

工科化学

GONGKE HUAXUE

林辉祥 李基永 主编



湖南大学出版社

工 科 化 学

林辉祥 李基永 主 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

湖南大学出版社

1996·长沙

内 容 简 介

《工科化学》是为高等工业学校非化工类专业的《普通化学》课程编写的教材。

全书共分 11 章,前面 10 章是按《普通化学基本要求》编写的,有理论部分和知识部分,包括:化学反应中的能量关系,化学反应的方向、程度和速率,溶液、离子平衡与胶体,氧化还原与电化学,原子结构与元素周期系,分子结构与晶体结构,非金属元素,金属元素,配位化合物,有机化合物。第 11 章为应用讲座部分,内容有:化学与环境保护,微电子化学,金属构件的电化学加工技术,阻燃剂在高分子合成材料中的应用,表面活性剂的作用原理及应用,建筑材料中常用的工程塑料,混凝土材料化学和机电工业用油等。

本书可作为高等工业学校非化工类各专业的普通化学教材,亦可供高等工业专科及业余大学各专业使用,也可供工程技术人员参考。

工 科 化 学

Gongke Huaxue

主编 林辉祥 李基永

☐ 责任编辑 俞 涌

☐ 封面设计 李星晨

☐ 出版发行 湖南大学出版社

地址:长沙岳麓山 邮码 410082

电话:0731-8821691 0731-8821315

☐ 经 销 湖南新华书店

☐ 印 装 湖南大学印刷厂

☐ 开本 850×1168 32 开 ☐ 印张 14.5 ☐ 字数 350 千 ☐ 插页 1

☐ 版次 1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

☐ 印数 1—5 000 册

☐ 书号 ISBN 7-81053-064-X/O6·3

☐ 定价 18.50 元

(湖南大学版图书凡属印装差错,请向承印厂调换)

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门学科,它是自然科学的重要组成部分。

在人类历史发展的长河中,化学始终处于一种先导和基础的地位。特别在当今世界里,科学技术、生产实践、日常生活,那一样都离不开化学。现代文明的三大支柱:材料、信息和能源,无一不涉及许多化学问题。例如,在材料的选用、新材料的研制和材料的加工中,都需要应用化学知识;能源的开发、利用,常以各类化学反应中释放出的能量为基础;生活中的衣、食、住、行等样样都与化学密切相关。可以说,人们生活在一个化学世界里。

随着各门学科之间相互渗透的日益增强,人们面临的问题往往需要综合运用多种学科的知识才能解决。因而对化学提出了更高的要求。在科学研究和工程实践中,非化工类的工程技术人员,也需要同时运用化学的知识、化学的思维方法、化学的手段来突破课题的关键。为此,化学应是非化工类学生的必修课程。

《工科化学》作为《普通化学》课程的教材,是整个化学学科的导论。它概括扼要地讲述化学的基本理论和基本知识,是培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,是化学与工程技术间的桥梁。通过本课程的学习,可以使学生进一步掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技

能,了解这些理论和知识在工程技术上的应用,培养分析问题和解决问题的能力,为今后的学习和工作打下一定的化学基础,以适应国民经济发展的需要。

本书根据国家教委颁布的高等工业学校《普通化学课程教学基本要求》,并结合我们多年来的教学实践经验编写而成。内容包括基本原理、基础知识和应用讲座三部分。原理包括热化学、化学反应进行的方向、程度和速率、溶液、氧化还原与电化学、物质结构等。基础知识方面主要包括单质、无机化合物、配合物、高分子化合物等。应用讲座中专题介绍机、电、土建、环保等方面的化学知识的应用。

参加本书编写的有:林辉祥(第1、2、7章及11.1),蔡青云(第3章,11.7),李基永(第4、5章及11.2、11.5),王邦枢(第6、8章),吴远东(第9章),王育华、颜流水(第10章及11.8),边可君(11.4、11.6),李志东(11.3)。

限于编者水平,缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1996年10月

目 次

1 化学反应中的能量关系

- 1.1 基本概念和术语 (1)
- 1.2 反应热和反应焓变 (5)
- 1.3 标准生成焓和标准反应热 (8)
- 习题 (10)

2 化学反应的方向、限度和速率

- 2.1 化学反应的方向和吉布斯自由能 (13)
- 2.2 化学反应的限度——化学平衡 (20)
- 2.3 化学反应速率 (30)
- 习题 (40)

3 溶液、离子平衡与胶体

- 3.1 稀溶液的通性 (43)
- 3.2 电解质溶液 (54)
- 3.3 难溶电解质与多相离子平衡 (70)
- 3.4 胶体 (77)
- 习题 (84)

4 氧化还原与电化学

- 4.1 原电池 (87)
- 4.2 电极电势 (90)
- 4.3 电极电势的应用 (98)
- 4.4 电解 (103)
- 4.5 金属的腐蚀及其防止 (113)
- 4.6 化学电源 (118)
- 习题 (124)

5	原子结构与元素周期系	
5.1	氢原子光谱和玻尔原子模型	(128)
5.2	量子力学对氢原子结构的说明	(130)
5.3	多电子原子结构与周期系	(141)
5.4	元素性质周期性递变与原子结构的关系	(152)
	习题	(158)
6	分子结构与晶体结构	
6.1	化学键	(162)
6.2	共价分子间的相互作用	(182)
6.3	晶体的类型和性质	(189)
	习题	(199)
7	非金属元素	
7.1	非金属元素概述	(202)
7.2	元素的二元化合物	(207)
7.3	含氧酸及含氧酸盐	(217)
	习题	(226)
8	金属元素	
8.1	金属概论	(228)
8.2	s 区金属	(235)
8.3	p 区金属	(240)
8.4	过渡金属	(244)
8.5	稀土金属	(255)
	习题	(261)
9	配位化合物	
9.1	配位化合物的组成和命名	(262)
9.2	配合物中的化学键与空间构型	(267)
9.3	配位化合物在水溶液中的稳定性	(277)
9.4	配位化合物的应用	(282)
	习题	(288)

10 有机化合物

10.1 碳的特殊规律	(290)
10.2 有机反应	(297)
10.3 工程高分子化合物	(312)
10.4 生物高分子化合物	(321)
习题	(335)

11 应用讲座

11.1 化学与环境保护	(338)
11.2 微电子化学	(352)
11.3 金属构件的电化学加工技术	(372)
11.4 阻燃剂在高分子合成材料中的应用	(386)
11.5 表面活性剂的作用原理及应用	(394)
11.6 建筑材料中常用的工程塑料	(400)
11.7 混凝土材料化学	(416)
11.8 机电工业用油	(433)

习题参考答案	(442)
--------------	-------

附录 1 一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数据	(445)
--------------------------------------	-------

附录 2 一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数据	(449)
--	-------

附录 3 一些弱电解质在水溶液中的电离常数	(450)
-----------------------------	-------

附录 4 一些物质的溶度积	(451)
---------------------	-------

附录 5 标准电极电势	(452)
-------------------	-------

附录 6 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	(454)
-----------------------------	-------

附录 7 一些基本物理常数	(455)
---------------------	-------

1 化学反应中的能量关系

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学反应是化学研究的核心部分。化学反应的进行大都伴随着能量(热能、电能、光能等)的变化。如煤燃烧时要放热,烧石灰(碳酸钙分解)要吸热。锌片和铜片放在稀硫酸中并用导线将铜片与锌片连接起来,就有电流产生。镁条燃烧时会产生刺眼的亮光等。由此可知,化学反应和能量之间有着重要的内在联系。本章着重讨论化学反应中热量变化的规律。

1.1 基本概念和术语

1.1.1 体系和环境

宇宙中各事物都是相互联系的。为了便于研究,人们将某一部分物质或空间与其余部分划分开来,被划分出来作为我们研究对象的这一部分物质或空间,称为体系。体系以外的其他部分称为环境。例如,研究盐酸与氢氧化钠在水溶液中的反应,那么这个溶液就是研究的体系;而溶液以外与之有联系的其他部分,如盛溶液的容器,溶液上方的空气等都是环境。

1.1.2 状态和状态函数

要描述一个体系所处的状态,就必须确定它的一系列宏观物理量。例如,确定一瓶气体所处的状态,要用温度、压力、体积、气体物质的量来表示。体系这一切宏观性质(物理量)的综合称为体系的状态。体系的状态确定后,各种宏观物理量就有确定的数值。这种藉以确定体系状态的物理量称为状态函数。例如,温

图 1.1 中,途径 I 所做的体积功为:

$$W_I = 1 \times 10^2 \times 3 \times 10^2 = 3 \times 10^4 (\text{J})$$

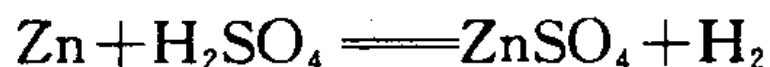
途径 II 所做的体积功为:

$$\begin{aligned} W_{II} &= 2 \times 10^2 \times 1 \times 10^2 + 1 \times 10^2 \times 2 \times 10^2 \\ &= 4 \times 10^4 (\text{J}) \end{aligned}$$

结果是 $W_{II} > W_I$ 。

所以,功不是状态函数,它与变化途径有关。热力学规定,体系对环境做功, W 为正值。环境对体系做功, W 为负值。功的单位为焦耳(J)。

热也不是状态函数。例如,金属锌与稀硫酸反应:



在相同的始态和终态,通过两种不同途径来实现这个变化。途径 I 是将锌片直接插入稀硫酸溶液中,这时可觉察到溶液的温度显著上升。途径 II 是将锌片用导线与石墨碳棒相连,插入稀硫酸溶液中,这时发生的化学反应是相同的,但溶液温度基本不变。这表明途径 I 与途径 II 放出的热量不同。原因是途径 II 对环境做了电功,放出的热量减少。所以,热不是状态函数,它与变化途径有关。常用符号 q 表示热。热力学规定,体系吸热, q 为正值;体系放热, q 为负值。热的单位为焦耳(J)。

1.1.4 内能^①

内能是体系内部一切能量的总和。用符号 U 表示,内能具有能量单位。它包括体系内各种物质的分子或原子的势能、振动能、转动能、平动能、电子的动能以及核能等等。虽然内能的绝对值现在尚无法求得,但体系的状态一经确定,内能必有一个确定值。因此,内能是状态函数。内能的改变量 ΔU 只取决于体系的始态和终态,而与体系状态变化的途径无关。可以这样证明,假

① 按新规定内能称为热力学能。

设体系由状态 A 变到状态 B, 有 I 和 II 两条途径 (图 1.2)。必然有 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 。如果二者不等的话, 设 $\Delta U_I > \Delta U_{II}$, 我们让体系沿途径 I, 从 A 变到 B, 再经途径 II 返回 A, 经历一个循环过程就有 $\Delta U_I - \Delta U_{II} > 0$, 这意味着体系完全复原, 而环境

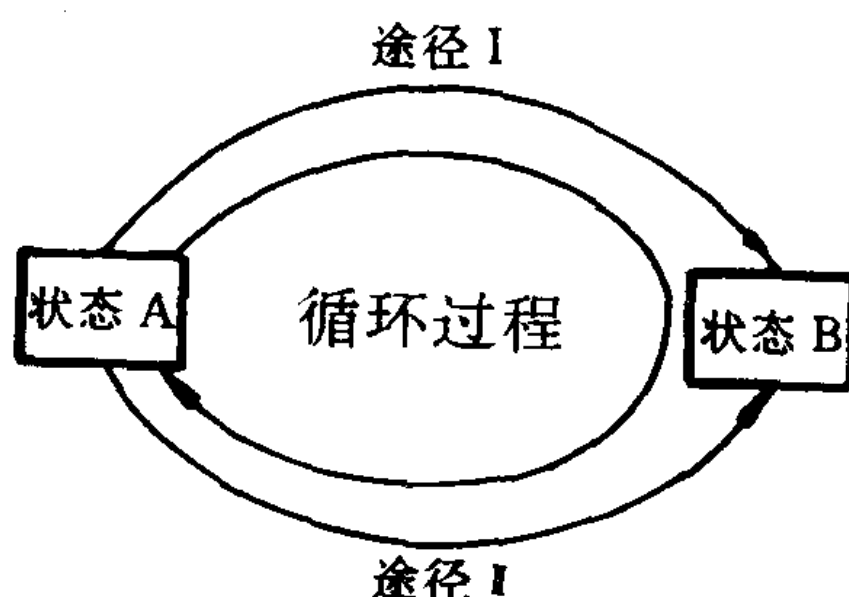


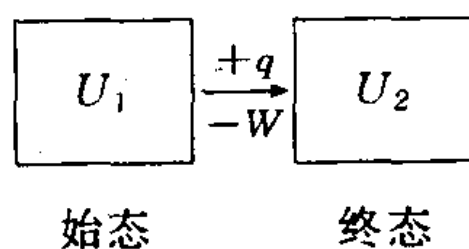
图 1.2

却可以凭空得到一份能量。如果这样, 把这个体系做工作物质, 不断进行循环, 就可以制成永动机。在地球上, 人们从长期实践中知道这是不可能的。因此, 内能是状态函数。

1.1.5 能量守恒

长期的实践证明: 能量不能创造, 也不能无影无踪地消灭, 它只能从一种形式转化为另一种形式, 转化过程中, 能量的总值不变。这个规律称为能量守恒定律。即热力学第一定律。

设有一封闭体系^①, 它的内能为 U_1 , 这个体系从环境吸热 (q), 同时体系对环境做功 (W), 结果这个体系从内能 U_1 状态 (始态) 变为内能为 U_2 的新状态 (终态):



根据能量守恒定律:

$$U_2 = U_1 + (q - W)$$

$$U_2 - U_1 = q - W$$

① 体系与环境只有能量的交换, 而无物质的交换。

$$\text{故 } \Delta U = q - W \quad (1.2)$$

式(1.2)为热力学第一定律的数学表达式。它表明体系从始态变到终态时,其内能变化等于体系吸收的能量和体系对环境做功耗去的能量之差。即体系和环境之间净能量的转移。显然,体系内能变化与环境能量变化的绝对值相等,但符号相反。即 $\Delta U(\text{体系}) = -\Delta U(\text{环境})$ 。

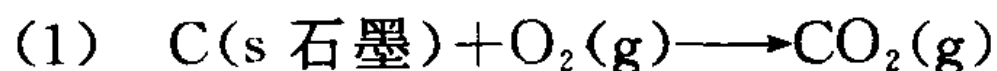
1.2 反应热和反应焓变

化学反应的进行都伴随着热量的吸收或放出。发生化学反应时,如果体系不做非体积功,那么当反应终态的温度恢复到反应始态的温度时,体系吸收或放出的热量称为该化学反应的反应热。

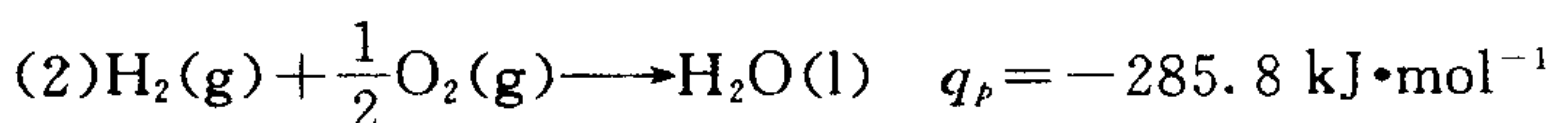
1.2.1 恒压反应热

化学反应可在两种不同的条件下进行,一种是在密闭容器中进行的反应,其热效应称为恒容反应热。用符号 q_v 表示。另一种是在恒压下进行的反应,大多数化学反应属于这种情况。如在敞口容器中进行的液体反应或保持恒定压力下的气体反应,都属于恒压过程。如果体系不做非体积功,此过程的热效应称为恒压反应热。用符号 q_p 表示。通常所讲的热效应或反应热,如果不加注明,都是指 q_p 。

表示化学反应与热效应关系的方程式,称为热化学方程式。由于反应的热效应与反应的温度、压力以及反应物和生成物的聚集状态有关,所以方程式中必须注明。若反应在 298 K 和标准压力(101.325 kPa)下进行,则习惯上不予注明。物质的聚集状态,气态用 g 表示,液态用 l 表示,固态用 s 表示。例如:



$$q_p = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



值得注意的是热化学方程式中的配平系数只表示计量数(无量纲),不表示分子数,因此可写成分数。同一个化学反应的计量数不同时,反应热数值也不同。如反应方程式(2)表示1个 H_2 粒子与 $\frac{1}{2}$ 个 O_2 粒子为一个单元,反应进行 6.02×10^{23} 个单元(1 mol)时的热效应为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而反应方程式(3)则表示2个 H_2 粒子与1个 O_2 粒子为一个单元,反应进行 6.02×10^{23} 个单元(1 mol)时的热效应是 $-571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.2.2 反应焓变

在上一节已经指出大多数化学反应是在恒压下进行的。体系对环境只做体积功时,由热力学第一定律可以得出:

$$\Delta U = q_p - p\Delta V$$

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

上式可整理为

$$q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

由于恒压过程 $p = p_2 = p_1$

$$\text{故} \quad q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad (1.3)$$

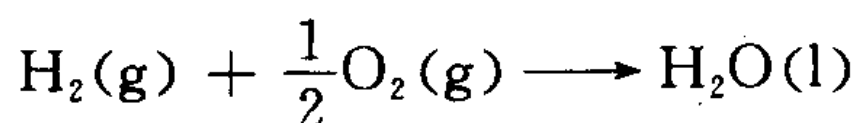
U 、 P 、 V 都是状态函数,它们的组合必然是状态函数。 $U + pV$ 所组成的新状态函数称为焓。用符号 H 表示:

$$H = U + pV \quad (1.4)$$

由式(1.3)和式(1.4)可得:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.5)$$

式(1.5)表明恒压过程只做体积功的反应热等于反应焓变(ΔH)。所以 ΔH 也具有能量单位,以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示。例如:



$$\Delta H = q_p = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应体系的焓值减小($\Delta H < 0$),表示此反应为放热反应;体系的焓值增加($\Delta H > 0$),表示反应为吸热反应。

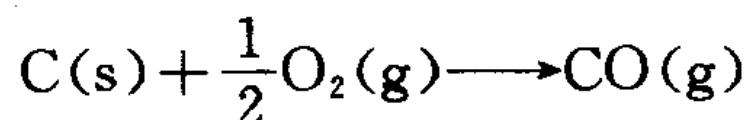
焓是状态函数,所以焓变(ΔH)只取决于体系变化的始态和终态,而与变化途径无关。因此,如果一个反应分几步进行,则反应总过程的焓变等于各步焓变之和。

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \cdots \Delta H_n$$

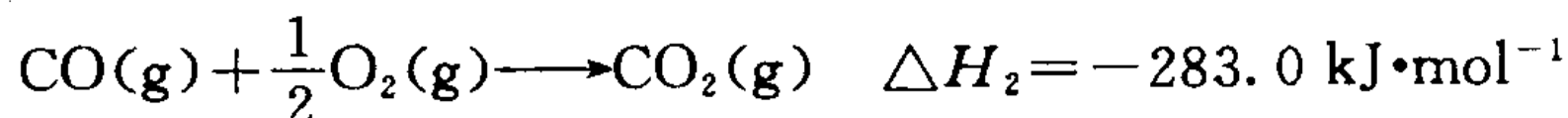
1.2.3 盖斯定律

1840年盖斯(Hess)根据大量的实验结果归纳出一条经验规律:在恒压条件下,一个化学反应如果分几步完成,则总反应的反应热等于各步反应的反应热之和。这称为盖斯定律。从热力学观点来分析,这个定律应当是状态函数性质的体现,其反应热应当用焓变来表示。

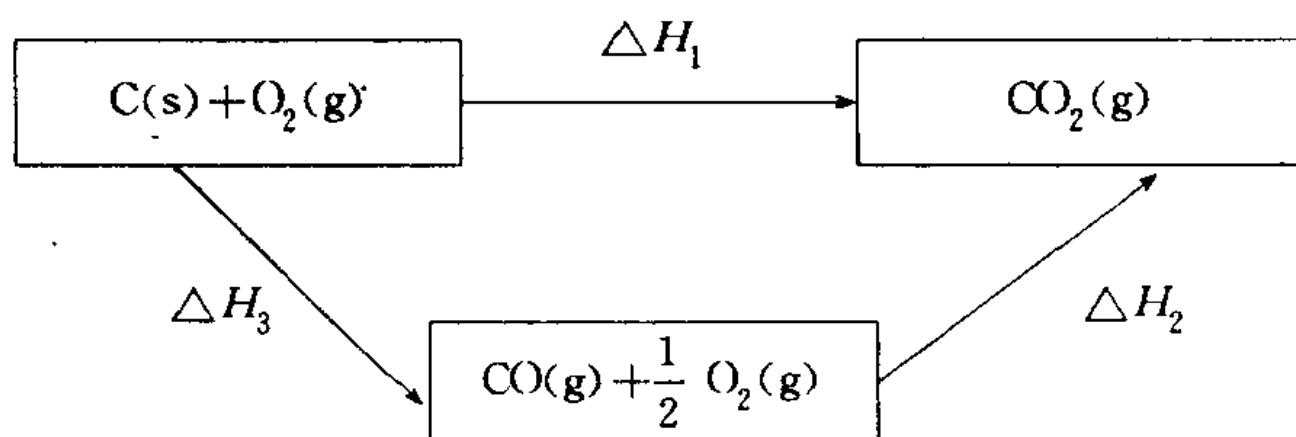
应用盖斯定律不仅可以计算某些恒压过程反应热,更重要的是可以计算出实验无法测得的某些反应热。例如,煤气生产中的反应:



在煤气厂设计时需要这个反应的热效应数据。但是单质碳与氧不能直接生成纯粹的CO,总是有一部分CO₂生成,实验就无法测得生成CO的反应热数据。碳燃烧完全生成CO₂以及从CO燃烧生成CO₂,这两个反应的热效应都能准确测得。在298 K和标准压力下它们的热效应为:



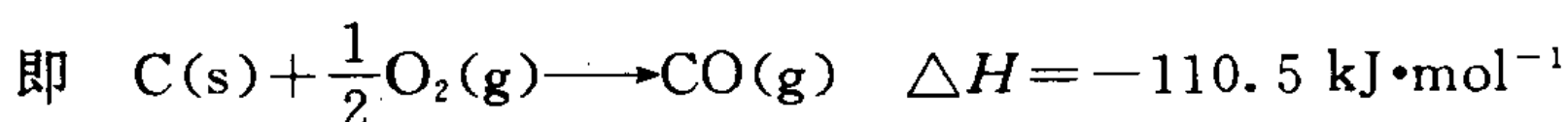
碳燃烧生成CO₂的反应,可以按两种不同途径来进行:



根据盖斯定律：

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5 - (-283.0) \\ &= -110.5(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\end{aligned}$$



从上看出，盖斯定律给难测得的反应热提供了求算的方法。

1.3 标准生成焓和标准反应热

应用盖斯定律，对一个反应的热效应，可以通过与它有关反应的热效应计算出来。但要得到有关反应的热效应，有时仍是个复杂的过程。人们把测得或计算的各种物质生成反应的热效应，称为物质的生成焓(热)。利用生成焓数据计算反应热更为简便。

1.3.1 标准生成焓

在标准状态^①和指定温度下，由稳定单质生成单位物质的量(1 mol)的某物质的反应热(焓变)称为该物质的标准生成焓。用符号 $\Delta H_{f,T}^\ominus$ 表示($\ominus$ 表示标准状态， f 表示生成， T 为温度)，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

通常指定的温度为 298.15 K 时的标准生成焓 $\Delta H_{f,298.15}^\ominus$ ，一

^① 化学热力学规定，在标准压力($p^\ominus$)下，气体压力为 $p^\ominus$ ，液体、固体为最稳定的纯净物，溶液中溶质浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 定为标准状态，简称标准态。新国标将 $p^\ominus$ 定为 100 kPa。

般简写为 $\Delta H_f^\ominus$ 。各种物质的 $\Delta H_f^\ominus$ 数据可在有关的化学手册中查到。

$\Delta H_f^\ominus < 0$ 表示由最稳定单质生成该物质时是放出热量； $\Delta H_f^\ominus > 0$ 表示吸收热量。不难理解，处于标准状态下最稳定单质的 $\Delta H_f^\ominus$ 为零。

1.3.2 标准反应热的计算

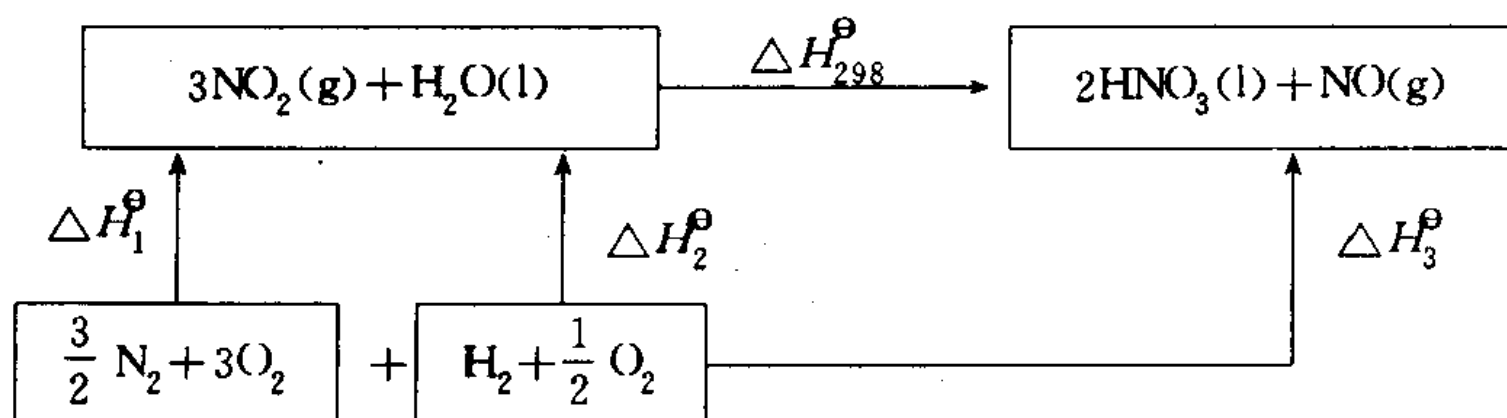
我们可以应用物质的标准生成焓数据计算化学反应的标准反应热。一个化学反应，从单质开始直接转变为生成物，与从参加反应的单质先生成某反应物，再变为生成物，这两种途径的反应热相等。这是盖斯定律的结论。

[例 1.1] 已知恒压反应：



求该反应的标准反应热 $\Delta H_{298}^\ominus$ 。

[解] 应用盖斯定律，先设计该反应的热化学循环过程：



按盖斯定律： $\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_{298}^\ominus$

根据标准生成焓定义

$$\Delta H_1^\ominus = 3\Delta H_f^\ominus(\text{NO}_2, \text{g})$$

$$\Delta H_2^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta H_3^\ominus = 2\Delta H_f^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) + \Delta H_f^\ominus(\text{NO}, \text{g})$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta H_{298}^\ominus &= [2\Delta H_f^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) + \Delta H_f^\ominus(\text{NO}, \text{g})] \\ &\quad - [3\Delta H_f^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \end{aligned} \quad (1.6)$$

查附录 1 可得：

$$\Delta H_f^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) = 33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$