

21

世纪高等院校教材

大学化学 (第二版)

邱治国 张文莉 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

大学化学

(第二版)

邱治国 张文莉 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

全书分上、下两篇。上篇为化学基本理论,包括化学反应的基本原理、溶液和离子平衡、氧化还原与电化学、物质结构基础、配位化合物;下篇为化学与人类发展,包括化学与生命、化学与环境、化学与能源、化学与材料。上篇主要介绍化学的基本知识和原理,是本书的基础;下篇则选择与化学密切相关而又被社会特别关注的学科,介绍化学在这些学科领域中的应用。全书注重化学与其他学科的交叉,强调化学与社会、经济、技术的联系,重视科技新内容和新发展,追踪学科前沿,强调案例教学,突出科学思维方法和创新能力的培养,注重素质教育。

本书可作为高等学校非化学化工类各理工专业的工科化学(普通化学)课程教材,也可作为高等学校文科、财经、政法类专业化学选修课的教材。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/邱治国 张文莉主编. —2版. —北京:科学出版社,2008
21世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-022047-9

I. 大… II. ①邱…②张… III. 大学化学-高等学校-教材 IV. O6
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 094331 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年8月第 一 版 合肥工业大学出版社
2008年9月第 二 版 开本:B5(720×1000)
2008年9月第一次印刷 印张:17 1/2 插页:1
印数:1—5 000 字数:340 000

定价:26.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

第二版前言

当今世界,知识成为提高综合国力和国际竞争力的决定性因素,人力资源成为推动经济社会发展的战略性资源,这对我国高等教育提出了人才培养的更高要求。2007年,教育部颁发了关于进一步深化本科教学改革,提高教学质量的若干意见[教高(2007)1号、2号文件],强调了实施“质量工程”的重要性和必要性,同时指出在“质量工程”重点建设的六个基础性、引导性的项目中,课程和教材建设是提高高等教育质量的关键环节。

“工科化学”课程是高等教育中实施化学素质教育的基础课程,其课程特点在第一版前言中已做了明确的阐述。本书第一版于2003年由合肥工业大学出版社出版,经过几年的使用,广大读者对第一版提出不少有益的意见和建议,同时编者也深感第一版需要进行必要的修订,以适应新时期对本科教学教材的需求。

在本书编写过程中,编者主要做了以下工作:

(1) 在保持第一版教材体系下,对某些章节的内容做了相应的调整和增删。例如,在第4章中,增加“价层电子对互斥理论”;在第6章中,增加“药物与化学”;在第9章中,扩充“纳米材料”;删除原书第10章等。

(2) 在重要的化学名词和外国人名后加注英文,营造学习外语的氛围,对利用网络搜索外文文献提供一些帮助。

(3) 对第一版中相当一部分附图进行重新绘制。例如,第4章中很多附图是以平面表示的立体图形,重新绘制后成三维图形,加强了视觉效果。

(4) 应广大读者要求,适当增加课后习题量,以增强学生对所学知识的吸收和消化。

本书由合肥工业大学和江苏大学合作编写。参加编写的人员有:史成武(合肥工业大学,绪论),邱治国(合肥工业大学,第1、4、6章),张文莉(江苏大学,第2、5章),张海岩(合肥工业大学,第3章),蒋英(合肥工业大学,第6章“药物与化学”部分),朱卫华(江苏大学,第7章),王德萍(江苏大学,第8章),张锡凤(江苏大学,第9章)、陈祥迎(合肥工业大学,第9章“纳米材料”部分)。全书由邱治国和张文莉统稿,英文注释由陈祥迎校勘,习题由陈祥迎和蒋英编写。

总之,这次修订是希望将本书进一步完善和优化,既方便教师教学,又方便学生学习,使之成为工科专业化学素质教育的良好载体。同时也是精品课程建设和

立体化教材建设中重要的一环。

向关心本书编写并提出宝贵意见的倪良教授(江苏大学)和其他各位同仁表示衷心的感谢,也向为本书第一版的出版工作付出辛勤劳动的合肥工业大学出版社及其工作人员表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,时间仓促,书中谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008年6月

第一版前言

当今世界,科学技术突飞猛进,知识经济已见端倪,国力竞争日趋激烈。为把高水平、高效益的高等教育带入 21 世纪,合肥工业大学和江苏大学经过广泛深入地调研,认识到工科大学化学的教学,必须转变教育思想与教育观念,改革现有的课程体系、教学内容、教学方法和教学手段。为此,本着“加强基础,注重素质,立足工程背景,突出工科特色,关注社会、生活热点论题,丰富时代气息”的基本思路,编写了这本适用于高等学校非化学化工类各专业的《大学化学》教材。

联合国教科文组织在 1988 年底提出的国际合作研究新项目中指出:数学、物理、化学、生物是一切学科的基础,也是进行科学、工程、医学、农业和科技专业教育的基础。原国家教委高教司和高等教育出版社于 1994 年初曾召开了“关于为高等学校文科、财经、政法类专业学生开设化学选修课的教学和教材建设”研讨会,会议认为国家之现代化和社会之进步有赖于同时建设物质文明和精神文明,落实到大学课程设置上,文科和理科当有适当交叉,文科和理科可分别设置若干科学和文史课程,且现代科学技术和社会的关系已经远远超过生活和生产的范围,国家和地方的某些法律和法令以及某些政策和法规的制定,都有明显的科技背景,如分子机器人、分子计算机、克隆技术、纳米科技等,文理渗透已是不争的事实。因此,对理工科学生来说,化学与数学、物理一样,也是一切学科和专业教育的基础,即使是文史、政法、财经等专业学生,为其开设化学选修课和编写切合他们需要的实用教材,是培养其具备现代化学素养的当务之急。

“工科化学”(非化学化工类)课程是高等工程教育中实施化学素质教育的基础课程,是培养“基础扎实、知识面宽、能力强、素质高”的迎接新世纪挑战的高级工程科技人才所必需的。通过本课程教学活动,可使学生掌握现代化学的基本知识和理论,了解化学科学在发展过程中与其他学科相互交叉渗透的特点,了解化学在工程、生活、社会各重要领域中所起的作用,培养学生正确的科学观、科学的社会观。学生可以通过化学事例认识自然科学与社会科学的相互联系,达到提高科学文化素养、开阔视野的目的。

本书是集体智慧的结晶,在编写时特别注意了以下几点:

以现代化学的基本知识和原理为基础,注重与化学密切相关而又被社会特别关注的能源、材料、信息、环境和生命等学科的交叉内容,强调化学与社会(social)、经济(economic)、技术(technological)的联系,力图使其成为工程技术教育的基础。在保持化学基本理论系统性的同时,重视科技新内容和新发展,追踪学科前

沿,力求做到经典与现代并重。

强调案例教学。通过对耗散结构理论的建立,诺贝尔的成长,从阿司匹林到磺胺类药物、再到青霉素、头孢菌素的发展过程等许多案例,突出科学思维方法和创新能力的培养。

本书由合肥工业大学和江苏大学合编。各部分编写人分别为:内容简介、前言、绪论,史成武、倪良;第1章,史成武、范广能;第2章,张文莉;第3章,张海岩、陈祥迎;第4章,邱治国、蒋英;第5章,倪良、张文莉;第6章,邱治国、蒋英;第7章,朱卫华;第8章,李体海;第9章,倪良;第10章,史成武、陈祥迎;全书由史成武和倪良统稿定稿。

本书在编写过程中得到了合肥工业大学和江苏大学的大力支持,合肥工业大学出版社为本书的编辑出版做了大量的工作,在此谨向他们表示衷心的感谢。此外,本书编写时参考了许多兄弟院校的教材和公开出版的书刊中的有关内容,在此也向有关的作者和出版社表示深切的谢意。

由于编者水平有限,书中仍会有不妥甚至错误之处,敬请读者批评指正。

史成武 倪良

2005年3月1日

目 录

第二版前言	
第一版前言	
绪论	1

上篇 化学基本原理

第 1 章 化学反应的基本原理	7
1.1 热化学与能量变化	7
1.2 化学反应进行的方向和吉布斯函数变	15
1.3 化学反应进行的程度和化学平衡	22
1.4 化学反应速率	27
习题	33
第 2 章 溶液和离子平衡	35
2.1 溶液的通性	35
2.2 酸碱理论	40
2.3 弱电解质的解离平衡	43
2.4 多相离子平衡与溶度积	51
习题	59
第 3 章 氧化还原与电化学	61
3.1 原电池和电极电势	61
3.2 电池电动势和电池反应的摩尔吉布斯函数变的关系	66
3.3 电极电势和原电池的应用	69
3.4 电解及其应用	74
3.5 金属的腐蚀与防腐	79
习题	83
第 4 章 物质结构基础	85
4.1 原子结构理论的发展	85
4.2 原子结构的近代概念	87
4.3 化学键和分子结构	104
4.4 晶体结构	123
习题	127

第5章 配位化合物	129
5.1 配位化合物的定义、组成和命名.....	129
5.2 配位化合物的价键理论.....	133
5.3 配位平衡.....	136
5.4 配合物的应用.....	140
习题.....	143

下篇 化学与人类发展

第6章 化学与生命	147
6.1 生命体中重要的化学物质.....	147
6.2 营养与化学.....	158
6.3 健康与化学.....	169
习题.....	176
第7章 化学与环境	177
7.1 环境与生态平衡.....	177
7.2 化学与环境污染.....	178
7.3 环境污染的治理.....	187
7.4 绿色化学与可持续发展战略.....	191
习题.....	194
第8章 化学与能源	196
8.1 能源概述.....	196
8.2 常规能源.....	197
8.3 新能源.....	202
习题.....	223
第9章 化学与材料	225
9.1 金属材料及其合金.....	225
9.2 无机非金属材料.....	232
9.3 高分子材料.....	238
9.4 复合材料.....	249
9.5 纳米材料.....	254
习题.....	257
参考文献	259
附录	261

绪 论

化学与数学、物理等同属于自然科学,是高等教育中实施素质教育的必备基础课程,是高等工科大学多数专业不可缺少的一门基础课,是化学与工程技术间的桥梁,是培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,是造就“基础扎实、知识面宽、能力强、素质高”的迎接新世纪挑战的高级工程科技人才所必需的课程。

化学是一门具有中心性、实用性和创造性的科学,是研究和创造物质的科学。若按照研究对象由简单到复杂的程度,学科可分为上、中、下游。数学、物理是上游,上游学科研究的对象比较简单,但研究的深度很深。化学是中游,是自然科学中一门承上启下的中心科学。生物、医药和社会科学等是下游,下游学科的研究对象比较复杂,除了用本门学科的方法外,如果移上游科学之花,接下游科学之木,往往能取得突破性的成就。

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。其研究的物质对象包括原子、分子、生物大分子、超分子和物质凝聚态(如宏观聚集态晶体、非晶体、流体、等离子体,以及介观聚集态纳米、溶胶、凝胶、气溶胶等)等多个层次。若按研究对象或研究目的的不同,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五大分支学科(化学的二级学科)。

(1) 无机化学是研究无机物的组成、结构、性质和无机化学反应与过程的化学。无机化学研究的动向主要在现代无机合成、配位化学、原子簇化学、超导材料、无机晶体材料、稀土化学、生物无机化学、无机金属与药物、核化学和放射化学等方面。

(2) 有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,也有人称之为“碳的化学”。世界上每年合成的近百万个新化合物中约70%以上是有机化合物。有机化学的迅速发展产生了不少分支学科(三级或四级学科),包括有机合成化学(如天然复杂有机分子的全合成、不对称合成等)、金属有机化学、有机催化、元素有机化学、天然有机化学(如天然产物的快速分离和结构分析、传统中草药的现代化研究、天然产物的衍生物和组合化学、生物技术等)、物理有机化学(如分子结构测定、反应机理、分子间的弱相互作用等)、生物有机化学、有机分析、有机立体化学等。

(3) 高分子化学(包括高分子物理和高分子成型)研究的是链状大分子的合成、大分子的链结构和聚集态结构以及大分子聚合物作为高分子材料的成型及应

用。其研究领域有:高分子合成、高分子高级结构和尺度与性能的关系、高分子物理、高分子成型、功能高分子、通用高分子材料及合成高分子的原料。

(4) 分析化学是测量和表征物质组成和结构的学科。随着生命科学、信息科学和计算机技术的发展,使分析化学进入一个崭新的阶段,它不只限于测定物质的组成和含量,而要对物质的状态(氧化还原态、各种结合态、结晶态)、结构(一维、二维、三维空间分布)、微区、薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等做出瞬时追踪,无损和在线监测等分析及过程控制,甚至要求直接观察到原子和分子的形态和排列。未来的分析方法应具有更高的灵敏度、更低的检测限,最终实现单分子(原子)检测;更好的选择性、更少的干扰,更高的准确度、更好的精密度,同时进行多元素、多组分(分析物)分析,更小的样品量、要求并且实现微损或无损分析,更大的应用范围,原位(in situ)、活体内(in vivo)和实时(real time)分析等特点。因此,分析化学的新生长点可能在光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析(MS)、核磁共振(NMR)、表面分析、放射化分析、单分子(原子)检测系统和仪器的研制等方面。

(5) 物理化学是研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的学科。它是化学学科以及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础。在物理化学发展过程中,逐步形成了若干分支学科:结构化学、化学热力学、化学动力学、液体界面化学、催化化学、电化学、量子化学等。

化学科学的发展,已经从宏观深入到微观,从定性走向定量,从描述过渡到推理,从静态推进到动态,从平衡态拓宽到非平衡态,从线性研究到非线性,从体相外延到表相。一方面,19世纪形成的无机化学、分析化学、有机化学、物理化学四大学科的内部,在分化、综合、交叉、渗透发展中继续填平鸿沟、模糊界线;另一方面,化学与物理学、生命科学、材料科学、环境科学、信息科学及自然科学的其他学科乃至人文和社会科学等众多学科相互交叉、渗透、融合、促进,逐渐向更大、更多的综合趋势发展。有人估计,21世纪的化学化工及其相关产品将成为国际市场上仅次于电子产品的第二大竞争产品,将成为国力竞争的重要因素。

美国著名化学家 G. C. Pimentel 在《化学中的机会——今天和明天》一书中精辟地指出,化学正在成为“一门满足社会需要的中心学科”。当今人类面临的能源、粮食、环境、人口、资源等五大全球性问题无不与化学密切相关,化学已渗透到机械、电气、热力、能源、材料、信息、生命等各个科技领域之中。中国科学院院士唐有祺教授在《中国科学院院士谈 21 世纪科学技术》一书中指出,“物质和运动是同一个统一体的两个侧面,它们理当分属化学和物理两个学科。因此,比较全面的提法显然是,化学与物理合在一起在自然科学中形成了一个轴心。”谢友柏院士指出,“我们搞润滑理论,如果只在力学中转圈子,不管润滑油的材料,不管摩擦的材料,那是很难做出什么在技术上有意义的结果的。实际上,很多技术上的进展,都与材

料制备技术的突破分不开,而其中很大一部分是与化学的发展有关的。化学常常为解决难题提供出乎想像的可能性。例如,在电磁轴承系统中辅助轴承占的空间太大,我们就在磁铁表面做一层涂层巧妙地把它代替了。”成都理工大学地质专家刘宝君院士指出,“地质学家在研究物质成分方面都尽可能使用化学的方法,包括尽可能使用最先进的测试仪器。在理论的建立方面,化学原理是极其重要的支撑。”中国工程院院士、重庆大学仪器科学与技术学科专家黄尚廉教授指出,“工程是各种各样的,但其基础仍是相通的。化学已深入到信息工程中来了。精密仪器及机械学科的特点就是多学科相互交叉、渗透、融合。它是在基础学科(物理、化学、数学、生物)与应用学科(材料、机械、电子、自控、计算机)发展的基础上形成的一门综合性学科。工科大学中的基础化学教育需要的,不能只看局部、眼前而就事论事。”中国工程院院士、大连理工大学土木工程专家赵国藩教授指出,“化学作为基础科学很重要。化学在工程中的应用很多、很广泛。土木工程中应用化学的有很多方面,如建筑材料,给水、排水,污水处理等。材料的腐蚀是我们搞工程的务必关注的重要问题之一,例如,钢筋的腐蚀对工程影响很大,如何防止腐蚀的问题我们也要解决。”雷廷权院士指出,“有些人认为,上述六大基础(指能源、信息、材料、粮食、环境和生命)中,信息最不需要化学。其实信息需要的化学知识也很多,因为信息离不开载体和介质,而载体和介质的组成和化学状态对信息有很大影响。如计算机硅片、大规模集成电路的制备及其质量保证都离不开化学,而这些都是保证计算机性能和正常运转的必要条件。”上述这些都体现了化学学科的基础性和巨大的渗透力。因此,实施高等教育层次的化学教育是十分必要的,它将有力地提高新世纪的高级人才对科学信息的评价、决策和分析、创新能力。

发达国家的高等教育对化学教育是相当重视的。例如,美国麻省理工学院所有的系都开设化学方面的课程。美国麻省理工学院及圣迭戈州立大学机械系教学计划中“普通化学”均列为必修课,学分为5。美国大学电气工程与计算机科学系一般均把“大学普通化学”列为公共必修基础课,学分为5。英、美教育界把化学称为“中心科学”。原苏联高教部颁布的普通化学大纲中明确规定,“化学是一门基础自然科学,化学知识是当代任何专业工程师从事卓有成效、富有创造性的工作所必需的。”重视理工科专业基础化学教育,已引起众多有识之士的共鸣,非化学化工类专业的大学化学教育正出现一片勃勃生机。

工科化学课程简明地反映了化学学科的一般原理,学生通过学习本课程,能提高对物质世界和人类社会及其相互关系的认识。能用化学观点,即从分子原子层次出发并深入到电子运动、扩展到聚集状态的观点来理解宏观物质变化及其伴随能量变化的原因和规律。以化学在物理学、生命科学、材料科学、环境科学、信息科学、能源科学、海洋科学、空间科学等领域中的应用为实例,帮助非化学化工类学生明确学习化学原理、应用化学原理的方法,培养学生正确的科学观、科学的社会观,

并突出科学思维方法和创新能力的培养,把化学的理论、方法与工程技术的观点结合起来,培养迎接新世纪挑战的高级工程科技人才,逐步树立辩证唯物主义世界观。

工科化学课程的教学内容,主要分为三大部分。

(1) 理论化学:包括化学热力学、化学动力学、化学平衡、氧化还原和物质结构基础。

(2) 应用化学:包括化学与能源、环境、材料、信息、生命和健康,以及与人文社会科学的关系和相互渗透等。

(3) 实验化学:主要是性质或理论的验证,重要数据的测定,结合工程、社会生活的应用化学实验和设计性实验,并训练实验基本操作和现代化仪器的使用等。

上 篇

化学基本原理

第 1 章 化学反应的基本原理

1.1 热化学与能量变化

1.1.1 基本概念

1. 系统与环境

同其他科学研究一样,为了研究方便常把被研究的对象从其他物质中独立出来,在化学热力学中将被研究的对象称为系统(system);将系统之外,与系统密切相关、影响所及的部分称为环境(surrounding)(准确地说是狭义上所指的环境),广义上的环境是指除系统之外的一切事物。

系统与环境是人为划定的,可根据讨论问题的需要来确定,两者之间并无严格的界限。系统与环境之间可以有实际的界面,也可以没有实际的界面。

按照系统与环境之间物质和能量交换情况,可将系统分为三类:

(1) 敞开系统(open system)。与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统,又称开放系统。

(2) 封闭系统(closed system)。与环境之间没有物质交换,但可以有能量交换的系统。在化学热力学中,我们主要研究封闭系统。

(3) 隔离系统(isolated system)。与环境之间既无物质交换又无能量交换的系统,又称孤立系统。应当注意,真正的隔离系统是不存在的,热力学中有时把与系统有关的部分环境与系统合并在一起视为隔离系统。

2. 相

根据系统中物质存在的形态和分布的不同,又将系统分为不同的相(phase)。相是系统中具有相同的物理性质和化学性质的均匀部分。所谓均匀是指其分散度达到分子或离子大小的数量级(分散粒子直径小于 10^{-9} m)。相与相之间有明确的物理界面,超过此相界面,一定有某些宏观性质(如密度、组成等)发生突变。

通常任何气体均能无限混合,所以系统内无论含有多少种气体都是一个相,称为气相。均匀的溶液也是一个相,称为液相。浮在水面上的冰不论是2kg还是1kg,不论是一大块还是许多小块,都是同一个相,称为固相。相的存在和物质的量的多少无关,可以连续存在,也可以不连续存在。

系统中相的总数目称为相数。根据相数不同,可将系统分为单相系统和多相系统。

3. 状态与状态函数

由一系列表征系统性质的物理量所确定下来的系统的存在形式称为系统的状态(state)。用来表征系统状态的物理量称为状态函数(state function)。系统所处的状态一旦确定,表征其状态的所有状态函数也随之确定。如果此时某一状态函数发生变化,则此系统便非彼系统,而处于另一种状态。

由于系统的状态函数是由其所处的状态唯一确定的,因而当系统从一种状态变化到另一种状态时,其状态函数的改变量只取决于系统的起始状态和最终状态,而与发生这种变化所经历的具体途径无关。这是状态函数最基本和最重要的性质。

状态函数的数学组合仍是状态函数,这是状态函数另一个重要的性质。例如,质量 m 和体积 V 均是状态函数,二者之比 $\frac{m}{V}$ 仍是状态函数,其实就是密度 ρ 。

系统的状态函数之间密切关联,相互影响,而非彼此独立。如果系统中某个状态函数发生变化,那么至少将引起另外一个甚至多个状态函数随之发生变化。例如,封闭的理想气体系统中 p 、 V 、 T 之间,一旦三者其一发生变化,必将引起其他函数发生变化。

有些状态函数(如物质的量、质量等)与系统所含物质的物质的量成正比,具有加和性,即系统状态函数总量等于各部分之和,称为系统的容量性质(intensive properties,又称广度性质)。而另一些状态函数(如温度、密度等)与物质的量无关,不具有加和性,称为系统的强度性质(extensive properties)。是否具有加和性是区分一个状态函数的容量性质和强度性质的本质依据。

4. 过程和途径

系统的状态发生变化,从始态变到终态,我们称系统经历了一个热力学过程(thermodynamical process),简称为过程(process)。实现这个过程可以采取许多种不同的具体步骤,我们就把这每一种具体步骤称为一种途径。例如,将一个物体温度从 20°C 升高到 40°C ,可以采用加热的方法,也可以采用摩擦做功的方法或者同时采用加热和做功的方法等,这里每一种实现该变化的方法都称为一种途径(path)。

虽然一个过程可以由多种不同的途径来实现,但是状态函数的改变量只取决于过程的始态和终态,与采取哪种途径来完成这个过程无关,即过程的着眼点是始态和终态,而途径则是具体方式。正如上面示例,不管采用哪一种途径,物体温度的改变量都是 20°C 。

如果系统经过某过程由状态 1 到达状态 2 之后,当系统沿该过程的逆过程又