

DA XUE HUA XUE

大学化学

刘霞 主编

第2版

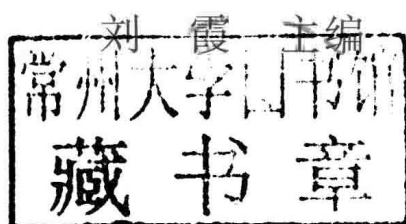


中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

大学化学

第2版



中国农业大学出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本教材是为高等农林院校工科各专业化学基础课而编写的。全书共 10 章,分别是原子结构与元素周期系、分子结构、溶液和胶体、化学反应速率、化学热力学基础与化学平衡、溶液中的离子平衡、化学与材料、能源化学、化学与生命、绿色化学等。

本教材可作为高等院校工科各专业化学基础课教材,也可供相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/刘霞主编.—2 版.—北京:中国农业大学出版社,2017.12

ISBN 978-7-5655-1925-3

I. ①大… II. ①刘… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 265496 号

书 名 大学化学 第 2 版

作 者 刘 霞 主编

策划编辑 刘 军 张 蕊

责任编辑 张 蕊

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62818525,8625

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.caupress.cn>

E-mail cbsszs @ cau. edu. cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2017 年 12 月第 2 版 2017 年 12 月第 1 次印刷

规 格 787×980 16 开本 16 印张 300 千字

定 价 38.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

第 2 版编写人员

主 编 刘 霞(中国农业大学)

参编人员 张增强(西北农林科技大学)

孟 磊(河南农业大学)

王作山(中北大学)

第 1 版编写人员

主 编 刘 霞(中国农业大学)

副 主 编 张增强(西北农林科技大学)

参编人员 孟 磊(河南农业大学)

王作山(中北大学)

第2版前言

大学化学是高等农林院校水利、土建和机电等工科各专业本科生必修的重要基础课。编者根据多年的教学经验和取得的教学研究成果,2006年7月由中国农业大学、西北农林科技大学、河南农业大学和中北大学等院校共同策划,编写了第1版教材。根据新版培养方案的需要,于2017年对原有教材进行修订更新,组织编写了第2版教材。

本教材以化学基础理论为起点,首先介绍了原子结构、分子结构、溶液和胶体、化学反应速率、化学热力学基础与化学平衡以及溶液中的离子平衡,对于基础理论和基础知识的阐述力求精简,做到言简意赅。接着对于材料、能源和生命等化学应用知识的介绍,力求阐明化学与其他学科的关系和在社会中所处的地位和作用,并侧重强化化学知识在实际中的运用,以激发学生的学习兴趣,培养学生分析问题和解决问题的能力。本教材的突出特点为追踪化学学科的最新发展动向,及时反映化学领域的前沿知识,以开阔学生的视野。

第2版教材在第1版教材基础上增加了溶液与胶体一章并附新版元素周期表,同时对附录内容进行了相关修订。

本书由中国农业大学刘霞担任主编,参加本书编写的有中国农业大学刘霞(第1、2、3、6、10章),河南农业大学孟磊(第4章),西北农林科技大学张增强(第5、9章),中北大学王作山(第7、8章)。全书由刘霞统稿。

在本书的编写过程中,曾得到北京理工大学冯长根教授、西北农林科技大学李华教授、中北大学胡双启教授、河南理工大学景国勋教授的热情帮助和大力支持。河南农业大学李鑫博士为本书编写做了很多辅助性工作。在此一并表示衷心的感谢。

另外,本书编写还参考和引用了参考文献中的有关内容,在此对相关作者和出版社表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限,书中疏漏和错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2017年7月于北京

第1版前言

大学化学是高等农林院校水利、土建和电子等工科各专业本科生必修的重要基础课。编者根据多年的教学经验和取得的教学研究成果,2006年7月由中国农业大学、西北农林科技大学、河南农业大学和中北大学等院校共同策划,编写了本教材。

本教材以化学基础理论为起点,首先介绍了原子结构、分子结构、化学反应速率、化学热力学基础与化学平衡以及溶液中的离子平衡,对于基础理论和基础知识的阐述力求精简,做到言简意赅。而对于环境保护、材料、能源和生命等化学应用知识的介绍,力求阐明化学与其他学科的关系和在社会中所处的地位和作用,并侧重在强化化学知识在实际中的运用,以激发学生的学习兴趣,培养学生分析问题和解决问题的能力。本教材的突出特点为追踪化学学科的最新发展动向,及时反映化学领域的前沿知识,以开阔学生的视野。为此,编写了“绿色化学”一章,除了介绍绿色化学及其发展、绿色化学原理和绿色化学技术外,还重点介绍了绿色农药、生物柴油、可降解塑料和绿色洗衣粉等最新知识。

本书由中国农业大学刘霞担任主编,西北农林科技大学张增强担任副主编。参加本书编写的有中国农业大学刘霞(第1、2、5、10章),河南农业大学孟磊(第3、6章),西北农林科技大学张增强(第4、9章),中北大学王作山(第7、8章)。全书由刘霞统稿。

在本书的编写过程中,曾得到北京理工大学冯长根教授、西北农林科技大学李华教授、中北大学胡双启教授、河南理工大学景国勋教授的热情帮助和大力支持。河南农业大学李鑫博士为本书编写做了很多辅助性工作。中国农业大学出版社策划编辑刘军同志、责任编辑田树君同志为本书出版付出了辛勤的劳动。在此一并表示衷心的感谢。

另外,本书编写还参考和引用了参考文献中的有关内容,在此对相关作者和出版社表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限,书中疏漏和错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2007年7月于北京

目 录

1	原子结构与元素周期系	(1)
1.1	核外电子的运动特性	(2)
1.2	核外电子运动状态的描述	(4)
1.3	原子核外电子排布和元素周期律	(10)
1.4	原子结构与元素周期性	(20)
	习题	(27)
2	分子结构	(29)
2.1	离子键理论	(30)
2.2	共价键理论	(33)
2.3	杂化轨道理论	(37)
2.4	分子间作用力和氢键	(41)
2.5	晶体结构	(48)
	习题	(53)
3	溶液和胶体	(55)
3.1	基本概念	(56)
3.2	稀溶液的通性	(57)
3.3	胶体	(64)
	习题	(69)
4	化学反应速率	(70)
4.1	基本概念	(71)
4.2	化学反应速率理论简介	(74)
4.3	影响化学反应速率的因素	(78)
	习题	(86)
5	化学热力学基础与化学平衡	(88)
5.1	基本概念	(89)
5.2	热力学第一定律	(91)
5.3	化学反应的热效应	(93)

5.4	化学反应的方向	(101)
5.5	化学平衡	(110)
	习题	(119)
6	溶液中的离子平衡	(122)
6.1	酸碱质子理论	(123)
6.2	沉淀溶解平衡	(132)
6.3	配离子的解离平衡	(139)
6.4	氧化还原反应	(147)
	习题	(159)
7	化学与材料	(161)
7.1	金属材料	(162)
7.2	陶瓷材料	(165)
7.3	高分子材料	(167)
7.4	复合材料	(170)
7.5	液晶材料	(172)
	习题	(174)
8	能源化学	(175)
8.1	能源分类	(176)
8.2	化石燃料	(177)
8.3	太阳能	(180)
8.4	核能	(181)
8.5	生物质能	(183)
8.6	氢能源	(186)
8.7	地热能	(188)
8.8	燃料电池	(190)
	习题	(192)
9	化学与生命	(193)
9.1	蛋白质	(194)
9.2	核苷酸与核酸	(200)
9.3	糖类	(205)
9.4	脂类	(209)
9.5	化学与食品安全	(214)
	习题	(218)

10 绿色化学	(220)
10.1 绿色化学及其发展	(221)
10.2 绿色化学的原理	(224)
10.3 绿色化学技术	(226)
习题	(229)
附录	(230)
附录 I 常用物理常数	(230)
附录 II 不同温度下水的饱和蒸气压	(230)
附录 III 物质的热力学性质	(231)
附录 IV 弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K^{\ominus}$	(237)
附录 V 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^{\ominus}(298.15\text{ K})$	(238)
附录 VI 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}(298.15\text{ K})$	(239)
附录 VII 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}(298.15\text{ K})$	(241)
附录 VIII 常见配离子的稳定常数 $K_f^{\ominus}$	(243)
附录 IX 元素周期表与原子电子层结构	(244)
参考文献	(245)

1 原子结构与元素周期系

【知识要点】

1. 了解核外电子的运动特性,了解波函数、原子轨道、电子云等基本概念。
2. 了解 4 个量子数的物理意义和表述方法。
3. 掌握核外电子排布所遵循的基本原理和规则,能正确书写常见元素的核外电子排布式和价电子构型。
4. 了解原子结构与元素周期性的关系,了解元素按 s、p、d、ds、f 分区的情况。掌握原子半径、电离能、电子亲合能和电负性的递变规律。

原子是由原子核和电子组成的。在化学反应中,原子核并不发生变化,只是核外电子的运动状态发生变化。电子在原子核外的运动状态和该原子的化学性质是紧密相关的。了解原子的结构及其核外电子的运动规律,是认识物质性质及其变化规律必不可少的理论知识。

1.1 核外电子的运动特性

电子在原子核外的运动属于微观粒子的运动,它与宏观物体的运动规律有着显著的不同,具有能量量子化、波粒二象性和统计性重要特征。

1.1.1 量子化特性

氢原子是最简单的原子,因此研究核外电子的运动规律首先是从氢原子开始的。将高纯的低压氢气充入真空管中,然后施以高压使氢气放电,氢分子便离解为氢原子并激发而发光,光通过狭缝经三棱镜折射,得到一系列按波长次序排列的不连续的线状谱线,即氢原子光谱,见图 1-1。氢原子光谱在可见光区有 4 条明亮的谱线,分别标记为 H_α , H_β , H_γ , H_δ , 波长依次为 656.3, 486.1, 434.0, 410.2 nm。

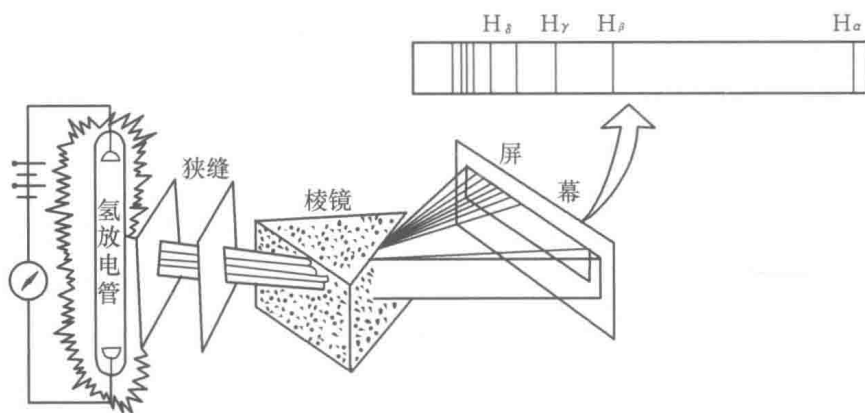


图 1-1 氢原子光谱实验示意图

为了解释氢原子线状光谱,1913 年,丹麦物理学家玻尔(N. Bohr)提出了氢原子结构的假设,即玻尔模型。他假设原子中的电子只能在固定的半径和确定能量的轨道上绕原子核做圆周运动,此时电子既不吸收能量也不释放能量,而是处于一种稳定状态,称为定态,而定态的半径和对应的能量只能是分立的数值,是量子化

的。当电子从一个轨道跃迁到另一个轨道上时,就要吸收或释放能量,其能量为跃迁前后的两个轨道能量之差,由于电子运动时的能量是不连续的,所以氢原子光谱是线状光谱。

玻尔模型成功地解释了氢原子光谱以及类氢离子如 He^+ 、 Li^{2+} 等的光谱。但无法解释多电子原子光谱,也不能解释氢原子光谱的精细结构,这是因为玻尔理论没有完全摆脱经典力学的束缚,认为电子在固定轨道上绕核运动是不符合微观粒子运动的特性。电子除了能量量子化的特性外,还具有波粒二象性的特征。

1.1.2 波粒二象性

电子等微观粒子的运动与宏观物体显著不同的是,既有粒子性又有波动性,这种特征称为微观粒子的波粒二象性。

1924年,法国物理学家德布罗依(L. de Broglie)在光的波粒二象性的启发下,大胆地提出了实物微粒(如电子、原子等)也具有波粒二象性的观点,认为实物微粒除具有粒子性外,还具有波的性质,并存在以下关系式:

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

此式称德布罗依关系式,式中: h 为普朗克常量, λ 为波长(德布罗依波长), m 为微粒的质量, v 为微粒的运动速度, P 为动量。

德布罗依关系式将实物微粒的粒子性(动量 P 是粒子性的特征)和波动性(波长 λ 是波动性的特征)通过普朗克常量 h 定量联系起来。

1927年,美国物理学家戴维逊(C. T. Divission)和革麦(L. H. Germeer)用电子衍射实验完全证实了电子具有波动性,从而证实了德布罗依观点的正确性。一束电子流以一定速度穿过镍晶体(作为光栅),投射到照相底片上,得到一系列明暗交替的衍射圆纹,见图 1-2。根据电子衍射实验得到的电子波波长与按德布罗依

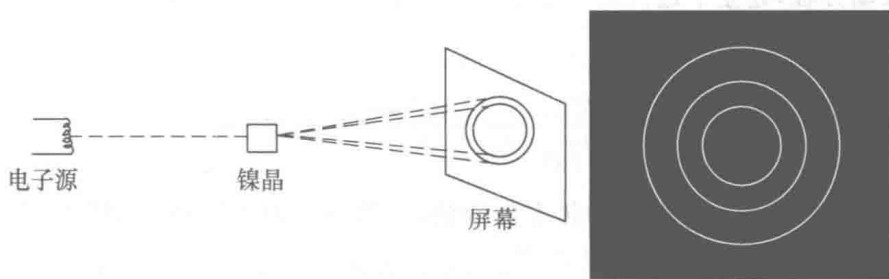


图 1-2 电子衍射示意图和电子衍射图谱

关系式计算出来的波长完全一致,由此证实了电子具有波动性的结论。随后实验证实质子、中子、原子、分子等微观粒子也同样都具有波动性。波粒二象性是电子等实物微粒运动的重要特征。

电子具有粒子性是比较容易理解的,具有波动性就不那么容易理解了。下面通过电子衍射实验来讨论实物粒子的波到底是怎样的一种波呢?当用较强的电子流时,在很短的时间内便得到电子衍射图像;当改用很弱的电子流时,也可以得到同样的衍射图像,只是需要的时间较长。若改用单个的电子,随着时间的增加,在底片上则会出现一个一个斑点,表现粒子性,这些斑点并不重合,也看不出规律性。但时间足够长时,在底片上就会出现完整的衍射图像,这与用较强电子流得到的衍射图像一样。由此可见,电子波动性是大量电子运动所表现出来的性质,是遵守“统计性”规律的结果。

在电子衍射图像中,衍射强度大的地方,波的强度大,电子出现的几率大;衍射强度小的地方,波的强度小,电子出现的几率小。也就是说在空间任何一点处波的强度和电子在该处出现的几率成正比。因此,电子等实物粒子所表现的波动性是具有统计意义的几率波。

1.2 核外电子运动状态的描述

量子力学从微观粒子具有波粒二象性出发,认为微观粒子的运动状态可用波函数 ψ (读作波赛) 来描述,它是空间坐标 x, y, z 的函数 $\psi(x, y, z)$, 用来描述核外电子的运动状态。波函数是通过解薛定谔方程得到的。

1.2.1 波函数和原子轨道

1926年,奥地利物理学家薛定谔(E. Schrödinger)提出了描述微观粒子运动状态的波动方程,建立了近代量子力学理论。波动方程又称薛定谔方程,它是二阶偏微分方程,其数学形式为:

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

式中: E 为体系的总能量; V 为体系的势能; m 为粒子的质量; h 为普朗克常量; x, y, z 为粒子的空间坐标; $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ 为微积分符号,它分别表示 ψ 对 x, y, z 的二阶偏导数。

解薛定谔方程,可以求出描述微观粒子运动状态函数式(波函数)和所对应的能量。一个波函数代表微观粒子的一种运动状态和与之相对应的能量,波函数也称原子轨道。

为了方便,解方程时一般先将空间直角坐标 (x, y, z) 变换成球坐标 (r, θ, φ) ,两种坐标之间的关系,见图 1-3。在求解过程中引入 3 个参数 n, l, m 。这样得到的 ψ 是包含 3 个常数项 (n, l, m) 和 3 个变量 (r, θ, φ) 的函数式,其通式为:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1-3)$$

式中: R 为电子离核距离 r 的函数,所以 $R_{n,l}(r)$ 称为波函数的径向部分; Y 为角度 θ, φ 的函数, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 称为波函数的角度部分。

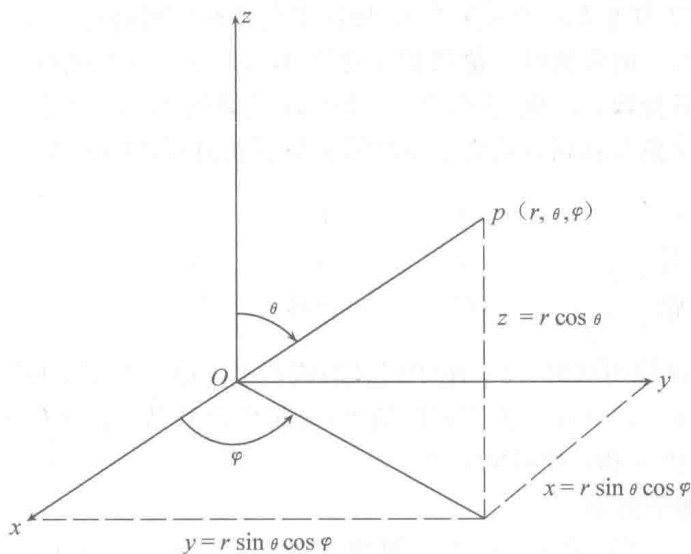


图 1-3 球坐标与直角坐标的关系

1.2.2 4 个量子数

解薛定谔方程,为了得到合理的解,需引入 3 个参数 (n, l, m) 并按一定的规则取值,这 3 个参数称为量子数。波函数 ψ 和 3 个量子数 (n, l, m) 的取值有关,其中 n 称为主量子数, l 称为角量子数, m 称为磁量子数。要保证波函数有确定的物理意义, n, l, m 3 个量子数的取值规则如下:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty;$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1;$$

共取 n 个数值

$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$; 共取 $(2l+1)$ 个数值

1.2.2.1 主量子数 n

主量子数 n 表示电子在核外出现几率最大区域离核的平均距离, 是决定原子轨道能量高低的主要因素。对于单电子来说, 其能量只由 n 决定, n 相同, 能量就相同。 n 只能取 $1, 2, 3, 4, \dots$ 等正整数。 n 值越大, 电子离核的平均距离越远, 能量越高。 n 值表示电子层, 与 n 值相对应的电子层符号为:

n	1	2	3	4	5	6	7	...
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

1.2.2.2 角量子数 l

角量子数 l 与电子的角动量有关, 即决定电子在空间的角度分布情况, 确定原子轨道的形状。 l 的取值受 n 值限制, l 可取 $0, 2, 3, \dots, n-1$, 共有 n 个取值。例如当 $n=2$ 时, l 只能取 $0, 1$ 两个值; 当 $n=3$ 时, l 只能取 $0, 1, 2, 3$ 个值。每个 l 值表示一个亚层。 l 值与其相应的光谱学符号及原子轨道形状的关系为:

l	0	1	2	3	4
光谱符号	s	p	d	f	g
原子轨道形状	球形	哑铃形	花瓣形		

n 值相同, l 值不同时, 同一电子层又形成若干个电子亚层, 其中 s 亚层离核最近, 能量最低; p, d, f, g 亚层依次离核渐远, 能量依次升高。在多电子原子中, 原子轨道的能量是由 n 和 l 共同决定的。

1.2.2.3 磁量子数 m

磁量子数 m 描述原子轨道在空间伸展方向。可用来解释光谱线在磁场中的分裂现象。

m 的取值受 l 的限制, 取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共有 $2l+1$ 个值。当 $l=0$ 时, $m=0$, 即 s 轨道只有一种空间取向(球对称形, 没有方向性); 当 $l=1$ 时, $m=+1, 0, -1$, p 轨道有 3 种空间取向, 分别为 p_x, p_y, p_z ; 当 $l=2$ 时, $m=+2, +1, 0, -1, -2$, d 轨道有 5 种空间取向, 分别为 $d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ 。

通常把 n, l 和 m 确定的电子运动状态称原子轨道。s 只有一个原子轨道, p 亚层有 3 个轨道(p_x, p_y, p_z), d 亚层有 5 个轨道($d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$), f 亚层有 7 个轨道, 见表 1-1。

表 1-1 量子数与原子轨道

n	l	轨道	m	轨道数
1	0	1s	0	1 1
2	0	2s	0	1 } 4 3 }
2	1	2p	+1, 0, -1	
3	0	3s	0	1 } 9 3 } 5 }
3	1	3p	+1, 0, -1	
3	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	
4	0	4s	0	1 } 16 3 } 5 } 7 }
4	1	4p	+1, 0, -1	
4	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	
4	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	

从表 1-1 可见,磁量子数不影响原子轨道的能量。 n 相同, l 相同的原子轨道能量是相等的,称等价轨道或简并轨道。如 $l=1$ 有 3 个简并轨道(p_x, p_y, p_z), $l=2$ 有 5 个简并轨道($d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$), $l=3$ 有 7 个简并轨道,而各电子层的轨道数为 n^2 。

1.2.2.4 自旋量子数 m_s

自旋量子数 m_s 表示电子的自旋运动。它不是解薛定谔方程得到的,而是为了说明光谱的精细结构提出来的。电子除绕核旋转外,还绕自身的轴做自旋运动,自旋运动也是量子化的。自旋量子数 m_s 取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,表示电子的两种不同状态,常用正、反箭头表示,即“ $\uparrow$ ”和“ $\downarrow$ ”。

1.2.3 波函数、原子轨道和电子云

1.2.3.1 波函数和原子轨道

原子核外电子的运动状态用波函数描述。一个波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 对应一个原子轨道。原子轨道的大小、形状及空间取向由 n, l, m 确定。另外,也可以用图形表示,由于图形具有直观、形象、分布突出等优点,广泛应用在物质结构的研究中。

在球坐标中,波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 解离成角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 和径向分布 $R_{n,l}(r)$ 的乘积。以 $R(r)$ 对 r 作图,表示任何角度方向上 $R(r)$ 随 r 的变化,就得到原子轨道的径向分布图。以 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 随 θ 和 φ 变化所得的图像,称为原子轨道角度部分图。s, p, d 原子轨道角度分布图见图 1-4。

注意:原子轨道分布图中的“+”“-”不是正、负电荷的含义,而是表示 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 数值是正值、负值。它表示原子轨道角度分布图形的对称关系。符号相同,对