



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材



大学化学

甘孟瑜 张云怀 主编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材

大学化学

甘孟瑜 张云怀 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书准确、简明地阐述最基本、最通用的高等教育层次的化学基本原理和规律,使学生理解化学学科的框架,能运用化学的理论、观点、方法审视公众关注的环境、能源、材料、资源、生命等社会热点论题。同时将大学化学课程的数字化资源整合到教材中,实现教材的立体化。全书共3篇:第1篇为化学反应的基本规律;第2篇为物质结构;第3篇为化学与工程技术·人类·社会。内容包括化学热力学、化学反应速率、化学平衡、溶液与胶体、电化学原理及其应用、原子结构与周期系、化学键与分子结构、晶体结构、环境与化学、能源与化学、材料与化学、生命与化学。

本书可作为高等学校本科及专科非化学化工专业大学化学教材,也可供自学者和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学 / 甘孟瑜, 张云怀主编. —北京: 科学出版社, 2017

普通高等教育“十一五”国家级规划教材 普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-054079-9

I. ①大… II. ①甘… ②张… 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185696号

责任编辑: 赵晓霞 周岳峰 / 责任校对: 何艳萍

责任印制: 霍 兵 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中华美凯印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年9月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017年9月第一次印刷 印张: 20 1/2 插页: 1

字数: 490 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《大学化学》编写委员会

主 编 甘孟瑜 张云怀

编 委 甘孟瑜 张云怀 曹 渊 余丹梅

李泽全 法焕宝 胡宝山 李哲峰

前 言

大学化学课程作为高等教育中实施化学教育的基础课程，对完善学生的知识结构，实施素质教育具有重要作用。目前我国高等教育已进入以教育供给侧改革为主线的发展时期，教学体系、课程内容不断改革，教学研究和实践日益受到重视，现代化教学手段得到普遍使用。随着信息技术的飞速发展，现代教育研究者开始尝试在大数据时代，借助互联网与教育的融合，形成“互联网+教育”的理念和教学新形态。

教材是教学内容和课程体系改革的重要载体，本书编者长期从事教学改革和教学研究，并取得了丰硕成果，所负责的“大学化学”课程被评为国家级精品课程，并入选首批国家级精品资源共享课。为进一步实现课程教学的信息化、在线化、功能化，为学生个性化成长和自主学习提供平台并奠定基础，编者特将本书进行数字化升级，希望借助新技术实现教材的信息化、立体化。

本书利用增强现实技术，将大学化学课程的数字化资源整合到教材中，通过“互联网+”与课堂教学的深度融合，构建信息化学习环境，让学生随时随地通过计算机和移动终端进行网络学习，使学生的学习从课堂延伸到课外。《大学化学》数字化教材的出版，将改变传统“教”与“学”的形态，给教师和学生带来全新的体验，助力高等学校非化学化工类专业的化学教育迈上一个新的台阶。

为了进一步适应不同专业的教学要求，更好地与高中新一轮基础教育课程改革后的化学教学相衔接，本书重点做了以下工作：删去或弱化与中学化学重复的内容，强化高等教育层次的化学基本原理和规律；新增多相反应的平衡常数、多重平衡、分步沉淀、价层电子对互斥理论、电子自旋共振分析、氢键与化合物性质的关系、弱相互作用与超分子、晶体的微观结构、非化学计量化合物、土壤污染及其防治、废弃物的资源化应用、高分子化合物的合成等内容；将低碳生活、雾霾、新能源汽车等社会热点问题引入教学，使化学教学跟上现代科技发展的步伐。

本书由甘孟瑜负责统稿，参与本书具体编写工作的有：甘孟瑜（主编，执笔第3、11章）、张云怀（主编，执笔第5、10章）、曹渊（执笔第2、12章）、余丹梅（执笔第4、8章）、李泽全（执笔第9章）、法焕宝（执笔第7章）、胡宝山（执笔第1章）、李哲峰（执笔第6章）。本书审定专家教育部长江学者特聘教授、重庆大学化学化工学院魏子栋教授为编写工作提出了诸多宝贵意见和建议，在此致以衷心的感谢。

本书内容涉及面广，书中疏漏之处在所难免，恳望读者批评、指正。

编 者
2017年6月

目 录

前言

第 1 篇 化学反应的基本规律

第 1 章 化学热力学	3
1.1 基本概念	4
1.1.1 体系与环境	4
1.1.2 体系的性质	4
1.1.3 体系的状态与状态函数	4
1.2 热化学和焓	5
1.2.1 热力学第一定律	5
1.2.2 焓与化学反应的热效应	7
1.3 化学反应的方向	13
1.3.1 自发过程	14
1.3.2 熵	15
1.3.3 吉布斯自由能	17
1.3.4 吉布斯-亥姆霍兹公式及其应用	19
习题	24
第 2 章 化学反应速率	27
2.1 化学反应速率及其表示方法	27
2.2 反应速率理论	29
2.2.1 碰撞理论	29
2.2.2 过渡状态理论	30
2.2.3 化学反应的机理	31
2.3 影响化学反应速率的因素	31
2.3.1 浓度与化学反应速率的关系	31
2.3.2 温度与化学反应速率的关系	34
2.3.3 催化作用	37
2.3.4 影响多相反应速率的因素	38
习题	40
第 3 章 化学平衡	42
3.1 平衡常数	42
3.1.1 分压定律	42
3.1.2 平衡常数	44
3.1.3 标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	47
3.1.4 化学平衡的移动	49
3.1.5 多重平衡	52

3.2	弱电解质的解离平衡	53
3.2.1	弱酸、弱碱的解离平衡	53
3.2.2	缓冲溶液	55
3.2.3	酸碱质子理论	58
3.3	沉淀溶解平衡	59
3.3.1	溶度积	59
3.3.2	溶度积规则	60
3.3.3	沉淀的生成与溶解	61
3.3.4	分步沉淀	65
3.4	配离子的解离平衡	66
3.4.1	配合物的基本概念	66
3.4.2	配离子的解离平衡	68
3.4.3	配合物的应用	70
	习题	71
第4章	溶液与胶体	74
4.1	水的相图	74
4.2	溶液	75
4.2.1	溶液的蒸气压下降	75
4.2.2	溶液的沸点升高和凝固点下降	77
4.2.3	溶液的渗透压	78
4.2.4	电解质溶液的性质	79
4.3	胶体	80
4.3.1	分散系	81
4.3.2	溶胶	81
4.3.3	高分子溶液	85
	习题	86
第5章	电化学原理及其应用	88
5.1	原电池和电极电势	88
5.1.1	原电池	88
5.1.2	电极电势	90
5.1.3	电动势与吉布斯自由能变的关系	93
5.1.4	电极电势的应用	94
5.2	电解	96
5.2.1	电解现象	96
5.2.2	电解的应用	98
5.3	金属的腐蚀与防护	100
5.3.1	化学腐蚀与电化学腐蚀	100
5.3.2	金属腐蚀的防护	102
5.3.3	混凝土的腐蚀与防护	103
5.4	化学电源	105
5.4.1	化学电源的分类	105

5.4.2 新型化学电源	106
习题	110
第 2 篇 物质结构	
第 6 章 原子结构与周期系	115
6.1 氢原子结构的近代概念	115
6.1.1 核外电子运动的特征	115
6.1.2 波函数	117
6.1.3 电子云	121
6.1.4 电子运动状态的完全描述与 4 个量子数	125
6.2 多电子原子中的电子分布和周期系	127
6.2.1 核外电子的分布	127
6.2.2 原子结构和元素周期表	129
6.3 元素基本性质的周期性	132
6.3.1 有效核电荷数	132
6.3.2 原子半径	133
6.3.3 电离能、电子亲和能和电负性	135
习题	137
第 7 章 化学键与分子结构	139
7.1 离子键与离子的结构	139
7.1.1 离子键的形成与特性	139
7.1.2 离子的三大特征	140
7.2 共价键与分子结构	141
7.2.1 价键理论	141
7.2.2 杂化轨道与分子的空间构型	145
7.2.3 价层电子对互斥理论	149
7.2.4 分子轨道理论	152
7.3 配位键与配位化合物	156
7.3.1 配合物的主要类型	156
7.3.2 配合物的价键理论	157
7.4 分子间力和氢键	162
7.4.1 分子的极性	162
7.4.2 分子间力	164
7.4.3 氢键	165
7.5 弱相互作用与超分子	167
习题	169
第 8 章 晶体结构	171
8.1 晶体的特征	171
8.1.1 晶体的基本特性	171
8.1.2 晶体的微观结构	172
8.2 晶体的基本类型	176

8.2.1	离子晶体	176
8.2.2	原子晶体	177
8.2.3	分子晶体	178
8.2.4	金属晶体	179
8.2.5	混合键型晶体	182
8.3	单质的晶体结构及其物理性质的周期性	183
8.3.1	单质的晶体结构	183
8.3.2	单质的物理性质	185
8.4	晶体的缺陷	188
8.4.1	晶体缺陷的种类	188
8.4.2	杂质缺陷和信息材料	190
8.4.3	非化学计量化合物	191
	习题	193

第 3 篇 化学与工程技术·人类·社会

第 9 章	环境与化学	197
9.1	环境污染	197
9.2	清洁生产与绿色化学	198
9.2.1	清洁生产	198
9.2.2	绿色化学	199
9.3	大气污染及其防治	200
9.3.1	大气圈的组成与结构	200
9.3.2	大气的主要污染物	201
9.3.3	综合性大气污染现象	204
9.3.4	大气污染的治理技术	210
9.4	水污染及其治理	213
9.4.1	评价水质的指标	213
9.4.2	水污染	217
9.4.3	工业废水、生活污水的处理方法	220
9.4.4	膜分离技术及其在水处理中的应用	223
9.5	土壤污染及其防治	227
9.5.1	土壤污染	227
9.5.2	土壤污染防治及改良	228
9.6	固体废物的利用与处置	228
9.6.1	固体废物的综合利用	229
9.6.2	固体废物的最终处置	231
	习题	232
第 10 章	能源与化学	234
10.1	能源概述	234
10.1.1	能源的分类	234
10.1.2	能源利用概况	234
10.1.3	能源发展趋势	235

10.2 核能	237
10.2.1 原子核的组成和结合能	237
10.2.2 核裂变与核聚变	239
10.2.3 核能的和平利用	241
10.3 新型清洁能源	241
10.3.1 太阳能	241
10.3.2 地热能	243
10.3.3 氢能	243
10.3.4 生物质能	246
10.3.5 废弃物的资源化利用	247
习题	248
第 11 章 材料与化学	250
11.1 重要金属及合金材料	250
11.1.1 铝及铝合金	250
11.1.2 钛及钛合金	250
11.1.3 铜及铜合金	252
11.1.4 稀土金属及应用	253
11.2 新型无机材料	255
11.2.1 先进陶瓷材料	255
11.2.2 纳米材料	258
11.2.3 磁性材料	259
11.2.4 激光材料	260
11.3 有机高分子材料	261
11.3.1 高分子化合物概述	261
11.3.2 高分子化合物的合成	264
11.3.3 高分子化合物的结构和性能	266
11.3.4 高分子化合物的老化与防老化	271
11.3.5 重要的高分子材料	272
11.4 复合材料及应用	275
11.5 润滑油	276
11.5.1 润滑油的组成	276
11.5.2 润滑油的主要性能	280
11.6 建筑用胶凝材料	282
11.6.1 石膏	282
11.6.2 水玻璃	283
11.6.3 水泥	284
习题	286
第 12 章 生命与化学	288
12.1 组成生命的基本物质	288
12.1.1 蛋白质	288
12.1.2 核酸	294

12.2 现代生物技术	297
12.2.1 基因工程	297
12.2.2 基因组研究	298
12.2.3 生物芯片	299
12.2.4 干细胞技术	299
12.3 微量元素与人体健康	299
12.3.1 人体的元素组成	299
12.3.2 微量元素的生理功能	300
12.3.3 微量元素的相互关系	302
习题	303
参考文献	305
附录	307

第 1 篇

化学反应的基本规律

第 1 章 化学热力学

Chemical Thermodynamics

热力学(thermodynamics)是研究自然界各种形式的能量之间相互转化的规律,以及能量转化对物质的影响的学科。将热力学的基本原理用于研究化学现象及与化学有关的物理现象的学科称为化学热力学。

NO 和 CO 是汽车尾气的两种重要污染物。可否实现反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$, 将有毒的 NO 和 CO 转化成无毒的 N_2 和 CO_2 ? 化学热力学的计算表明, 在相当高的温度下, 正反应具有热力学的可能性, 有可能用这个反应来治理汽车尾气污染。在使用适当的催化剂后, 现已使 CO 的浓度下降 96%、NO 的浓度下降 76%左右。

曾有媒体报道, 有人在常温、常压下, 使用某种催化剂使氮气和 水发生化学反应 $2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ 制取了 NH_3 。学习化学热力学后, 读者自己可以用科学的武器, 判断它的真实性, 揭穿伪科学的骗局。

又如, 在燃料用煤里加入适量的 CaO, 它可与煤中硫分燃烧产生的 SO_3 发生反应, 最终生成固态的 CaSO_4 , 从而把有害气体 SO_3 固定在炉渣中, 减少空气污染。通过化学热力学的计算可以断定, 在煤燃烧的温度下自动发生的反应是固定硫分生成 CaSO_4 , 而不必担心是否会发生类似 CaCO_3 的分解反应。

这些实例充分说明了化学热力学理论的科学预见性, 在实践上有重大的指导意义。

化学热力学研究的内容主要包括以下两个方面:

(1) 化学及与化学相关的物理变化中的能量转换问题。以热力学第一定律为基础, 计算此类变化中的热效应, 常称热化学。

(2) 化学和物理变化进行的方向和限度。以热力学第二定律为基础, 结合必要的热化学数据判断化学、物理过程的方向; 引用热力学数据计算反应的平衡常数, 确定过程进行的限度。

在由实践中总结出来的 3 个热力学基本定律的基础上, 经逻辑推理, 结合数学运算得出不同条件下的内在规律。利用实验测得的数据, 应用热力学规律可进行许多计算, 解决实际问题。

首先, 由于化学热力学研究的对象是宏观的由大量质点组成的体系, 因此其结论具有统计意义, 不适用于个别原子、分子。其次, 它只需知道被研究对象的始态和终态及变化时的条件就可进行相应的计算, 不需考虑物质的微观结构和反应机理。最后, 热力学的研究不涉及速率问题, 所以化学热力学解决了一定条件下反应的可能性问题, 至于如何把可能变成现实, 还需要其他研究的配合。在化学学科领域里, 化学热力学、化学动力学和物质结构理论组成了近代化学的三大基本理论。

1.1 基本概念

1.1.1 体系与环境

为了明确讨论的对象，人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间，称为体系(system)。体系以外与其密切相关的其他部分，称为环境(surrounding)。根据体系与环境间的关系，可将体系分为3种类型：

- (1) 敞开体系(open system): 体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。
- (2) 封闭体系(closed system): 体系与环境间没有物质交换，只有能量交换。
- (3) 孤立体系(isolated system): 体系与环境间既无物质交换，也无能量交换。

封闭体系是化学热力学研究中最常见的体系。除非特别说明，下面讨论的体系一般指的是封闭体系。至于孤立体系，它只是科学上的抽象，绝对的孤立体系是不存在的。

1.1.2 体系的性质

质量、体积、温度、压力、密度、组成等体系的宏观性质统称为体系的热力学性质，简称体系的性质，它不涉及对分子、原子、电子等结构的观察，按性质的特性可分为两类：

(1) 广度性质(extensive property)，又称容量性质，这类性质的量值与体系中物质的量成正比，如体积、质量、热容等。例如，体系的总质量等于组成该体系各部分质量之和。在等温、等压下将体积 V_1 的气体与体积 V_2 的气体混合起来，其总体积等于 V_1+V_2 。所以，整个体系的某种广度性质在一定条件下，其量值等于体系中各部分该种性质量值的总和，即具有加和性。

(2) 强度性质(intensive property)，这类性质的量值取决于体系的自身特性，与体系物质的量无关，如温度、压力、密度、黏度等。它与广度性质不同，一般不具有加和性。

1.1.3 体系的状态与状态函数

要描述一个体系，就必须确定它的温度、体积、压力、组成等一系列物理、化学性质。这些性质的总和，就确定了体系的状态。所以通常说的体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现。

体系的状态一定，体系的各个物理、化学性质都具有相应于该状态的确定的量值，与体系到达该状态前的经历无关。当体系的任何一个性质发生变化时，体系由一种状态转变为另一种状态。体系的性质和状态之间存在一一对应的关系，即存在一定的函数关系。体系的每一个物理、化学性质都是状态的函数，简称状态函数(state function)。常见的温度、压力、体积、浓度及以后要讨论的热力学能、焓等都是状态函数。状态函数有以下两个重要特性：

(1) 各状态函数之间是互相联系的。例如，理想气体的状态方程为 $pV = nRT$ ，当 n 、 T 、 p 确定后， V 也就随之确定。

(2) 当一种状态转变到另一种状态时，状态函数的变化量(增量)只取决于体系发生变

化前的状态——始态和变化后的状态——终态，而与变化的途径无关。

例如，讨论一定量的理想气体的状态变化，它由始态 $T_1 = 273 \text{ K}$, $p_1 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 2 \text{ m}^3$ 变成终态 $T_2 = 273 \text{ K}$, $p_2 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_2 = 1 \text{ m}^3$ ，可以有如图 1.1 所示两种不同的途径。

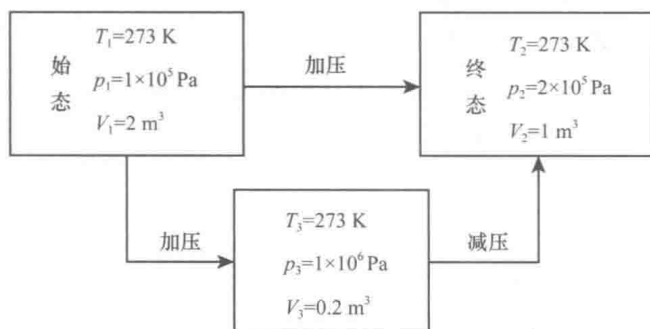


图 1.1 状态函数的变化关系示意图

不论是由始态经过一次加压到达终态，还是先加压再经过减压分两步到达终态，只要始态和终态确定，状态函数(p , V , T)的增量就是一定的，即等于终态的函数数值减去始态的函数数值。

$$\Delta p = p_2 - p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa} - 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1 \text{ m}^3 - 2 \text{ m}^3 = -1 \text{ m}^3$$

又如，高处的石头落到平地上，可以采取不同的下落方式：或者自由下落，或者通过另一端系有重物的滑轮下落。只要石头下落的始态和终态的高度确定，它的势能变化就是相同的，所以势能也是一个状态函数。但是由于下落的方式不同，石头下落时做的功和放出的热是不同的。自由下落时没有做功，放出较多的热；而通过另一端系有重物的滑轮下落，它可以举起重物做功，放出的热就较少。可见，虽然石头的始态、终态都相同，但由于下落的方式、途径不同，体系所做的功和放出的热可以是不同的，因此功和热都不是状态函数。

1.2 热化学和焓

1.2.1 热力学第一定律

把能量守恒与转化定律用于热力学中即称热力学第一定律(the first law of thermodynamics)。在化学热力学中，研究的对象是宏观静止体系，不考虑体系整体运动的动能和体系在外力场中的势能，只着眼于体系的热力学能(thermodynamic energy)，以符号 U 表示。

在封闭体系中由始态(U_1) 变到终态(U_2) 的过程中从环境吸入热 Q ，对环境做功 W ，则根据能量守恒定律，体系热力学能的变化等于体系所吸的热减去体系对环境所做的功。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1.1)$$

1) 热力学能 U

体系的热力学能即体系内部所有粒子除整体势能及动能外全部能量的总和。其中包括

体系内各物质分子的动能、分子间相互作用的势能及分子内部的能量(即分子内部所有微粒运动的能量及粒子间相互作用的能量之和)。由于粒子的运动方式及相互作用极其复杂,人们对此尚无完整的认识,所以体系热力学能的绝对值是无法确定的。但热力学能既然是体系内部能量的总和,它就是体系自身的性质,只取决于其状态,是体系的状态函数。体系处于一定的状态,其热力学能应有一定的数值。

作为状态函数的热力学能,其变化量也只取决于体系的始态和终态,与变化的途径无关。例如,体系从状态 A 变化到状态 B,可以经过多种途径,但因热力学能是状态函数,热力学能的增量都是

$$\Delta U = U_B - U_A$$

虽然至今尚无法准确测定热力学能的绝对值,但任何过程热力学能的变化值 ΔU 则可根据式(1.1),通过测定热 Q 和功 W 计算出来。

2) 热 Q

体系与环境间由于存在温度差别而交换的能量称为热量,简称热(heat)。

热不是体系的性质,也就不是状态函数。热总是与过程相对应,不能说体系含有多少热,而只能说在某一过程中吸收或放出多少热。热用符号 Q 表示,单位为 J。热力学规定: $T_{\text{环境}} > T_{\text{体系}}$,体系吸热(能量由环境传到体系),定为正值, $Q > 0$; $T_{\text{环境}} < T_{\text{体系}}$,体系放热(能量由体系传到环境),定为负值, $Q < 0$ 。

3) 功 W

体系与环境间除热以外,以其他形式交换的能量都称为功(work),以 W 表示。

热力学规定:体系对环境做功时,功为正值, $W > 0$; 环境对体系做功时,功为负值, $W < 0$ 。

功的种类很多:将橡皮拉长,就做了拉伸功;使气体发生膨胀或压缩,就做了体积功(又称膨胀功);电池放电时,就做了电功……化学反应也往往伴随着做功。一般条件下发生的化学反应常伴随有体积功。习惯上,将体积功以外的非体积功称为有用功,用 $W_{\text{有用}}$ 表示。

体积功的计算:如图 1.2 所示,设有一内盛气体的圆筒,圆筒上方有一无摩擦、无质量的活塞,其截面积为 A 。气体反抗恒定外力 $F_{\text{外}}$,使活塞移动了 Δl 的距离。这是一个反抗恒定外压力的膨胀过程,外压力 $p_{\text{外}} = F_{\text{外}}/A$,体系做功

$$W = F_{\text{外}} \cdot \Delta l = p_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta l$$

$$W = p_{\text{外}} \Delta V \quad (1.2)$$

式(1.2)中,气体体积的变化 $\Delta V = A \cdot \Delta l = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$ 。气体膨

胀, $\Delta V > 0$, $W > 0$,体系对环境做功;气体被压缩, $\Delta V < 0$, $W < 0$,环境对体系做功,也可以说体系对环境做负功。体系做功的多少与膨胀的途径有关。

功和热都不是状态函数,而是在状态变化过程中体系与环境间交换的能量。换言之,功和热只有在过程中才出现,做功

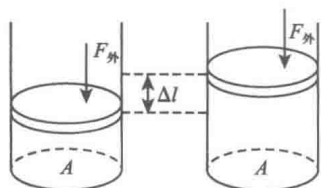


图 1.2 体积功计算示意图