

DAXUEHUAXUE

大学化学

(第3版)

杨秋华 曲建强 编著



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

大学化学

(第3版)

杨秋华 曲建强 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书是为高等院校非化学化工类专业编写的大学化学教材。

为适应 21 世纪培养高层次人才的需要,结合多年的教学实践,以化学基本理论知识和物质结构为主线,交叉渗透与化学密切相关的材料、能源、生命、环境等学科内容。本书共 10 章,分别为化学热力学初步、化学反应速率、溶液与胶体、氧化还原与电化学、物质结构基础、过渡金属元素、化学与能源、材料化学基础、生命化学基础、化学与环境保护等。

本书也可供文、管类学生学习化学时参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/杨秋华,曲建强编著. —3 版. —天津:天津大学出版社,2009.6
ISBN 978-7-5618-3056-7

I. 大… II. ①杨…②曲… III. 化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 100950 号

出版发行	天津大学出版社
出版人	杨欢
地址	天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电话	发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印刷	昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经销	全国各地新华书店
开本	148mm × 210mm
印张	11.75
字数	350 千
版次	2009 年 6 月第 3 版
印次	2009 年 6 月第 1 次
印数	1-3000
定价	20.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请向我社发行部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第3版序

21世纪是科学技术更加高速发展的新世纪,因此需要大量高素质并且具有坚实理论化学基础知识、广博的学识及创新能力的人才。

大学化学是非化学化工类学生的一门必修基础课,历来受到广大师生的重视。由天津大学杨宏秀、傅希贤、宋宽秀编著的《大学化学》(第2版)自2004年出版至今,作为工科非化学化工类专业的教材在教学中起到了积极的作用。

近年来,随着国内高等教育的不断发展和教学改革的不深入,对大学化学课程提出了更高的要求。因此在第2版基础上,参照兄弟院校的教学研究成果,进行了修订工作。重新编写了第7章化学与能源;第8章材料化学基础;第9章生命化学基础。其他章节仅对部分内容进行了更新。

新版按照我国的量和单位的国家标准和ISO国际标准,作了认真的修订。

本次修订由杨秋华任主编,各章执笔人分别是杨秋华(执笔第4、5、8、10),曲建强(执笔第1、2、3、6、7、9)。编写和出版过程中得到了杨宏秀教授、傅希贤教授、宋宽秀教授的大力协助,同时化学系和天津大学出版社对此书的出版给予了极大的支持和帮助。

欢迎广大师生使用后提出宝贵建议和意见。

编者

2009年元月

第2版序

2001年由天津大学杨宏秀、傅希贤、宋宽秀编著的《大学化学》，近三年半共印刷5次，约22 000册。集校内、外授课教师的教学经验，重新编写第8章材料化学基础；第3章溶液和胶体中增加“表面活性剂”一节；第11章化学与环境保护增添“绿色化学与清洁生产”一节。其他章节仅对部分内容进行更新。工代书，今至期出半4005自(刘C第)

新版进一步贯彻国家有关标准规定；更改和增添部分习题和思考题。

对关心和使用本教材的师生表示深深谢意。

编者

2004年4月

前言

化学主要是研究物质的分子转变规律的科学。这个定义明确指出:化学研究的主要客体是物质,不是意识形态;是物质中的实物粒子,不是场的形态;是实物粒子中的分子,不是原子、原子核和基本粒子等其他实物粒子。但是,由于自然科学发展的日益微观化和交叉化,化学学科所涉及的内容日益广泛、深入和复杂,化学同其他科学相互渗透的关系日益密切。

化学最初是作为经验性的学问建立和发展起来的。自19世纪后半叶以来,大力推进了化学的体系化和理论化,终于使化学作为一门涉及物质的科学而得到广泛的承认。很早以前人们就提出了为什么会发生化学反应的问题,但直到建立了热力学,化学反应和物质状态的变化等才在统一的基础上得到解释。量子力学是研究微观物质世界基本规律的科学。它的出现使化学呈现出全新局面,不仅化学键的本质得到充分阐明,物质的性质、状态及其变化也在这一理论上得到统一。

20世纪60年代以来,化学的发展更加迅速和深入。化学学科的结构及其与相邻学科之间的关系,起了根本的变化。物理学提供了先进的测试手段,使化学的实验领域大为扩展,化学理论在电子计算机技术的帮助下已成为科学的中坚。分子生物学在解释生命过程方面的辉煌进展,向化学提出了许多挑战性的问题,要求化学在分子水平上加以解释。

化学是一门基础学科,它与社会多方面的需要有关,要为全人类提供衣、食、住、行,要为日益减少和稀缺的材料提供代用品。开发资源、征服疾病、加强国防、保护环境等都要依靠化学这个强有力的助手。

与其他学科相比,化学科学与工业、农业等国民经济部门的联系更直接、更明显。化学以发现新的化合物、新的物质为己任,这些新的化合物、新的物质的发现为筛选新材料、新药物、新农药、新能源等提供了广阔的天地。化学是信息技术、能源技术、材料技术、生物工程、激光技

术、空间技术、海洋工程等新技术重要门类的支柱,它们都离不开化学。未来社会的进步,将会极大地依赖于化学以及与化学有关的边缘学科和交叉学科的进展。化学已成为现代高科技发展和社会进步的基础和先导,是一门社会需要的中心科学。

面对新世纪,高等教育要重视培养大学生的创新能力、实践能力和创业精神,普遍提高大学生的人文素养和科学素质。化学教育是对高级工科人才科学素质培养的重要组成部分;也以其丰富的内容充实着学生的文化素养。化学既是关于自然的科学,又是关于人的科学,后者的内涵日益被人们所认识。当前,化学面临着许多世界性问题,如人口爆炸、粮食危机、能源短缺、资源耗竭、环境污染、生态失去平衡等。由于化学在解决这些问题中能发挥积极而有效的作用,因而化学便具有全人类价值。人们在运用化学解决实际问题时,应该看到世界各国联合行动的必要性,生态环境已把全人类的命运连接在一起。人的价值是人类发展的重要标志,化学在为全人类谋福利中,将有助于大大提高人的价值。

当代,化学正在成为“一门满足社会需要的中心科学”,创造着现代物质文明和精神文明,深刻地影响着人的全面发展。因此,从全面提高学生素质这个高度来考察,现代化学教育的突出特点是:有利于发展学生的创造性,培养逻辑推理的能力以及对人类、对社会的责任感。

《大学化学》是整个化学学科的导论,它扼要地讲授化学的基本理论、基本知识,并与关系国民经济发展的各种关键科学技术相联系。《大学化学》是高等工科院校工程技术专业必修的一门基础课。目的是使学生掌握现代化学的基本知识和理论,了解化学在社会发展和科技进步中的作用,了解化学在其发展过程中与其他学科相互渗透的特色,培养学生用现代化学的观点去观察和分析工程技术上可能遇到的化学问题,并能和化学工作者一起解决。同时,为今后继续学习和工作打下必要的化学基础。

目 录

第1章 化学热力学初步	(1)
1.1 热力学基本概念	(1)
1.1.1 系统与环境	(1)
1.1.2 聚集状态与相	(2)
1.1.3 系统的状态与状态函数	(3)
1.1.4 过程与途径	(4)
1.1.5 热和功	(5)
1.1.6 内能(热力学能)	(6)
1.1.7 热力学第一定律	(7)
1.2 反应热	(8)
1.2.1 恒容反应热	(8)
1.2.2 恒压反应热	(9)
1.2.3 热化学方程式	(11)
1.2.4 化学反应进度	(13)
1.2.5 盖斯定律	(14)
1.2.6 化学反应热的计算	(15)
1.3 化学反应的方向	(19)
1.3.1 化学反应的自发过程	(19)
1.3.2 影响化学反应方向的因素	(21)
1.3.3 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变(标准摩尔自由焓变)的计算和反应方向的判断	(24)
1.3.4 利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 估算反应自发进行的温度	(26)
1.4 化学反应的限度——化学平衡	(27)
1.4.1 平衡常数	(27)
1.4.2 平衡常数与吉布斯自由能变	(32)
1.4.3 化学平衡的移动	(34)
本章要点	(37)
思考题与习题	(39)
第2章 化学反应速率	(43)
2.1 化学反应速率及其表示方法	(44)
2.1.1 传统定义的化学反应速率	(44)

2.1.2 用反应进度定义的反应速率	(45)
2.2 影响化学反应速率的因素	(46)
2.2.1 浓度与反应速率	(46)
2.2.2 温度对反应速率的影响	(50)
2.2.3 反应的活化能	(52)
2.2.4 催化剂与反应速率	(54)
2.3 几种特殊类型的反应	(56)
2.3.1 光化学反应	(56)
2.3.2 摩擦化学反应	(57)
2.3.3 超声化学反应	(58)
本章要点	(59)
思考题与习题	(59)
第3章 溶液和胶体	(61)
3.1 溶液	(61)
3.1.1 分散系统的基本概念	(61)
3.1.2 溶液浓度的表示方法	(62)
3.2 稀溶液通性	(63)
3.2.1 稀溶液的蒸气压下降	(63)
3.2.2 稀溶液的沸点升高和凝固点下降	(65)
3.2.3 渗透压	(67)
3.3 均相离子平衡	(69)
3.3.1 弱电解质的解离平衡	(69)
3.3.2 配离子的解离平衡	(74)
3.3.3 共同离子效应和缓冲溶液	(80)
3.4 酸碱的质子理论	(84)
3.4.1 共轭酸碱对	(84)
3.4.2 酸碱反应	(86)
3.5 多相离子平衡	(87)
3.5.1 溶度积	(87)
3.5.2 溶度积和溶解度	(88)
3.5.3 溶度积规则	(89)
3.5.4 多相离子平衡移动	(90)
3.6 胶体(胶体溶液)	(93)
3.6.1 胶体的特性	(94)
3.6.2 胶团的结构	(95)
3.6.3 溶胶的稳定性和聚沉	(97)

3.6.4 胶体的保护	(99)
3.7 表面活性剂	(99)
3.7.1 表面张力和表面活性剂	(99)
3.7.2 表面活性剂的种类	(101)
3.7.3 表面活性剂的作用和应用	(103)
本章要点	(106)
思考题与习题	(108)
第4章 氧化还原与电化学	(111)
4.1 氧化还原反应	(111)
4.1.1 氧化数	(111)
4.1.2 氧化还原反应方程式的配平	(112)
4.1.3 常见的氧化剂和还原剂	(115)
4.2 电极电势	(116)
4.2.1 原电池	(116)
4.2.2 电极电势	(118)
4.2.3 标准电极电势	(119)
4.2.4 影响电极电势的因素	(121)
4.3 电极电势的应用	(124)
4.3.1 判断原电池的正、负极	(124)
4.3.2 比较氧化剂和还原剂的相对强弱	(124)
4.3.3 判断氧化还原反应进行的方向	(125)
4.3.4 判断氧化还原反应进行的程度	(127)
4.3.5 元素电势图	(129)
4.4 实用电化学	(130)
4.4.1 化学电池	(130)
4.4.2 金属的腐蚀与防护	(136)
本章要点	(140)
思考题与习题	(141)
第5章 物质结构基础	(145)
5.1 氢原子结构的近代概念	(145)
5.1.1 玻尔的氢原子理论	(145)
5.1.2 微观粒子的波粒二象性和统计性规律	(147)
5.1.3 波函数和量子数	(149)
5.1.4 电子云	(155)
5.2 多电子原子结构与元素周期系	(158)
5.2.1 多电子原子轨道的能级	(158)

5.2.2	核外电子排布原则	(161)
5.2.3	各元素原子的电子层结构	(162)
5.2.4	原子的电子层结构与元素周期系	(167)
5.2.5	元素一些性质的周期性	(170)
5.3	化学键和分子间作用力	(175)
5.3.1	离子键	(175)
5.3.2	共价键	(176)
5.3.3	杂化轨道与分子的空间构型	(181)
5.3.4	配合物的价键理论	(186)
5.3.5	分子轨道理论	(191)
5.3.6	分子间作用力和氢键	(195)
5.4	晶体结构	(201)
5.4.1	晶体的基本特征	(202)
5.4.2	晶体的微观结构	(203)
5.4.3	晶体的基本类型	(205)
5.4.4	混合型晶体	(213)
5.4.5	晶体中的缺陷	(214)
5.5	离子极化	(215)
5.5.1	离子极化的概念	(216)
5.5.2	离子极化对物质结构和性质的影响	(217)
	本章要点	(218)
	思考题与习题	(220)
第6章	过渡金属元素	(225)
6.1	过渡元素的通性	(225)
6.1.1	物理性质	(225)
6.1.2	化学性质	(227)
6.2	IVB ~ VIB 族金属元素及其化合物	(229)
6.2.1	钛(Ti)	(229)
6.2.2	钒(V)	(231)
6.2.3	铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)	(231)
6.3	VII B, VIII B 族金属元素及其化合物	(233)
6.3.1	锰(Mn)	(233)
6.3.2	铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)	(235)
6.4	稀土金属及其应用	(237)
6.4.1	性质	(237)
6.4.2	应用	(237)

本章要点	(239)
思考题与习题	(240)
第7章 化学与能源	(242)
7.1 能源的分类	(242)
7.2 煤、石油、天然气	(243)
7.2.1 煤	(244)
7.2.2 石油	(248)
7.2.3 天然气	(250)
7.3 核能	(250)
7.3.1 核裂变	(251)
7.3.2 核聚变	(254)
7.4 清洁能源	(255)
7.4.1 太阳能	(256)
7.4.2 氢能	(258)
7.4.3 生物质能	(260)
本章要点	(261)
思考题与习题	(261)
第8章 材料化学基础	(263)
8.1 引言	(263)
8.1.1 材料的发展过程	(263)
8.1.2 材料的分类	(267)
8.2 常用工程材料在周期系中的分布与应用	(269)
8.2.1 s区元素组成的工程材料	(269)
8.2.2 p区与ⅡB族元素组成的工程材料	(270)
8.2.3 d区与ⅠB族元素组成的工程材料	(271)
8.3 新型金属材料	(272)
8.3.1 形状记忆合金	(272)
8.3.2 贮氢合金	(274)
8.4 功能无机非金属材料	(275)
8.4.1 光导纤维	(275)
8.4.2 超导陶瓷	(276)
8.4.3 纳米陶瓷	(279)
8.5 有机高分子材料	(280)
8.5.1 高分子化合物的基本概念	(280)
8.5.2 高分子化合物的命名与分类	(282)
8.5.3 高分子化合物的合成	(284)

8.5.4 高分子化合物的结构与性能	(285)
8.6 复合材料	(291)
8.6.1 纤维增强树脂基复合材料	(291)
8.6.2 纤维增强金属基复合材料	(292)
8.6.3 纤维增强陶瓷基复合材料	(292)
8.7 液晶材料	(293)
8.7.1 相转变和液晶相	(293)
8.7.2 液晶的种类	(294)
8.7.3 液晶特性与用途	(295)
本章要点	(296)
思考题与习题	(297)
第9章 生命化学基础	(298)
9.1 氨基酸与蛋白质	(298)
9.1.1 氨基酸	(298)
9.1.2 蛋白质的结构	(301)
9.2 酶与生物催化	(305)
9.2.1 酶的组成分类	(306)
9.2.2 酶的特性	(306)
9.2.3 酶的催化机理	(307)
9.3 核酸	(308)
9.3.1 DNA 的结构	(310)
9.3.2 核酸与遗传信息的传递	(311)
9.4 糖类	(313)
9.4.1 糖的分类	(313)
9.4.2 光合作用	(314)
9.5 脂类	(315)
9.5.1 油脂	(316)
9.5.2 磷脂和糖脂	(317)
9.6 微量元素与人体健康	(319)
9.6.1 人体的组成元素	(319)
9.6.2 必需微量元素的生理机能	(319)
本章要点	(326)
思考题与习题	(326)
第10章 化学与环境保护	(327)
10.1 环境与污染	(327)
10.2 大气污染及其防治	(328)

10.2.1	大气污染	(329)
10.2.2	全球性污染	(332)
10.2.3	大气污染的防治	(335)
10.3	水体污染及其防治	(337)
10.3.1	水体的主要污染物	(337)
10.3.2	水的净化	(340)
10.4	土壤及其污染	(343)
10.4.1	土壤的主要污染物	(343)
10.4.2	土壤污染的防治	(344)
10.5	绿色化学	(345)
10.5.1	绿色化学的基本概念	(345)
10.5.2	绿色化学实例	(346)
	本章要点	(347)
	思考题与习题	(348)
附录		(349)
附录 1	基本常数	(349)
附录 2	某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵 (标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$, 298.15 K)	(350)
附录 3	水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵 (标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$, 298.15 K)	(353)
附录 4	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$, 298.15 K)	(354)
附录 5	某些弱电解质在水中的解离常数 (298.15 K)	(355)
附录 6	溶度积常数 (298.15 K)	(356)
附录 7	标准电极电势 (298.15 K)	(358)
附录 8	元素的相对原子质量 (1997) ($\text{Ar}({}^{12}\text{C}) = 12$)	(360)
参考文献		(362)

第1章 化学热力学初步

热力学是研究各种过程能量转换规律的科学。它的基础是三条基本定律,这些定律应用于化学领域就称为化学热力学。化学热力学是从能量转换和传递来研究化学反应能否自发进行和化学平衡等问题的学科。

预言研究对象能否发生化学反应是十分重要的。化学热力学可以解决这个课题。例如空气中有取之不尽的氮和氧,是否可以利用氮和氧作用生成氧化氮,进而生产硝酸呢?从热力学计算,氮和氧在常温常压下不可能发生反应,因此不必为寻找催化剂而枉费心机。该反应在高温时才能发生,创造高温反应条件,以空气为原料制硝酸的研究已经成功。热力学还告诉人们,化学反应一旦发生,将有怎样的能量变化;化学反应能否进行到底;进行程度如何。

热力学研究的对象是大量物质质点的宏观性质,采用的方法只着眼于起始状态和最终状态,不涉及物质内部的结构以及化学反应的速率和机理,只研究大量分子(或原子)表现的集体行为。因此,它不能告诉人们反应是如何进行的,反应的速率是多少等。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 系统与环境

热力学分析中,首先要明确研究的对象,热力学常常把欲研究的那部分物质或空间与其余物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的那一部分物质或空间称为系统,系统以外并与之有密切联系的其余部分称为环境。例如,一杯 CuSO_4 溶液,若是研究 CuSO_4 溶液的性质,那么研究对象 CuSO_4 溶液就是系统,盛放溶液的烧杯和它周围的空间即为环境。系统与环境的划分并不是绝对的,带有一定的人为性。原则

上讲,对同一问题,不论选择哪个部分作为系统都可解决,只是在处理上有简便与繁琐之分。显然,要尽量选择便于处理的部分作为系统。一般情况下选什么部分作为系统是明显的,但在某些特殊场合下,选择便于问题处理的系统并非一目了然。确定系统是热力学解决问题程序中的第一步。系统与环境之间的“联系”包括能量交换和物质交换。根据系统与环境之间能否交换能量和物质,热力学系统可分为以下几种。

(1) 敞开系统:系统与环境之间不仅有能量交换,而且还有物质交换。工程上遇到的多半是这种敞开系统。生物系统往往是一个敞开系统。

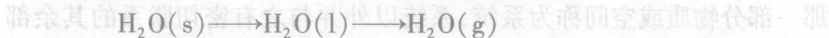
(2) 封闭系统:系统与环境之间仅有能量交换,而没有物质交换。这是化学研究中最常见的系统。

(3) 隔离系统:系统与环境之间既无能量交换,又无物质交换。当然,严格的隔离系统是没有的。因为没有一种材料能完全隔绝热量的传递,也不可能完全消除重力以及电磁场的影响。但是,如果影响非常小,以至可以忽略,仍可近似地当作隔离系统。

例如,在一敞口的烧杯中进行 NaOH 的溶解实验,把 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 作为系统,NaOH 溶解过程中系统与环境不仅有热交换,又有 H_2O 气体分子逸入环境,研究的这个系统为一敞开系统;若将该烧杯上加盖,使 H_2O 分子不再逸入环境,系统与环境仅有能量交换,此时研究的系统为封闭系统;若将 NaOH 溶于水的实验在绝热良好的保温杯中进行,NaOH 溶于 H_2O 的过程中系统与环境既无物质交换又无能量交换,此时的系统可视为隔离系统。

1.1.2 聚集状态与相

物质在一定的温度和压力条件下所处的相对稳定的状态,称为物质的聚集状态。常见的聚集状态有固态、液态和气态三种。例如,常压下,随温度由低到高, H_2O 可能发生的聚集状态为



其中的 s, l, g 分别表示固体(solid)、液体(liquid)、气体(gas)。

系统内性质完全相同的均匀部分称为相,相与相之间有界面隔开,原则上可以用机械的方法使其相互分开。实验研究表明,在 273.16 K

(即 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 611.73 Pa 的条件下,冰、水、水蒸气三相长期平衡共存,故把这个温度和压力条件称为 H_2O 的“三相点”。

气态物质,一般总是形成一个均匀的单相。例如,多种成分的空气。

液态物质,如果彼此互溶,也形成一个相。例如,由乙醇和水形成的酒精溶液就是一个相。如果彼此不互溶,则形成多相,相间有明显的界面。例如,水和油互不相溶,将它们混合在一起时,形成两个不同的液相。

固态物质的情况比较复杂。同一种固态物质,如结构或晶形不同,则分属不同的相,如石墨、金刚石和球烯(C_{60})或 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方结构)和 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方结构)。结构或晶形相同的同一种固态物质,不管分散程度如何,仍为一相,如 Fe_2O_3 粉末。不同固态物质混合,一般为多相系统(除非形成合金),如 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe_2O_3 混合。

1.1.3 系统的状态与状态函数

系统的状态,指系统一切性质的总和。在热力学中任何系统的状态都可以用系统的宏观物理量来描述,如描述一容器内某气体的状态,就要测定该气体的体积(V)、热力学温度(T)、压力(p)及气体物质的量(n)等宏观物理量。这些宏观物理量称为系统的宏观性质。一旦系统的宏观性质都确定后,系统就处于确定的状态。系统的宏观性质中只要有一种发生变化,则系统的状态就会改变。反之,系统的状态确定之后,系统的各种宏观性质也都有各自的确定数值;系统的状态发生了变化,则其宏观性质也会随之改变。因此,热力学把能够表征系统状态的各种宏观性质称为系统的状态函数。例如,能够描述系统状态的物理量 T 、 V 、 p 等都是系统的状态函数。应当指出如下两点。

(1) 系统的宏观物理量是系统内大量质点集体行为的总结果,是可以实验测定的。例如,某容器内气体的温度是大量气体分子平均动能的量度,可以用温度计测量;该气体的压力则是大量气体分子碰撞单位器壁所产生的力的结果,可以用气压表来测量。

(2) 系统的状态在热力学上指的是系统处于平衡态。这里所谓的