原子结构的基础和重要手段。原子光谱是当气体或灼热蒸气的原子受到适当程度的激发而发射出的光,经过分光镜分光后得到按波长或频率大小排列出来的线状光谱。原子光谱由一些不连续的、特定的线条组成,这些线条称为谱线。每个元素都有自己的特征谱线。氢原子光谱(spectrum of atomic hydrogen)是最简单的原子光谱,当装有氢气的放电管,通过高压电流时,氢原子接受外界能量后被激发而发出的光经分光后,就得到氢原子光谱。

氢原子光谱呈现多条具有特征波长的谱线。在可见光区,如图 1-1, $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ 等为主要谱线。

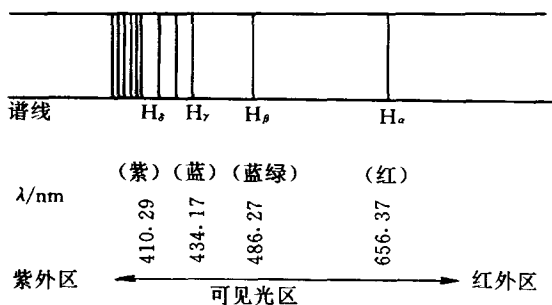


图 1-1 氢原子光谱在可见光区的主要谱线

从图 1-1 中可以看出,除在可见光区氢原子有几条特征谱线外,在紫外区和红外区也有一系列谱线。

1913 年物理学家波尔(Bohr N)为了解释上述光谱规律和完善含核原子模型,引用了物理学家普朗克(Planck M)的量子学说和爱因斯坦(Einstein A)的光子学说,大胆地提出了他的假说,成功地解释了氢原子光谱。波尔假说的中心思想包括两条规则:

(1) 定态规则 原子有一系列定态(stationary state),每一个定态有一个相应的能量。核外电子在这些定态的稳定轨道上绕核做圆周运动,既不放出能量,也不吸收能量,处于稳定状态。原子在正常或稳定状态时,电子尽可能地处于能量最低的轨道,这种状态称为基态(ground state),其余的均叫做激发态(excited state)。

(2) 频率规则 当核外电子由一个定态跃迁至另一个定态时,就会吸收或辐射频率为 $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$ 的光子(photon), E_2, E_1 表示一个定态的能量, $h\nu$ 是频率为 ν 的光子能量。这说明核外电子从一个定态跃迁到另一个定态吸收或辐射的能量是量子化的。

波尔模型认为:原子由原子核和绕核做圆周运动的电子所组成,核外电子在各定态分别具有确定的能量,核外电子运动的能量只能取一些不连续的能量状态,即核外电子运动的能量是量子化的。电子所处的这种不连续的能量状态又称为电子的能级(energy level),核外电子处于不同的能级。核外电子如果发生跃迁,那么所吸收或发射的能量也是量子化的。

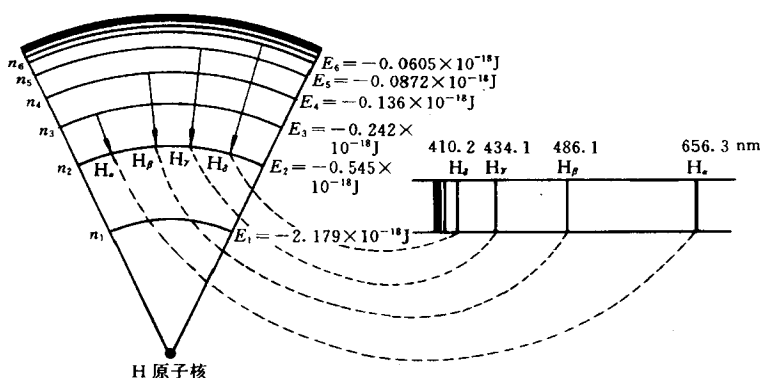


图 1-2 氢原子结构和氢原子光谱产生的示意图

波尔提出了主量子数(principal quantum number) n 这个概念,即决定电子能级的量子数。由它决定电子的能量 E ,也说明电子从某一定态跃迁到另一定态所吸收或辐射的能量是量子化的。这样就很好地解释了氢原子光谱为什么是线状光谱和电子处于基态和各激发态的能量状态,见图 1-2。 $n_1, n_2, \dots$ 为电子所处的不同能级, $E_1, E_2, \dots$ 为对应能级的能量(由 $E = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2}$ 计算得到)。 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 和 H_δ 为电子跃迁时在可见光区域内的谱线。这样,氢原子光谱得到了圆满的解释。但是对于稍为复杂的原子,即使由两个电子组成的氦原子用这种方法计算都有很大的误差。20 世纪 20 年代,发现电子有波动性,波尔的理论基础——牛顿力学

——受到了冲击。因此,探索原子的微观结构和运动特性提上了日程。

二、微观粒子的运动特性——波粒二象性

光是波或粒子的争论,是科学史上光辉的篇章。牛顿(Newton I)代表了以机械力学理论与实验为依据的光的粒子说,惠更斯(Huygens C)代表了以机械振动和波动理论为基础的光的波动说,两大学派对光的本性展开了激烈的争论,世界上的一些著名科学家和哲学家均卷入了这场争论。经过麦克斯韦(Maxwell J)以电磁波理论代替惠更斯的波动学说,和爱因斯坦的光子学说的提出,确立了光的波粒二象性(wave - particle duality),对光的折射、反射、衍射、干涉等现象在理论上得到了圆满的解释,对探索物质微观世界的奥秘和建立唯物史观起了重要的作用。

1924年,德布罗意(de Broglie)假设电子等微粒是具有静止质量的实物粒子,与光子一样具有波粒二象性。光的波粒二象性的关系式为 $p = \frac{h}{\lambda}$ 。 p 为光子的动量, λ 为光的波长。 p 是粒子性的体现,而 λ 则为波的特性。德布罗意用粒子的动量 $p = mv$ 代入得到

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-1)$$

这样,等式的左边是电子的波动性,以波长 λ (或频率 ν) 表示;等式的右边是电子的质量与电子运动速度的乘积即电子的动量。这就是电子等实物微粒波粒二象性的关系式。

根据式(1-1)可以计算出电子的波长。上式 h 是普朗克常量,一个电子的质量为 9.11×10^{-31} kg,假设速度为 1×10^6 m·s⁻¹,则电子的波长为:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\
 &= 0.727 \times 10^{-9} \text{ m} = 0.727 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

计算表明,电子的波长恰好在 X 射线的波长范围内,因此也一定可以通过 X 射线实验得到电子的衍射图样。时隔 3 年戴维孙 (Davison C) 和革末 (Germer L H) 进行了电子衍射试验,得到了与 X 射线衍射类似的图样,由此证明了德布罗意假设的正确性。电子确有波粒二象性,这不仅仅是电子的运动特征,不少物理学家进一步研究,证明了所有微观粒子(原子、分子等)运动都有明显的波粒二象性。

三、波函数与电子云

电子具有波动性,很显然用波尔原子模型以宏观物体运动的理论来描述核外电子的运动是不合适的。因为符合经典力学的质点,运动时有确定的轨道,在任一瞬间质点均有确定的坐标和动量。而波动性的特点是不能同时具有确定的坐标和动量的,它们遵循测不准原理(indeterminate principle,或称不确定关系)。

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1-2)$$

这一关系式表明具有波动性的微观粒子和宏观质点有完全不同的特点。坐标不确定程度 Δx 和动量不确定程度 Δp 的乘积约等于 $\frac{h}{4\pi}$,即它的某个坐标被确定得愈准确,则相应的动量的确定就愈不准确,反之亦然。对于宏观物体的运动,物体可以有确定的坐标,也可以有确定的动量。因为 h 是一个非常小的数量,与宏观物体运动比较可当作零看待,波动性就不明显,即可有确定的坐标和确定的动能。而对原子中的电子运动,不确定关系中的 h 往往是一个不可忽视的数量。应用不确定关系可以检验经典力学适用的限度,能用经典力学处理的场合,都是不确定关系实际上不起作

用的场合。因此,不确定关系限制了经典力学适用的范围,说明微观粒子的运动有更深刻的规律在起作用。

量子力学是描述微观粒子运动的理论。1926年薛定谔(Schrödinger E)建立了著名的薛定谔方程,创立了量子力学。薛定谔方程是一个与光波类比得来的二阶偏微分方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-3)$$

x, y, z 表示电子空间的直角坐标; ψ 是三维空间坐标(x, y, z)的函数,它是描述电子运动状态的函数,称为波函数(wave function); m 近似地看成电子的质量, h 是普朗克常量, E 是总能量, V 是原子核对电子的吸引能,即势能。

本书不可能去解这个方程,而只能是大致说明薛定谔方程的意义、波函数 ψ 和能量 E 。薛定谔方程从建立到现在,大量的实验事实已证明了它的正确性,它是处理原子、分子中电子运动状态的基本方程。其物理意义主要有两点:(1) 它表示一个位于三维空间、质量为 m 、距核为 r 的电子在势能为 V 的势能场中运动,电子的运动状态和能量 E 的关系。(2) 通过这个方程求得的每一个合理的解 ψ ,都表示该粒子运动的某一稳定状态,与这个解相应的 E ,就是粒子在这个稳定状态的能量。

电子在原子中运动是用波函数 ψ 来描述的。 ψ 习惯上称为原子轨道(atomic orbital),但不是像行星绕太阳运转那样有固定的运动轨道(orbit)。电子的衍射试验表明,电子的波动性是由许多相互独立的、条件相同的电子运动的统计结果。就大量电子的行为而言,衍射强度(即波的强度)大的地方,电子出现的数目就多;反之,电子出现的数目就少。就一个电子而言,每次出现的位置是不能准确预测的,但假设将一个电子重复进行相同的实验,那么一定是在衍射强度大的地方出现的机会多,在衍射强度小的地方出现的机会少,因此波的强度反映了电子出现机会的大小,这就叫做