

国家工科化学教学基地（大连理工大学）系列教材

大学普通化学 学习指导

大连理工大学普通化学教研室 编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

丛书策划:刘 杰

图书在版编目(CIP)数据

大学普通化学:学习指导/大连理工大学普通化学教研室
编. —大连:大连理工大学出版社,2000.7

国家工科化学教学基地(大连理工大学)系列教材

ISBN 7-5611-1807-4

I. 大… II. 大… III. 普通化学-高等学校-教材 IV.O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(99)第 24541 号

大连理工大学出版社出版发行
大连市凌水河 邮政编码 116024
电话:0411-4708842 传真:0411-4708898
E-mail:dutp@mail.dlptt.ln.cn
URL:<http://www.dutp.com.cn>
大连业发印刷有限公司印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 字数:214 千字 印张:8.75

印数:1—5000 册

2000 年 7 月第 1 版

2000 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑:杨永生

责任校对:佚 君

封面设计:孙宝福

定价:10.50 元

前 言

大学普通化学作为当代培养新型科技人才素质教育中必不可少的一门基础课程,其体系和内容有较明显的增新和拓展。为了便于学生学习和掌握必要的基本概念,启迪科学思维,培养独立学习和创新能力,同时也为了满足广大学生的学习需求,我们在先后编写试用的《大学普通化学学习指导》、《大学普通化学概念、思考与解题》的基础上,经进一步修改、丰富和完善,编写出版了这本《大学普通化学学习指导》。

本书体系和内容主要配合《大学普通化学》(第三版)(大连理工大学普通化学教研室编著,大连理工大学出版社1999年7月出版),共计七章。每章内容由如下七部分构成:

1. 教学基本要求;
2. 基本概念与知识点;
3. 重点与难点;
4. 思维方法;
5. 典型例题;
6. 自我检测题;
7. 习题与解答。

本书编写者:苏显云(编写第一、四、七章);郭丽娟(编写第二、五章);王金惠(编写第三、六章)。全书由原全国高等工科学校化学课程教学指导委员会委员傅玉普教授审定。

本书的编写得到教研室全体老师的支持。书中习题与解答部分是在教研室老、新教师多年教学工作经验积累基础上编写的,在此一并表示诚挚的谢意!

书中不妥与疏漏之处恳请批评指正。

编者

2000.5

目 录

第一章	化学反应的基本原理	1
第一节	化学反应中的能量关系	1
第二节	化学反应进行的方向	11
第三节	化学反应进行的程度——化学平衡	21
第四节	化学反应速率	29
自我检测题		33
习题与解答		43
第二章	溶液与胶体	72
第一节	溶液的通性	72
第二节	单相离子反应	78
第三节	多相离子反应	95
第四节	胶 体	103
自我检测题		105
习题与解答		111
第三章	电化学原理及应用	124
第一节	原电池与电极电势	124
第二节	电极电势的应用	133

第三节 电解及其应用.....	142
第四节 金属的电化学腐蚀及其防护.....	148
自我检测题.....	151
习题与解答.....	159
 第四章 物质结构基础	 177
第一节 原子结构.....	177
第二节 化学键、分子结构和晶体结构	189
自我检测题.....	197
习题与解答.....	202
 第五章 化学与材料.....	 212
第一节 化学与金属材料.....	212
第二节 化学与无机非金属材料.....	216
第三节 化学与有机高分子材料.....	220
第四节 化学与复合材料.....	225
自我检测题.....	228
习题与解答.....	231
 第六章 化学与环境保护	 236
第一节 环境与环境保护.....	236
第二节 大气的污染与防治.....	237
第三节 水体的污染与防治.....	243
自我检测题.....	247

习题与解答.....	250
第七章 化学与生命.....	255
第一节 生命元素.....	255
第二节 生物大分子及其功能.....	258
第三节 DNA 重组与基因工程	260
自我检测题.....	261
习题与解答.....	264

第一章 化学反应的基本原理

教学基本要求

1. 了解系统、环境和相的概念,了解气体分压定律。
2. 了解系统的状态、状态函数的意义,了解状态函数的特点。理解恒压热与焓变的关系、恒容热与热力学能变的关系。
3. 知道 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$, $S_m^\ominus(T)$, $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 等的意义。清楚 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$, $\Delta_f S_m^\ominus(T)$, $\Delta_f G_m^\ominus(T)$, $\Delta_r G_m(T)$ 的意义,并掌握它们的计算。能用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 和 $\Delta_r G_m(T)$ 分别判断化学反应在标准状态和非标准状态下进行的方向。
4. 理解标准平衡常数的意义及其与 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的关系,掌握有关计算。
5. 了解化学反应速率与浓度、温度的定量关系。了解元反应和反应级数的概念,能用活化能和活化分子的概念说明浓度、催化剂对化学反应速率的影响。

第一节 化学反应中的能量关系

基本概念与知识点

1. 系统

热力学中将研究的对象称为系统。

2. 环境

系统以外与之有密切联系的部分称为环境。

系统的类型:

系统和环境之间既有边界又有联系,可能进行物质的或能量的交换。根据交换的情况不同,系统分为如下三类:

- ①敞开系统:系统和环境之间,既有物质交换又有能量交换;
- ②封闭系统:系统和环境之间只有能量交换,没有物质交换;
- ③孤立系统:系统和环境之间,既无物质交换,也无能量交换。
(普通化学中一般不要求严格区分这三种类型的系统)。

3. 相

系统内物理性质和化学性质完全相同的部分称为“相”。相内所包含的物质既可以是单一的纯物质,也可以是混合物。不同相之间有明显的界面分开。只有一相的系统称为均(单)相系统,有两相或两相以上的系统称为多相系统。

4. 系统的状态

系统的状态是指系统所处的状况。热力学用系统的宏观性质描述系统的状态。系统的宏观性质通常包括:温度、体积、压力、物质的量、热力学能、组成、粘度等等。对定量、定组成的均相系统,任意两个独立的宏观性质可确定系统的状态。例如,理想气体系统的宏观性质有:体积、温度、物质的量等等,只要其中的两个性质确定了,系统的状态也就确定。

5. 状态函数

系统的状态是用系统的宏观性质来描述的,系统的这些宏观性质又称为系统的状态函数。

若系统的状态一定,就意味着系统的各个状态函数都具有惟一确定的值;如果系统的状态发生变化,至少是系统的状态函数之一发生了变化;只要系统的状态函数之一发生变化,则系统的状态也就必然变化。

状态函数的特点:

- ①系统的状态函数之间具有某种联系和制约关系。例如,理想

气体系统,温度、压力、体积和物质的量之间的关系为: $pV = nRT$, 即其状态函数之间以理想气体状态方程式为联系形式和相互制约关系,只要知道其中的三个状态函数的值,就可以得出第四个状态函数的值。

②若系统的状态从初始状态经过若干中间步骤变化到终止状态,状态函数的变化量与中间步骤无关,而只取决于系统的初始状态(初态)和终止状态(终态)。

6. 物质的量分数(y_B)

组分气体物质的量(n_B)与混合气体总的物质的量(n)之比,称为组分气体的物质的量分数(y_B)。

$$y_B = \frac{n_B}{n}$$

7. 分压和分压定律

混合气体任意组分 B, 其分压 p_B 的定义为

$$p_B = y_B p$$

式中, p 为混合气体的总压; y_B 为组分 B 的物质的量分数。该式对实际气体和理想气体均适用。对理想气体混合物, 尚可推得

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

式中, n_B 为组分 B 物质的量; V 为组分 B 在相同温度 T 时, 所占有的混合气体的总体积。

混合气体的总压, 则为

$$p = \sum p_B$$

这就是分压定律。

8. 分体积(V_B)

理想混合气体的分体积(V_B)是指相同温度下, 组分 B 具有和混合气体相同压力时单独存在所占有的体积。其理想气体状态方程式为

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

而对理想混合气体,则有

$$V = \sum_B V_B$$

9. 体积分数(φ_B)

组分气体的分体积(V_B)与混合气体总体积(V)之比,称为组分气体的体积分数(φ_B)

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

10. 热力学第一定律的数学表达式

当系统由初态变化到终态时,其热力学能的变化(ΔU)等于系统自环境吸收的热与环境对系统所做的功之和:

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

式(1-1)为热力学第一定律(能量守恒定律)数学表达式。

热和功是系统与环境之间进行能量交换的两种不同形式,不是系统自身的性质,因而 Q 和 W 不是状态函数。它们的数值取决于系统变化的具体途径。热力学上规定,用 Q 和 W 的正、负代表能量传递的方向: $Q > 0$ 系统吸热; $Q < 0$ 系统放热。 $W > 0$ 环境对系统做功; $W < 0$, 系统对环境做功。

可作如下理解:系统吸热后得到能量,系统的能量增大,所以 Q 为正值;反之系统的能量减少,所以 Q 为负值。同理:系统对环境做功,系统失去能量,自身能量减小, W 为负值;反之系统的能量增大,所以 W 为正值。

功有多种形式,例如,电功、机械功、表面功、体积功等等。其中由系统体积变化所做的功称为体积功,而其他形式的功均为非体积功。

11. 恒容(反应)热(Q_v)

过程进行的条件有不同,在刚性密闭容器中进行的过程为恒

容过程。恒容过程体积功为零,若不做非体积功,则式(1-1)中,
 $W = 0$ 。过程中能量的转换为

$$Q_v = \Delta U \quad (1-2)$$

Q_v 为恒容(反应)热,在量值上等于状态函数热力学能的变化量 ΔU 。

12. 恒压(反应)热(Q_p)

在敞口容器或与大气连通的容器内进行的过程属恒压过程。恒压过程中,系统对环境所做体积功为

$W = -p \cdot \Delta V = -p(V_2 - V_1) = -(p_2V_2 - p_1V_1)$,若不做非体积功,代入式(1-1),并令 $H \equiv U + pV$,则

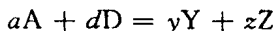
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

13. 焓(H)、焓变(ΔH)

H 称为焓,由于 H 是状态函数的组合,所以 H 是状态函数。 ΔH 为焓的变化量,称焓变。

14. 反应进度(ξ)

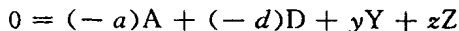
反应进度 ξ 是描述反应进行程度的物理量。通常化学反应计量方程可写为



式中 a, d, y, z 称为化学计量数,均为纯数。按着反应计量方程中计量数比的关系,消耗掉 a mol 的物质 A 的同时,消耗掉 d mol 的物质 D,并生成 y mol 的物质 Y 和 z mol 的物质 Z。由于各物质的化学计量数不同,对于同一反应,各作用物消耗的量 and 各生成物增加的量在量值上是不相同的。

为了统一表示某一反应的速率,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐使用由比利时化学家提出的反应进度的概念。

对上式先做如下变换:



$$\text{或 } 0 = \sum_B \nu_B \cdot B$$

式中 B ——计量方程中的任一物质(纯物质),可以是分子、原子或离子;

ν_B —— B 的化学计量数,是纯数。对于反应物 $\nu_B < 0$,对于产物 $\nu_B > 0$;

$\sum_B$ ——表示对参与反应的所有物质求和。

反应进度符号: ξ ,其定义如下:

$$\text{对于反应 } 0 = \sum_B \nu_B \cdot B$$

当某物质的量从开始时的 $n_B = 0$,变为 $n_B = \xi$ (对于产物)或由 $n_B = \xi$ 变为 $n_B = 0$ (对于反应物)时的变化量除以其化学计量数:

$$\xi = \frac{\Delta n_B(\xi) - \Delta n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

$$\text{或者 } \xi = \frac{\Delta n_B(0) - \Delta n_B(\xi)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

因为 ν_B 是纯数, Δn_B 的单位是 mol, 所以 ξ 的单位是 mol。

使用反应进度 ξ 的定义后,在研究某一反应的反应速率时,消除了因化学计量数不同所引起的物质的变化量在量值上的差异。上式的反应进度为:

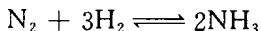
$$\xi = \frac{\Delta n_B(A)}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B(D)}{\nu_D} = \frac{\Delta n_B(Y)}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_B(Z)}{\nu_Z} = x \text{ mol}$$

即不论用哪一种物质的量的变化所表示的反应进度数值都是相同的。

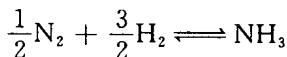
当化学反应由反应开始时 $\xi = 0 \text{ mol}$ 的状态进行到 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的状态,可以说按着计量方程进行了一个单位的反应。

在使用反应进度时,必须指明对应的反应计量方程式。例如,

若合成氨反应的计量方程写成



则反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ (起始时 $\xi = 0 \text{ mol}$) 指消耗了 1 mol N_2 和 3 mol H_2 , 生成了 2 mol NH_3 ; 但若将计量方程写为



则 $\xi = 1 \text{ mol}$ 指消耗了 $\frac{1}{2} \text{ mol N}_2$ 和 $\frac{3}{2} \text{ mol H}_2$, 生成了 1 mol NH_3 。

15. 热化学方程式

表明化学反应条件与反应热关系的方程式称为热化学方程式。

在化学热力学中, 热化学方程式的书写规定为

- (1) 写明反应的计量方程式。计量方程式不同, 反应热不同;
- (2) 写明反应所进行的条件, 例如, 压力和温度 (当温度为 298.15 K 时, 本书近似写为 298 K) 等;
- (3) 标明反应中各物质的聚集状态。物质的聚集状态不同, 反应热不同。分别用 $\text{g}, \text{l}, \text{s}$ 和 aq 表示物质为气态、液态、固态和水溶液;
- (4) 在计量方程式的后面写明反应热。

由于标准状态下的恒压反应热 (Q_p) 在量值上等于反应的标准摩尔焓变, 所以可用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 来表示之。而标准状态下的恒容反应热 (Q_v) 在量值上等于反应的标准热力学能变化, 所以可用 $\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 表示之。吸热时均为正值, 放热时均为负值。

普通化学中涉及到的问题多用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 。

如果不强调过程是在标准状态下进行, 则恒压反应热和恒容反应热分别在量值上等于 $\Delta_r H_m(T)$ 和 $\Delta_r U_m(T)$ 。例如:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H_m(298 \text{ K}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

16. 反应的标准摩尔焓变 $[\Delta_r H_m^\ominus(T)]$

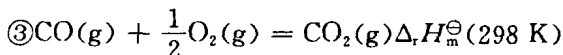
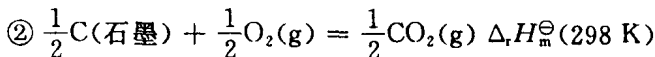
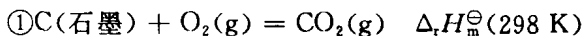
$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 称为反应的标准摩尔焓变。“r”表示反应(reaction),“m”表示摩尔(mol),“ $\ominus$ ”表示反应的参与物(反应物与生成物)均处于标准状态。标准状态的定义是 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。注意:标准状态未规定温度,温度条件需单独标明。

有的文献上将反应的标准摩尔焓变称为标准摩尔反应焓变。

17. 标准摩尔生成焓 $[\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, T)]$

在温度 T 时,由参考状态的单质生成物质 B 时的标准摩尔焓变,称为 B 的标准摩尔生成焓。符号为: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, T)$, 单位为: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。符号中的“f”表示生成(formed),“m”表示摩尔(mol),“ $\ominus$ ”指标准状态。参考状态单质是指在温度 T 和压力 $p^\ominus$ 时稳定的单质。稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{状态}, T) = 0.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 非稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{物态}, T) \neq 0.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外,该定义中,生成物质 B 的计量数为 $+1 (\nu_B = +1)$ 。

根据定义可知下列两反应,其中反应 ① 的标准摩尔焓变即为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓,而后两个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 则不是。



同样,标准状态不包括温度。通常由手册中查得的数据是 298.15 K 时物质的标准摩尔生成焓。

重点与难点

【重点】

①掌握基本概念:系统、状态、状态函数、状态函数的特点;混

合气体组分的分压、物质的量分数,体积分数;恒容热、恒压热;

②清楚物理量及其符号的意义,例如, $U, H, \Delta_f H_m^\ominus(B, \text{物态}, T), \Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}), \Delta_f H_m^\ominus(T)$ 等;

③会熟练计算 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})$ 。

【难点】

反应的标准摩尔焓变的计算。对于反应: $aA + dD = yY + zZ$, 应用下列公式计算反应的标准摩尔生成焓时, 注意 y, z, a, d 的代入。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = [y\Delta_f H_m^\ominus(Y, \text{物态}, 298\text{ K}) + z\Delta_f H_m^\ominus(Z, \text{物态}, 298\text{ K})] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A, \text{物态}, 298\text{ K}) + b\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{物态}, 298\text{ K})]$$

思维方法

本小节应在清楚基本概念基础上, 会利用公式和数据, 通过计算, 解答有关反应热方面的问题。思维方法的根本点在于牢牢把握状态函数的特点, 即状态函数的变化量只取决于过程的始态和终态, 而与过程的具体途径无关。恒容热在量值上等于过程的热力学能变, 恒压热在量值上等于过程的焓变。尤其是后一种情况, 即恒压热的计算多见。宏观热力学思维方法在本小节首次展现。

关于反应的焓变计算有两种解题思路:

①用已知反应焓变计算所求反应焓变。该法为找出已知反应焓变的化学计量方程与所求反应焓变化学计量方程之间的关系, 将它们的反应焓变也作相应运算即可。

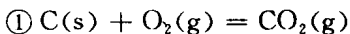
②用反应中各物质的标准摩尔生成焓 $[\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{物态}, T)]$ 计算所求反应的标准摩尔焓变。此法的前提是要具有反应中各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{物态}, T)$ 数据, 利用求和公式进行计算。

而任意温度下反应的标准摩尔焓变近似等于 298 K 时反应的标准摩尔焓变。

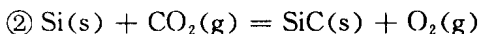
典型例题

例 1 已知如下反应的标准摩尔焓变, 试计算 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{SiC}, s,$

298 K) 是多少?

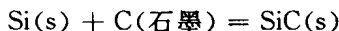


$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K}) = 328.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

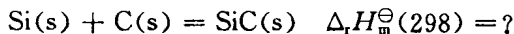
解: 解题思路: 该题已给条件是在 298 K, 标准状态下反应 ① 和 ② 的标准摩尔焓变数据, 求 SiC 在 298 K 时的标准摩尔生成焓。这就意味着要计算下列反应在 298 K 时的标准摩尔焓变:



Si 和 C(石墨) 是生成 SiC 的参考状态单质, 生成的 SiC 的 $\nu_{\text{SiC}} = +1$, 也就是说此 SiC(s) 生成反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K})$ 在量值上等于 SiC(s) 在 298 K 时的标准摩尔生成焓。

由于反应状态函数的变量与系统的变化途径无关, 且反应 ① 和 ② 所涉及物质种类、物态、温度、压力等完全相同, 所以利用热化学反应方程式之间的关系计算所求反应标准摩尔焓变的原理, 计算 SiC(s) 生成反应的标准摩尔焓变即可。

反应 ① + 反应 ② 结果为

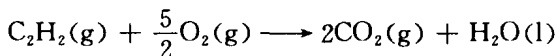


反应 ① 的 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K})$ 加反应 ② 的 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K})$ 为 SiC(s) 生成反应的 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K})$, 即 SiC(s) 在 298 K 时的标准摩尔生成焓:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K}) &= \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{SiC, s, 298 K}) \\ &= \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K}) + \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{298 K}) \\ &= (-393.509 + 328.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -65.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 2 标准状态, 298 K 时, 已知下列反应及热力学数据, 试计

算 C_2H_2 与 O_2 反应的标准摩尔焓变(燃烧焓)。



$$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(\text{B, 物态}, 298 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad 226.73 \quad 0 \quad -393.5 \quad -285.8$$

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= [2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + \\ &\quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K})] - \\ &\quad [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + \\ &\quad \frac{5}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K})] \\ &= [2 \times (-393.5) - 285.8] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &\quad 226.73 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1299.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此例为乙烯在氧气中燃烧的放热反应的标准摩尔焓变,在量值上等于焊接或切割金属的氧炔焰反应的反应热。

第二节 化学反应进行的方向

基本概念与知识点

18. 化学反应的自发性

在一定的温度、压力或浓度条件下,不对其做功,化学反应能否自动发生的性质称反应的自发性。

自然界一切过程的进行都具有方向性,化学反应的进行也具有方向性;化学反应进行的方向是指给出的化学反应是自动从左向右进行?还是自动从右向左进行?因此化学反应的自发性问题实际上是反应进行方向的问题。