

普通化学

GENERAL CHEMISTRY

◆ 盛恩宏 / 主编



浙江大學出版社
ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

普通化学

GENERAL CHEMISTRY

◆ 盛恩宏 / 主编

◆ 翟慕衡 商永嘉 高峰 / 副主编



浙江大學出版社
ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学 / 盛恩宏主编. — 杭州: 浙江大学出版社,
2006.1

ISBN 7-308-04614-1

I. 普... II. 盛... III. 普通化学 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 003367 号

普通化学

盛恩宏 主编

责任编辑 梁 兵

封面设计 张作梅

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 16.5

字 数 422 千

版 次 2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-308-04614-1/O · 340

定 价 19.80 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话(0571)88072522

前 言

随着人类社会步入 21 世纪,培养“厚基础、宽口径、强能力、高素质”全面发展的综合型人才,是关系到一个国家和民族前途未来的大计。化学科学是一门重要的基础学科,随着时代的发展,化学科学的核心地位越来越突出,它与信息、生命、材料、环境、地球、空间技术和核科学等朝阳科学息息相关,这些朝阳科学与化学科学的结合、渗透也产生了许多交叉学科。化学科学也日渐成为现代科学文明和人们生活不可缺少的基石。

本教材是安徽师范大学科类基础课教材和展望 21 世纪化学科学的发展,结合传统化学科学的内容,本着精简经典、简介前沿、重基础理论、重实际应用的原则,依据现代化学科学研究内容框架体系,将教材分成六大部分:第一部分重点介绍化学与国民经济以及化学的发展和展望;第二部分为化学基础理论,重点介绍化学定律、四大平衡和原子、分子结构的初步知识;第三部分为元素化合物知识,介绍与人类密切相关的金属和非金属元素及其化合物;第四部分是有机化学,重点介绍重要有机物结构、性能以及重要的合成;第五部分是分析化学原理,介绍重要的化学和仪器分析方法;第六部分是化学与社会。

本教材融合了传统化学科学的各个分支,展现了全新的内容体系结构,集科学性、知识性、通俗性、趣味性和艺术性于一体。可以满足非化学类专业学生对化学知识的需求,为今后的研究和工作打下坚实的基础。

参加本书编写工作的有盛恩宏(第一、二章)、翟慕衡(第三、六章)、商永嘉(第四章)、高峰(第五章)。全书由盛恩宏统稿。

本书的编写、出版得到了安徽师范大学教务处的资助、关心和支持,在此致以诚挚的感谢。

本书旨在为高等院校非化学专业提供体系崭新、内容整合、普及化学基础知识的大学化学教材。由于编者水平所限,教材中难免存在缺点和错误,恳请广大教师和读者批评指正。

编 者

2005 年 12 月于芜湖

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 化学与国民经济	1
第二节 化学概述	3
第三节 化学的发展和前沿展望	6
第二章 化学基础理论	9
第一节 化学热力学基础	9
第二节 化学反应速率和化学平衡	13
第三节 原子和分子结构	45
第三章 元素及化合物	67
第一节 元素的存在状态和分布	67
第二节 金属元素及其化合物	68
第三节 非金属元素及其化合物	86
第四章 有机化学	108
第一节 有机化学与有机化合物	108
第二节 有机化合物的结构与性质	118
第三节 生活有机化学	143
第五章 分析化学原理	162
第一节 分析化学概述	162
第二节 误差和有效数字	165
第三节 滴定分析法	170
第四节 重量分析法	182
第五节 仪器分析法	182
第六章 化学与社会	200
第一节 化学与环境	200
第二节 化学与材料	215
第三节 化学与能源	227
第四节 化学与生命	234
参考文献	244
附 录	245

第一章

绪 论

化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学。它涉及存在于自然界的物质,以及由化学家创造的新物质;它涉及自然界的变化,还有那些由化学家发明创造的变化。在解决人类最关心的环境、能源、材料、医药保健、粮食增产、资源利用等问题中,化学科学处于中心地位,可以说化学是一门中心科学。

第一节 化学与国民经济

化学的主要任务是创造新物质,因此化学在改善人类生活方面是最有成效、最实用的学科之一。利用化学反应和过程来制造产品的化学过程工业(包括化学工业、精细化工、石油化工、制药工业、日用化工、橡胶工业、造纸工业、玻璃和建材工业、钢铁工业、纺织工业、皮革工业、饮食工业等)在发达国家中占有最大的份额。这个数字在美国超过 30%,而且还不包括诸如电子、汽车、农业等要用到化工产品的相关工业的产值。发达国家从事研究与开发的科技人员中,化学、化工专家占一半左右。世界专利发明中有 20%与化学有关。

人类的衣、食、住、行、用无不与化学所掌管的成百种化学元素及其所组成的万千种化合物和无数的制剂、材料有关。房子是用水泥、玻璃、油漆、密封胶等化学建材产品建造的,肥皂和牙膏是日用化学品,衣服是用合成纤维制成并由合成染料上色的。饮用水必须经过化学检验以保证质量,食品用化肥和农药生产的粮食制成的。维生素和药物也是由化学家合成。汽车的金属部件和油漆显然是化学品,车厢内的装潢材料通常是特种塑料或经化学制剂处理过的皮革制品,汽车的轮胎多由合成橡胶制成,燃油和润滑油是含化学添加剂的石油化工产品,蓄电池是化学电源,尾气排放系统中用来降低污染的催化转化器装有用铂、铑和其他一些化学物质组成的催化剂,它可将汽车尾气中的氧化氮、一氧化碳和未燃尽的碳氢化合物转化成低毒的物质。飞机需要用质强量轻的铝合金来制造,而且需要特种塑料和特种燃油。书刊、报纸是用化学家所发明的油墨和经化学过程生产出的纸张印制而成的。摄影胶片是涂有感光化学品的塑料片,它们能被光所敏化,所以在曝光时和在用显影药剂冲洗时,会发生特定的化学反应。彩色电视机和电脑显示器的显像管是由玻璃和荧光材料制成的,这些材料在电子束轰击时可发出不同颜色的光。计算机用的磁盘、录音录像磁带和 VCD 光盘都是由特殊的信息存储材料制成的。甚至参加体育活动时穿的跑步鞋、溜冰鞋、运动服及乒乓球、羽毛球拍等用品也都离不开化学。

人类文明的进步都与材料相联系,材料科学是一门综合性的科学,化学则是它的重要基础之一。用焦炭作为还原剂的炼铁技术的发明宣布了石器时代的结束,铁器时代的开始。目前,人类正向高分子时代迈进。高分子制品不仅进入千家万户,更有价值在于各种工程塑料的开发成功,它们具有重量轻、强度大、耐腐蚀等特点,大有取代钢铁的潜力。随着电子、航天、高速运

输工具、快速通讯等领域对诸如高纯单晶硅、光导纤维、信息储存材料、能量转化材料、敏感材料、超导材料等功能材料需求的日益增加,化学家以结构—功能关系为主线,设计、合成了许多具有各种功能的分子,如今它们已成为制造新材料的基本原料。“宇宙航天”科学同样需要发射火箭的高能燃料,飞船船体外壳的高强度、耐高温的特种材料,飞船通讯的高能电池,照相的高敏胶片,宇航员呼吸的“高氧化合物”,凡此种种都离不开化学家的创造性劳动。

探索生命现象的奥秘是当今受到普遍关注的尖端科学领域之一,现代生命科学就是“分子水平”的生物学。生命现象涉及大量复杂的化学反应。20世纪生命化学的崛起给古老的生物学注入了新的活力,人们在分子水平上为破解生命的奥秘打开了一个又一个通道。从20世纪初开始的生物小分子(如糖、血红素、叶绿素、维生素等)到后来的生物大分子(碳水化合物、蛋白质、核酸)的化学反应,先后有28项成果获得诺贝尔化学奖。特别是1953年,Watson和Crick提出的DNA分子双螺旋结构模型,对于生命科学具有划时代的贡献,它为分子生物学和生物工程的发展奠定了基础,为整个生命科学带来了一场深刻的革命,使生物学从描述性科学发展到20世纪末的前沿科学。在研究生命现象的领域里,化学不仅提供了技术和方法,而且还提供了理论。

利用药物治疗疾病是人类文明的重要标志之一。1909年,德国化学家艾里希合成出了治疗梅毒的特效药物凡纳明。20世纪30年代以来,化学家先后创造出了抗菌素、抗病毒药物、抗肿瘤药物等各种类型临床有效的化学药物数千种(目前常用的就有300余种,而且这个数目还在快速增加),它使许多长期危害人类健康和生命的疾病得到控制,拯救了无数的生命。20世纪初,由于对分子结构和药理作用的深入研究,药物化学迅速发展,并成为化学学科的一个重要领域,为人类的健康作出了巨大贡献。

20世纪是人类社会高速发展的100年。在这100年间,科技进步为人类带来了巨大的物质和精神财富,但同时在环境和资源方面也为人类留下了一系列巨大的难题:由于工业发展太快而导致资源特别是不可再生资源趋于枯竭,陆地可用淡水急剧减少,大量河流、湖泊、近海海域以及大气被污染,二氧化碳的排放造成全球气温变暖,导致全球性干旱、大量生物种类灭绝、水土流失、臭氧层被破坏等。过去人类过于相信自己的创造力,认为一定能够无限地战胜自然,但是,正如恩格斯所说:“对于每一次这样的胜利,自然界都报复了我们。”人类面临着既要保持自身进步与生活质量的提高,又要保证生存安全。保护环境是个严峻课题,作为化学工作者,一方面要用化学的技术和方法研究环境中物质间的相互作用,并以此研究控制污染的化学原理和方法;另一方面,还要利用化学原理从源头上消除污染。前者的研究领域目前已经发展成为一门新兴的交叉学科,称为环境化学,后者则是一个新兴的化学分支,称为绿色化学。

能源与材料、信息被称为现代社会繁荣和发展的三大支柱,已成为人类文明进步的先决条件。从人类利用能源的历史中可以清楚地看到,每一种能源的发现和利用,化学都扮演着重要的角色,离不开化学的参与。化学家在过去的100年中,不仅在常规能源的开发和利用上作出了重要贡献,还在和平利用核能,开发氢能源、生物质能源、化学电源以及太阳能等方面作出了不懈的努力,并取得重大进展。

回顾20世纪六大技术发明:(1)无线电、半导体、计算机、芯片和网络等信息技术;(2)基因重组、克隆和生物芯片等生物技术;(3)核科学和核武器技术;(4)航空航天技术;(5)激光技术;(6)纳米技术。它们的首要技术发明应该是包括新药物、新材料、高分子、化肥和农药的化学合成技术。事实上,上述六大技术如果缺一两个,人类照样生存,但如没有发明合成氨和合成尿素以及合成第一代、第二代、第三代的新农药技术,全世界的农作物产量至少要减半,全世界有半

数以上的人要挨饿。没有发明合成各种抗生素和新药物,人类平均寿命会大大缩短。没有发明合成纤维、合成橡胶、合成塑料,人类生活要受到很大影响。没有合成大量新分子、新材料,上述六大技术根本无法实现。

总之,化学与国民经济各部门、尖端科学技术各个领域以及人民生活各个方面都有着密切联系。它是一门重要的基础学科。它在整个自然科学中的关系和地位,正如[美]Pimentel G C在《化学中的机会——今天和明天》一书中指出的“化学是一门中心科学,它与社会发展各方面的需要都有密切关系”。它不仅是化学工作者的专业知识,也是广大人民科学知识的组成部分。化学教育的普及是社会发展的需要,是提高整个民族文化素质的需要。

第二节 化学概述

一、化学变化的特征

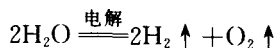
物质的变化有物理变化和化学变化之分。化学家们在兼顾物理变化的同时,专门从事化学变化的研究。概括起来,化学变化大致有以下三个方面的基本特征。

(一)化学变化是质变

化学变化是旧的化学键破坏和新化学键形成的过程。例如水的电解是化学变化,电解过程中 H_2O 分子的 $\text{O}-\text{H}$ 键断裂,伴随 H_2 分子的 $\text{H}-\text{H}$ 键和 O_2 分子的 $\text{O}=\text{O}$ 键形成。这一化学变化过程中物质发生了质变,反应前的 H_2O 和反应后的 H_2 、 O_2 是三种性质完全不同的物质。化学变化的实质是化学键的重新改组。因此,有关化学键、原子结构和分子结构的知识都是化学学科的基础内容。

(二)化学变化是定量的变化

化学变化是反应物的原子通过旧化学键破坏和新化学键形成而重新组合的过程。在化学反应过程中,原子核不发生变化,电子总数也不改变,因此,在化学反应前后,反应体系中物质的总质量不会改变,即遵循质量守恒定律。例如,电解 H_2O 的反应可利用下列方程式表示



若电解 $18 \times 2\text{kg}$ 的水成为 H_2 和 O_2 ,则会得到 $2 \times 2\text{kg}$ 的 H_2 和 $32 \times 1\text{kg}$ 的 O_2 。质量守恒定律是组成化学反应方程式和进行化学计算时的依据。但实际上有许多化学反应同时存在多种副反应,计量关系就比较复杂。

(三)化学变化伴随着能量变化

在化学反应中,拆散化学键需要吸收能量,形成化学键则放出能量。由于各种化学键的键能不同,所以当化学键改变时,必然伴随着能量变化。在化学反应中,如果放出的能量大于吸收的能量,则此反应为放热反应。反之为吸热反应。当今人们关心的能源问题大都与化学变化有关。燃烧现象是人类最早的化学实践活动之一,火也是人类最早化学发明之一。化学工作者曾为人类使用煤和石油作出过很大的贡献,现在又在为开发新能源积极努力。

二、化学的分支学科

化学研究的范围极其广泛。按研究的对象或研究的目的的不同,可将化学分为无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学等五大分支科学(即化学的二级学科)。

(一)无机化学

这一分支的形成常以 1870 年前后周期律的发现和周期表的公布为标志。当时人们虽已积累了 63 种元素及其化合物的化学及物理性质的丰富资料,但这些资料仍然零散而缺乏系统,各种不同元素之间存在何种内在联系是化学家们十分关心的问题。自 19 世纪开始,[德]Döbereiner、[法]de chancourrois、[英]Newlands、Odling 以及[德]Meyer 等人先后做了许多元素的分类研究工作。到 1871 年,[俄]Mendeleev 发表了《化学元素的周期性依赖关系》一文并公布了与现行周期表形式相似的门捷列夫周期表。周期表的发现奠定了现代无机化学的基础。正确的理论用于实践会显示出其科学预见性。依据周期表理论,人们修改了某些错误的当时公认的原子量。至 1961 年,原子序数由 1 至 103 的元素全部被发现,尔后又发现了元素 104 (1969 年)、105(1970 年)、106(1974 年)、107(1981 年)、108(1986 年)与 109(1982 年)。人类究竟还能发现多少种元素?依理论预计,175 号元素可以“稳定”存在,是否正确有待于实验的验证。至今从耕耘周期系来发现和合成新化合物仍是化学科学的传统工作。

20 世纪 40 年代末,由于原子能工业和半导体材料工业的兴起,无机化学又取得了新的进展。从 70 年代以来,随着宇航、能源、催化及生化等研究领域的出现和发展,无机化学不论在实践还是在理论方面又有了许多新的突破。当今在无机化学中最活跃的领域有:

1. 无机材料化学(或固体无机化学)

现代科学技术发展需要各种各样的具有特殊性能材料。从头发粗细的可供 25000 人同时通话而互不干扰的光导纤维、解决氢能源储运的储氢材料、储电材料的快离子导体、信息储存的磁记录材料到高效专一的化工催化剂材料以及高临界温度的超导材料的研究,正在引起广大化学家们的关注。无机化学与固体物理的结合逐渐形成了无机材料化学这个新领域。

2. 生物无机化学

生物无机化学是在无机化学、有机化学与生物化学的交叉点上发展起来的边缘科学,是一门年轻而又活跃的新学科,它研究各种微量元素在生物体内的行为和作用,也研究生物活性化合物的结构、物化性质与生物活性的相互关系。无机药物也是生物无机化学研究的一个重要方面。

3. 有机金属化学

在一 C—C—链中含有一 C—M—键(M 代表金属)的一类化合物叫有机金属化合物。近几十年,化学家们陆续合成的有机金属化合物总数已超过 100 万种,它们分别在催化剂、半导体、药物、能源等方面有重要用途。也极大地促进了化学键理论和结构理论的发展。

(二)有机化学

有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学分支,也有人认为有机化学就是“碳的化学”。1861 年 Kekulé 提出碳的四价概念和 1874 年 Van't Hoff 和 Lebel 的四面体学说,至今仍是有机化学最基本概念之一,世界有机化学权威杂志就是用 Tetrahedron(四面体)命名。该杂志还颁发“四面体奖”,表彰在有机化学方面做出杰出贡献的科学家,有机化合物都含 C 和 H

元素,有些还有O、Cl、S、P、N等非金属元素或Fe、Zn、Cu等金属元素。现在已知的有机化合物已达1000余万种,而周期表内100多种元素形成的无机化合物却只有几十万种。在化学文摘(Cheical Abstracts)的化学式索引栏目内,有机物所占篇幅要比无机物大得多。有机化学是化学研究中最庞大的领域,它与医药、农药、染料、日用化工等方面的关系特别密切。自然界的动物、植物、微生物体内含有多种有机物,研究这类有机物的结构性能,并进行人工合成,这就是天然有机化学。维生素B₁₂的分子式是C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P,它的人工合成开创了天然产物合成的新局面。1965年我国用人工合成法得到了牛胰岛素,其结晶形状、生物活力与天然牛胰岛素相近。其他如抗癌药物、高效低毒农药、香料、有机导体的合成,也都是有机化学家关注的课题。

(三) 高分子化学

高分子化合物的分子量很大,一般可达几万、几十万。由成千上万个小分子单体聚合成链并卷曲交织在一起,就组成橡胶、纤维或塑料等高分子材料。这些高分子材料具有弹性好、强度高、耐腐蚀以及容易加工成型等特性,已被广泛用于工农业生产及日常生活中。目前高分子材料的年产量已超过1亿吨,已超过各种金属总产量之和。若能使聚乙烯分子排列更为整齐,其强度可望超过钢材。定向聚合、配位聚合、模板聚合等新聚合方法的出现,不断制造出各种特殊性能的高分子材料,如半导体高分子材料、光敏高分子材料、液晶高分子、吸水性纤维、耐热性橡胶、耐高温高强度的塑料等。生物高分子材料也正在迅速发展,假牙、人造肾、人造血管等都已用于临床。高分子药物的特点是可停留在人体特定部位,控制排放而延长药性。目前高分子化学已成为化学的一个重要分支。

(四) 分析化学

化学是一门定量的科学。对每一种化合物的研究都需要定量地分析其组成和结构。分析化学包括成分分析和结构分析两个方面。结构分析更多地涉及物理学内容,故往往被划归为物理化学的研究范畴。分析有机物与分析无机物的要求和方方法不甚相同。一般而言,化学容量分析、原子发射光谱、原子吸收光谱、可见分光光度以及电化学分析等分析方法都比较适用于无机物的分析。而色谱、红外光谱、核磁共振等方法则比较适用于有机物的分析。以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,该法已有100多年历史,是分析化学的基础。利用特定仪器并以物质的物理性质为基础的分析方法称为仪器分析法。化学分析法与仪器分析法相辅相成。现代分析化学正向快速、准确、微量、微区、表面、自动化等方向发展。

分析化学应用甚广,工厂不仅原料和产品要分析监测,生产过程也要监控。进出口商品要检验,就连运动员尿检中某些药物浓度即使低到 $10^{-3}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,也难逃分析化学家们的锐利眼睛。

(五) 物理化学

物理化学是从化学变化和物理变化的联系入手,研究化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应速率和机理(化学动力学)以及物质的微观结构和宏观性质间的关系(结构化学)等问题,它是化学学科的理论核心。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼。空间分辨率已达 10^{-10}m ,这是原子半径的数量级。时间分辨率已达到飞秒(10^{-15}s)级。20世纪50年代要费2~3年时间方能测定的一个晶体结构,现在只需数小时就能完成。肉眼看不见的原子、分子,借助于仪器的延伸已经变得可以摸得着、看得见的实物,微观世界的原子和分

子不再那么神秘莫测了。

在研究各类物质的性质和变化规律的过程中,化学逐渐发展成为若干分支学科,但在探索和处理具体课题时,这些分支学科又相互联系、相互渗透。例如物理化学的研究常以某些无机或有机化合物的合成作为起点,而在进行这些工作时又必须借助于分析化学的准确测定结果,来指示合成工作中原料、中间体、产物的组成和结构,这一切当然也不能离开物理化学的理论指导。化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉结合形成多种边缘学科,如生物化学、环境化学、农业化学、医化学、材料化学、地球化学、放射化学、激光化学、计算化学、星际化学等。

第三节 化学的发展和前沿展望

化学真正被确立成为一门科学大约在 18 世纪后期。工业革命推动社会生产的空前发展,给化学研究提供了必要的实验设备和研究课题。燃烧过程在生产中的普遍应用,促使人们开始研究燃烧反应的实质。最初,认为一切与燃烧有关的化学变化都可以归结为物质吸收或释放一种“燃素物质”的过程,而命名为燃素学说。它对当时已知的许多化学现象作出了定性的解释,但也还存在着许多的矛盾,如它不能解释金属煅烧时,燃素从中逸出后,质量反而增加的事实。18 世纪后期,当发现氧气之后,法国科学家 Lavoisier A L 在实验的基础上,证实燃烧的实质是物质和空气中的氧气发生的化合反应。氧化燃烧理论代替了燃素说。Lavoisier 提出了化学元素的概念,并揭示了众所周知的质量守恒定律。因此 Lavoisier 被公认为“化学之父”和化学科学奠基人。

19 世纪初,由于化学知识的积累和化学实验从定性研究到定量研究的发展,关于化合物的组成也初步得出了一些规律,如化合物定组成定律以及化合量定律。在这些实验的基础上,英国科学家 Dalton J 提出一种关于“原子”的新思想,他认为物质是由不能再分割的原子所组成,原子不能创造也不能消灭,每种元素当它与其他元素化合时都是以原子为代表的最小单位一份一份地进行。Dalton J 的原子论合理地解释了当时已知的一些化学定律,而且开始了原子量的测定工作,并得到了第一张原子量表,为化学的发展莫立了重要的基础。化学由此进入了以原子论为主线的新时期。

Dalton 的原子论对化学发展虽有重大贡献,但由于受当时科学技术发展水平的限制,受机械论、形而上学自然观的影响,因此它仍存在着一些缺点和错误。尤其是在揭示了原子内部结构之后,原子不可分割的论点明显需要进行修正和补充。另外,他未能区分原子和分子,因此,Dalton 原子论与有些实验事实之间存在着一些矛盾。

1808 年 Gay Lussac 通过气体反应实验提出了气体化合体积定律:在同温同压下,气体反应中各气体体积互成简单的整数比。并且利用刚刚诞生的原子论加以解释,很自然地得出这样的结论:同温同压下的各种气体,相同体积内含有相同的原子数。根据这个观点就会得出“半个原子”的结论,例如由一体积氯气和一体积氢气生成了两体积氯化氢,每个氯化氢都只能是半个原子的氯和半个原子的氢所组成,这与原子不可分割的观点直接对立,此问题成为 Gay Lussac 与 Dalton 争论的焦点。为了解决这个矛盾,1811 年意大利科学家 Avogadro 提出了分子的概念,认为气体分子可以由几个原子组成,例如 H_2 , O_2 , Cl_2 都是双原子分子,并且指出:同温同压下,同体积气体所含分子数目相等。这样原子学说和气体化合体积定律统一起来了。但是,Avogadro 的分子假说直到半个世纪以后才被公认。在 1860 年国际化学会议上关于原子量

问题的激烈争论之际, Cannizzaro S 在他的论文中指出, 只要接受 50 年前 Avogadro 提出的分子假说, 测定原子量、确定化学式的困难就可以迎刃而解, 半个世纪来化学领域中的混乱都可以一扫而清。他的论点条理清楚, 论据充分, 迅速得到各国化学家的赞同, 原子分子论从此得以确立。它奠定了近代化学总体的理论基础。它指明: 不同元素代表不同原子, 原子按一定方式或结构结合成分子, 分子的结构直接决定其性能, 分子进一步组成物质。这个理论基础在化学的发展进程中不断深化和扩展。元素、原子、分子和原子量, 是现代化学科学中最基本的几个概念。

到 1869 年已有 63 种元素为科学家们所认识, 测定原子量的工作也有了很大的进展, 原子价的概念已得到明确, 对各种元素的物理及化学性质的研究成果也越来越丰富。在此基础上, Mendeleev D I 和 Meyer L 深入研究了元素的物理和化学性能随原子量递变的关系, 发现了元素性质按原子量从小到大的顺序周而复始地递变的周期关系, 并把它表达成元素周期表的形式。元素周期律的发现对化学的发展, 特别是对无机化学的系统化, 起了决定性作用。至于元素的发现及原子量的准确测定则归功于经典化学分析的建立和完善, 也可以说它们是发现周期律的实验基础。18 世纪末到 19 世纪中叶, 随着采矿、冶金工业的发展, 定性化学分析的系统化、重量分析法、滴定分析法等逐步完善。最享盛誉的分析化学家 Berzelius J J 的名著《化学教程》(1841 年) 记载着当时所用实验仪器设备和分离测定方法, 已初具今日化学分析的端倪。尤其是滴定分析法(如银量法、碘量法、高锰酸钾法等)至今仍有广泛的实用价值。现代的仪器分析法虽具有快速灵敏等优点, 但试样的预处理及测定结果的相对标准等仍是与经典化学分析法相辅相成。

1858 年 Kekulé F A 总结出碳原子是四价。这时, 关于有机化合物分子中价键的饱和性已经比较清楚了。不久碳原子的四面体共价键的方向性也被揭示出来。价键的饱和性和方向性的发现, 奠定了有机立体化学。这样, 有机合成就可以做到按图索骥而用不着单凭经验摸索了。这对有机化学的发展是非常重要的, 至今它仍然是有机化学最基本的概念之一。

在 19 世纪前期, 化学研究与物理学、数学的发展存在一定的脱离, 阻碍了前进的步伐。而自 19 世纪中叶开始, 运用物理学的定律研究化学体系, 阐明化学反应进行的方向、程度和速率等基本问题, 取得了可喜的成效, 这使人们看到了物理和化学结合的重要意义, 逐步形成了物理化学分支学科。到本世纪初化学家对物质的认识虽已经达到分子和原子的层次, 同时总结出元素周期律, 创立了研究分子立体构型的立体化学。但是, 要进一步深入发展, 认识化学键、元素周期律以及价键饱和性和方向性等本质问题, 则有待于揭开原子结构的奥秘。在 19 世纪、20 世纪之交, 物理学有了一系列的重大发现(如电子、放射性和 X 射线等), 揭示了原子的内部结构和微观世界波粒二象性的普遍性, 使经典力学上升为量子力学。量子力学为化学提供了分析原子和分子的电子结构的理论方法。1927 年 Heitler W 和 London F W 应用量子力学方法成功地处理了氢分子中电子的运动, 阐明了共价键以及它的饱和性和方向性的本质。量子力学在化学键理论研究上的应用, 逐步认识了化学键的本质, 对原子形成分子的方式、依据和规律方面的研究已日趋深入和系统。近代物理学对化学的发展不论在理论上和实验上都提供了巨大的支持和有力的手段。在实验上, 各种衍射和光谱等研究原子、分子和晶体结构的新方法层出不穷, 为化学家认识原子、分子结构和性能积累了大量的实验资料及一系列有指导意义的原则。因此化学学科进入了一个全新的发展阶段。

借助于近代物理学的进展, 化学得到了如虎添翼般地迅速发展。不仅自然界中存在的“未知元素”逐一被发现, 而且还在实验室中人工合成了自然界尚不存在的元素。有机化学也得到

了长足的发展,在实验室中不仅分离和提取了一系列天然有机产物,而且还合成了一些自然界未曾发现的化合物,并逐步兴起了有机合成化学工业,尤其以染料和制药工业最为突出,煤焦油和石油等各种天然资源的开发和综合利用也相继向前推进。到了 20 世纪 30 年代,随着有机化学和有机合成工业的发展,世界进入了人工合成高分子材料的新时代,合成橡胶、合成纤维和合成塑料的成批生产,都是化学家的卓越贡献。

化学学科长久的任务是整理天然产物和耕耘周期系,不断发展和合成新的化合物,并弄清它们的结构和性能之间的关系,深入研究化学反应理论和寻找反应的最佳过程。这个化学学科的传统特色,肯定还要继续发展下去。另一方面,当今化学发展的一个特点是积极向一些与国民经济和人民生活关系密切的学科渗透,最突出的是与能源科学、环境科学、生命科学和材料科学的相互渗透。化学面临着新的需求和挑战,同时随着结构理论以及计算机、激光、磁共振和重组 DNA 技术等新技术的发展,化学对分子水平的掌握日益得心应手,剪裁分子之说应运而生,即按照某种特定需要,在分子水平上来设计结构和进行制备,化学的研究对象也不局限于单个化合物,而要把重点放在复杂一些的体系上,这样必然会促使化学更重视贯通性能、结构和制备三者之间关系的理论,增加功能意识。这就形成了化学发展的一个新方向——分子工程学。

作为自然科学中的一门基础学科,化学是当代科学技术和人类物质文明迅猛发展的基础和动力,是一门中心的、实用的和创造性的科学。化学的中心地位在于它的核心知识已经应用于自然科学的方方面面,与其他学科相结合,构成了人类认识和改造自然的强大力量。化学与生物学结合产生了生物化学、分子生物学、化学生物学等一系列新的交叉学科。药学学科的药物化学就是从有机化学学科中独立出来的。材料化学、环境化学、能源化学、食品化学等都是与化学密切相关的新兴交叉学科。

化学的重要地位还在于当代人类所面临的一系列重大挑战,如食品问题、健康与人口控制问题、环境与资源问题的解决都离不开化学。化学家要创造新的化肥、杀虫剂和除草剂以使粮食增产,要研究新的药物来对付各种疾病,要开发更好的计划生育药品以控制人口快速增长。化学过程工业曾经对环境和生态造成了破坏,但要从根本上解决环境问题和生态问题还不得不依靠一个新的学科领域——绿色化学。

化学是一门古老而又生机勃勃的科学。化学元素和化学物种是人类赖以生存的物质宝库。人类对物质的需求,不论在质量上还是在数量上,总是在不断发展的。而满足其需求的核心基础学科不仅现在是化学,而且将来仍然是化学。

第二章

化学基础理论

化学理论是研究化学的基础,它涉及反应动力学、反应热力学、化学平衡以及原子、分子结构知识。一个化学反应在一定条件下能否自发进行,自发进行的反应其反应速率大小如何以及反应到达平衡后各物质的百分组成、浓度即平衡状态如何,决定物质性质的微观结构怎样,这些问题构成了化学基础理论。本章在化学热力学基础上,讨论了化学反应速率和化学平衡,最后介绍了原子结构和分子结构的基本知识。

第一节 化学热力学基础

化学热力学主要从能量变化的角度解决化学反应中的三个基本问题:(1)化学反应中能量是如何转化的;(2)化学反应朝着什么方向进行;(3)化学反应到达平衡后其状态如何。

一、热力学第一定律

(一)常用术语

体系和环境 被划作研究对象的这一部分物体称为体系;而体系以外,与其密切相关的部分称为环境。

状态和状态函数 一个体系的状态是由它的一系列物理量所确定的。如表明气体状态的物理量有物质的量、压力、体积、温度等。当这些物理量都有确定值时,我们就说该气体体系处于一定的状态。如果其中一个物理量发生改变,则体系的状态随之而变。我们把这些决定体系状态的物理量称为状态函数。

过程和途径 当体系状态发生变化时,我们把这种变化称为过程。完成这个过程的具体步骤则称为途径。常见的热力学过程有等压、等容和等温过程。

热和功 由于温度差而引起传递的能量称为热,符号为 Q 。在热力学中,除热以外其他各种被传递的能量都叫做功,符号为 W 。热和功都不是状态函数,本节讨论的仅限于体积功。

热力学能(内能) 体系所储有的总能量叫做体系的热力学能,又叫内能,符号为 U 。热力学能是状态函数,但其绝对值大小我们无法测定,仅能测定其改变值。

(二)热力学第一定律——能量守恒定律

规定体系吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。体系对环境做功, W 为正值;环境对体系做功, W 为负值。则热力学第一定律可表示为:

$$\Delta U = Q - W$$

$\Delta U > 0$, 则表示这一过程体系的热力学能增加, 反之表示体系热力学能减少。

例 2-1 计算下列体系的热力学能变化:

(1) 体系吸收了 100J 热量, 并且体系对环境做了 540J 功;

(2) 体系放出了 100J 热量, 并且环境对体系做了 540J 功。

解 (1) $Q = 100\text{J}$ $W = 540\text{J}$ $\Delta U = 100 - 540 = -440(\text{J})$

(2) $Q = -100\text{J}$ $W = -540\text{J}$ $\Delta U = (-100) - (-540) = 440(\text{J})$

二、热化学

(一) 焓的概念

等温条件下, 一个化学反应放出或吸收的热量, 我们称之为反应热。反应热有两种:

1. 等容反应热(Q_v)

即变化过程中体系体积保持不变($\Delta V = 0$), 体系不做体积功, 即 $W = 0$,

所以 $Q_v = \Delta U$

即等容反应热全部用于体系内能的改变。

2. 等压反应热(Q_p)

$$Q_p = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

U 、 p 、 V 都是状态函数, 它们的组合($U + pV$)当然也是状态函数。为方便起见, 我们把这个新的状态函数叫做焓, 符号为 H , 即:

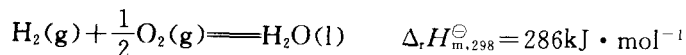
$$H = U + pV$$

所以 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

即等压反应热全部用于体系焓的改变。

(二) 热化学方程式

表示化学反应与其热效应关系的化学方程式叫做热化学方程式。例如:



说明: (1) 符号 $\Delta_r H_{\text{m}, 298}^\ominus$ 中, “r”表示反应(reaction), “ $\Delta_r H$ ”表示反应的焓变, “m”表示每 mol 反应。“298”表示在温度为 298K 时等温反应。 $\Delta_r H_{\text{m}, 298}^\ominus$ 常简写为 $\Delta_r H$ 。

(2) 符号 $\Delta_r H^\ominus$ 中, “ \ominus ”(读作“标准”)表示该反应在标准态下进行。热力学中标准态是指: 气体分压为标准压力(100kPa)记为 P^\ominus ; 溶液中溶质浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 固体和液体是指标准压力下的该纯物质。

(3) $\Delta_r H^\ominus > 0$ 表示反应吸热, $\Delta_r H^\ominus < 0$ 表示反应放热。

(4) 方程中必须注明每种物质的状态。

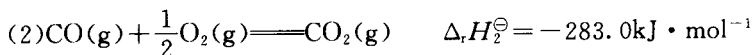
(5) 焓变随温度变化不很大, 在一般化学计算中可近似地认为:

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(T) \approx \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298.15\text{K})$$

(三) 盖斯定律

对多步完成的反应, 其总反应的热效应等于各分步热效应之和。

例 2-2 已知 $(1) 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r H_1^\ominus = -221.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



计算反应 (3) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_3^\ominus$

解 反应(3) = $\frac{1}{2} \times (1) + 1 \times (2)$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^\ominus &= \frac{1}{2} \times (\Delta_r H_1^\ominus) + 1 \times (\Delta_r H_2^\ominus) = \frac{1}{2} \times (-221.0) + 1 \times (-283.0) \\ &= -393.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(四) 标准生成焓

298.15K 标准态下,由元素的稳定单质生成 1mol 该物质时的等压热效应叫做该物质的标准生成焓,符号为 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。依定义,稳定单质 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$,一些常见物质在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值列于附录一(溶液中水合离子标准生成焓是相对于 $\Delta_f H_{\text{H}^+(\text{aq})}^\ominus = 0$ 测定的)

对于一般反应: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons d\text{D} + e\text{E}$

很容易证明,其反应热效应

$$\Delta_r H_{m,298}^\ominus = [d \times \Delta_f H^\ominus(\text{D}) + e \times \Delta_f H^\ominus(\text{E})] - [a \times \Delta_f H^\ominus(\text{A}) + b \times \Delta_f H^\ominus(\text{B})]$$

计算时注意物质在反应式中的系数。

例 2-3 计算 17g $\text{NH}_3(\text{g})$ 燃烧反应的热效应。

解 $\text{NH}_3(\text{g})$ 燃烧反应为: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

查表得各物质生成焓:

	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46.1	0	90.4	-241.8

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= [4 \times 90.4 + 6 \times (-241.8)] - [4 \times (-46.1) + 0] \\ &= -904.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

17g 相当于 1mol NH_3 燃烧: $\Delta_r H^\ominus = -904.8 \times \frac{1}{4} = -226.2 (\text{kJ})$

三、化学反应自发方向

我们知道,水会自发地从高处流向低处, H_2 和 O_2 点燃后会自发地燃烧生成水都是因为会放出能量。但 KNO_3 等溶于水吸热,两种气体等温下混合等也是自发的。这表明等温等压条件下化学反应自发进行的方向除了与焓有关外,还与体系的混乱度有关,后者自发进行的原因是体系的混乱度增加。

(一) 熵

熵是表示体系混乱度大小的一个热力学状态函数,符号为 S 。混乱度越大,熵值越大。由热力学第三定律我们可以求得标准态下 1mol 物质的熵值称为该物质的标准摩尔熵(简称摩尔熵),符号 S_m^\ominus ,附录一中列出了一些物质在 298.15K 时的 S_m^\ominus ,单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (溶液中水合离子标准熵是相对于 $S_m^\ominus, \text{H}^+(\text{aq}) = 0$ 测定的)。明显地,气体 S_m^\ominus 总是大于固体或液体的 S_m^\ominus 。

对于一般化学反应



$$\Delta_r S_m^\ominus = [d \times S^\ominus(D) + e \times S^\ominus(E)] - [a \times S^\ominus(A) + b \times S^\ominus(B)]$$

计算时,应注意物质在反应式中的系数。

$\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 的是熵增的反应,有利于反应自发正向进行; $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 是熵减反应,不利于反应的自发正向进行。尽管温度升高各物质熵均增加(混乱度增加),但其差值即 $\Delta_r S_m^\ominus$ 变化不显著,在一般计算中可近似处理 $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

(二)吉布斯自由能及其应用

反应的焓变和熵变是反应是否自发进行的两个因素,要讨论反应的自发性,就需要建立一个新的函数,它既能综合系统的焓和熵两个状态函数,又能作为反应自发性的判据。美国物理学家吉布斯(J. W. Gibbs)于 1876 年提出用自由能来综合熵和焓,其定义为

$$G = H - TS$$

由定义可知,吉布斯自由能与热力学能及焓一样是状态函数,其绝对值无法确定,只能得到其变化值 ΔG 。经热力学推导,在等温等压下且不做非体积功的条件下,反应的吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$ 是判断反应是否自发的判据。

$\Delta_r G_m < 0$, 反应正向自发进行;

$\Delta_r G_m > 0$, 正向反应不能自发进行;

$\Delta_r G_m = 0$, 反应达到平衡状态(化学反应的最大限度)。

如果体系处于标准态,则同样可用标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 去判断标准态下反应自发进行的方向。

1. 标准摩尔生成吉布斯自由能

标准态和指定温度(通常为 298.15K)下,由稳定单质生成 1mol 该物质时的吉布斯自由能变。符号为 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$;单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。依定义,稳定单质和水合 H^+ 离子的 $\Delta_f G_m^\ominus = 0$ 。298.15K 时常见物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值见附录一。在计算过程中如不指明温度,均指 298.15K。

利用物质的标准摩尔生成吉布斯自由能计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与标准摩尔焓变有相同形式的公式。即

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = [d \times \Delta_f G_m^\ominus(D) + e \times \Delta_f G_m^\ominus(E)] - [a \times \Delta_f G_m^\ominus(A) + b \times \Delta_f G_m^\ominus(B)]$$

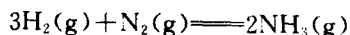
2. 标准吉布斯自由能与温度的关系及应用

反应焓变和熵变在一般的计算中,都可以忽略它们随温度变化,但 $\Delta_r G_m$ 受温度的影响很大,不能忽略。热力学可以证明,在等温、等压条件下:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

由此,可以计算任意温度下 $\Delta_r G_m^\ominus$;从而判断反应自发方向性。计算时要注意 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 单位的统一。

例 2-4 计算标准态下,由 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 合成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的反应:



(1)298.15K 下 $\Delta_r G_m^\ominus$; (2)700K 下 $\Delta_r G_m^\ominus$; (3)合成 NH_3 反应的温度范围。