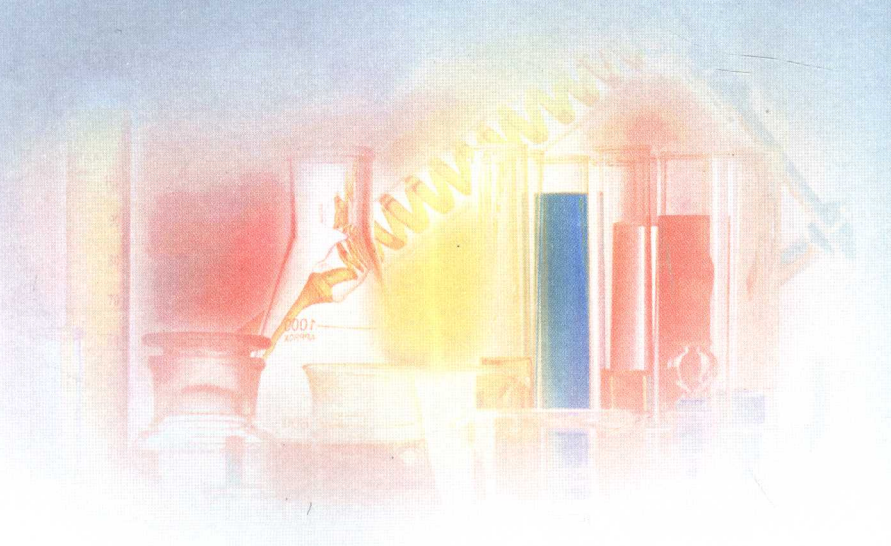


PUTONGHUAXUE

普通化学

阿娟主编



中国农业大学出版社

普通化学

阿娟 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/阿娟主编. —北京:中国农业大学出版社,2006.7
ISBN 7-81066-992-3

I. 普… II. 阿… III. 普通化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 159630 号

书 名 普通化学
作 者 阿娟 主编

策划编辑	张秀环	责任编辑	彭威鑫 丛晓红
封面设计	郑 川	责任校对	陈 莹 王晓凤
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	100094
电 话	发行部 010-62731190,2620	读者服务部	010-62732336
	编辑部 010-62732617,2618	出 版 部	010-62733440
网 址	http://www.cau.edu.cn/caup	E-mail:	caup @ public. bta. net. cn
经 销	新华书店		
印 刷	北京时代华都印刷有限公司		
版 次	2006 年 7 月第 1 版	2006 年 7 月第 1 次印刷	
规 格	787×980 16 开本	23 印张	418 千字
印 数	1~5 000		
定 价	27.00 元		

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主 编 阿 娟

副主编 敖特根

编 者 张建中 张秀芳 贺文英

宋 彪 那 顺 弥铁钢

施和平

主 审 赵永亮

内 容 提 要

本教材是高等农林院校本科生普通化学教材,内容以普通化学原理为主,由化学热力学及化学平衡(包括酸碱平衡、氧化还原、电化学等)、化学反应速率和物质结构等 3 部分构成,全书共分 11 章,包括气体及溶液、化学热力学、化学平衡、化学反应速率、酸碱反应平衡、氧化还原反应、原子结构、分子结构等,并安排一定数量的例题、习题。教材内容力求精简,由浅入深,通俗易懂,便于自学,可作为高等农林院校各有关专业的本科教材,也可作为相关专业人员的参考书。

前 言

普通化学是农林院校畜牧、兽医、农学、草业等十几个专业的基础课。本教材是按照 1995 年全国农林院校普通化学会议制定的“普通化学教学基本要求”编写的。在编写过程中,力求做到结合农林院校的特点,教材内容力求精简,由浅入深,通俗易懂,便于自学。

本教材由化学热力学及化学平衡(包括酸碱平衡、氧化还原、电化学等)、化学反应速率和物质结构等 3 部分构成。以普通化学原理为主,紧紧围绕化学热力学和物质的微观结构两条主线,注重讲述化学变化的宏观规律。元素化学主要介绍与农牧林生产密切结合的知识。酸碱平衡以质子理论统帅全章,以便与分析化学更好地适应。本教材安排一定数量的例题、习题,引导学生从多方面认识事物的本质,使学生思考、理解、掌握和应用知识,注重培养学生的能力。

本教材由阿娟主编,参加编写本书的有张建中(第 1 章)、张秀芳(第 2,3 章)、贺文英(第 4,7 章)、阿娟(第 5 章、前言)、宋彪(第 6 章)、那顺(第 8 章)、敖特根(第 9 章)、弥铁钢(第 10 章)、施和平(第 11 章)。全书由主编校审、定稿。

全书经内蒙古大学赵永亮教授审阅,并提出宝贵的意见,在此表示感谢。

本教材可作为畜牧、兽医、农学、草业、林学、食品、生工、园艺等专业的本科教材,也可作为相关专业人员的参考书。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,诚望同行和广大读者批评指正。

编 者

2005 年 11 月

目 录

1 气体和溶液	1
1.1 气体	1
1.1.1 理想气体状态方程式	1
1.1.2 分压定律	3
1.2 液体	5
1.2.1 液体的蒸气压、沸点、凝固点	5
1.2.2 水的相图	7
1.2.3 溶液	9
1.3 胶体	19
1.3.1 分散系和表面能	20
1.3.2 表面吸附现象	23
1.3.3 溶胶的基本性质	28
1.3.4 溶胶粒子的结构	32
1.3.5 溶胶的稳定性和聚沉	35
1.3.6 表面活性物质和乳状液	37
习题	40
2 化学热力学基础	43
2.1 热力学的一些基本概念	43
2.1.1 系统和环境	43
2.1.2 状态和状态函数	44
2.1.3 过程和途径	45
2.1.4 化学反应进度	45
2.1.5 热和功	46
2.1.6 热力学能(内能)	47
2.2 热力学第一定律及焓	47
2.2.1 热力学第一定律	47
2.2.2 热力学第一定律在化学中的应用	48

2.3	盖斯定律及反应热的计算	50
2.3.1	反应的摩尔热力学能[变]($\Delta_r U_m$)和摩尔焓[变]($\Delta_r H_m$)	50
2.3.2	热化学方程式	51
2.3.3	盖斯定律及其应用	53
2.3.4	标准摩尔生成焓	53
2.3.5	反应的标准摩尔焓变及其计算	55
2.4	反应的自发性及熵	57
2.4.1	自发反应及其特点	57
2.4.2	熵和熵变	58
2.5	吉布斯自由能和反应方向的判断	60
2.5.1	吉布斯自由能	60
2.5.2	自发方向的判断	61
2.5.3	标准摩尔生成吉布斯自由能[变]	61
2.5.4	温度对化学反应方向的影响	63
	习题	65
3	化学平衡	69
3.1	平衡状态与平衡常数	69
3.1.1	可逆反应与平衡状态	69
3.1.2	平衡常数	70
3.1.3	化学平衡中的有关计算	73
3.2	标准平衡常数与吉布斯自由能变	75
3.2.1	化学反应等温方程式及应用	75
3.2.2	标准平衡常数 K^\ominus 与标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$	77
3.3	多重平衡系统	79
3.4	化学平衡的移动	80
3.4.1	浓度对化学平衡的影响	80
3.4.2	压力对化学平衡的影响	81
3.4.3	温度对化学平衡的影响	84
	习题	87
4	化学反应速率	90
4.1	化学反应速率的基本概念	90
4.1.1	化学反应速率的定义及表示	90
4.1.2	反应机理	92

4.2	浓度对化学反应速率的影响	93
4.2.1	质量作用定律和速率方程	93
4.2.2	反应级数	94
4.3	温度对化学反应速率的影响	96
4.3.1	范特霍夫(Van't Hoff)规则	96
4.3.2	阿伦尼斯(Arrhenius)公式	97
4.4	反应速率理论简介	99
4.4.1	反应速率碰撞理论	99
4.4.2	过渡状态理论	100
4.5	催化剂对反应速率的影响	101
4.5.1	催化剂	101
4.5.2	均相催化和多相催化	103
4.5.3	酶催化反应	104
	习题	105
5	酸碱平衡	107
5.1	酸碱质子理论	107
5.1.1	酸碱定义	108
5.1.2	酸碱反应	109
5.2	水的解离平衡和 pH 值	110
5.3	酸碱溶液中 H^+ 浓度的计算	112
5.3.1	一元弱酸(碱)溶液	112
5.3.2	多元弱酸(碱)溶液	117
5.3.3	两性物质溶液	121
5.4	酸碱平衡的移动	122
5.4.1	酸度对弱酸(碱)各物种分布的影响	122
5.4.2	同离子效应	125
5.4.3	静电效应	127
5.5	缓冲溶液	127
5.5.1	缓冲溶液的定义和组成	127
5.5.2	缓冲作用原理及缓冲溶液 pH 值的计算	128
5.5.3	缓冲容量及缓冲范围	131
5.5.4	缓冲溶液的选择与配制	132
5.5.5	缓冲溶液的应用	134

5.6	强电解质溶液	135
	习题	137
6	沉淀溶解平衡	140
6.1	难溶电解质的溶度积	140
6.1.1	溶度积原理	140
6.1.2	溶度积与溶解度	142
6.1.3	溶度积与标准自由能变	145
6.1.4	溶度积规则	145
6.2	沉淀的生成	146
6.2.1	加入沉淀剂	147
6.2.2	控制溶液的 pH 值	148
6.3	沉淀的溶解与竞争平衡	149
6.3.1	沉淀的溶解	149
6.3.2	竞争平衡	150
6.4	分步沉淀与沉淀的转化	152
6.4.1	分步沉淀	152
6.4.2	沉淀的转化	154
	习题	155
7	氧化还原反应	158
7.1	基本概念及氧化还原反应方程的配平	158
7.1.1	氧化数	158
7.1.2	氧化、还原及氧化还原反应	159
7.1.3	歧化反应	160
7.1.4	氧化还原反应方程式的配平	160
7.2	原电池	162
7.2.1	原电池的组成	162
7.2.2	电极及电极种类	163
7.2.3	电池符号	165
7.2.4	电动势与 $\Delta_r G_m$ 的关系	165
7.3	电极电势	166
7.3.1	标准电极电势	166
7.3.2	电极电势的能斯特方程	169
7.4	电极电势的应用	173

7.4.1	判断氧化剂及还原剂的相对强弱	174
7.4.2	判断氧化还原反应的方向	175
7.4.3	判断氧化还原反应的程度	176
7.5	标准电势图及其应用	178
7.5.1	元素电势图	178
7.5.2	电势图的应用	178
*7.6	电解	180
7.6.1	分解电压和超电压	181
7.6.2	电解池中两极产物的一般规律	184
7.6.3	电解的应用	187
*7.7	金属腐蚀及其防止	188
7.7.1	金属的腐蚀	188
7.7.2	金属腐蚀的防止	190
	习题	192
8	原子结构	195
8.1	氢原子光谱和玻尔理论	195
8.1.1	氢原子光谱	195
8.1.2	玻尔理论	196
8.2	核外电子运动的特点	198
8.2.1	微观粒子的波粒二象性	198
8.2.2	实物微粒波动性的统计解释	200
8.2.3	测不准关系	200
8.3	核外电子运动状态的描述	202
8.3.1	波函数与原子轨道	202
8.3.2	4个量子数	204
8.3.3	原子轨道的角度分布图	207
8.3.4	几率密度与电子云	208
8.3.5	径向分布图	210
8.4	多电子原子的结构与周期律	212
8.4.1	多电子原子的能级	212
8.4.2	屏蔽效应和钻穿效应	213
8.4.3	能级图	215
8.4.4	原子核外电子排布的原理	217

8.4.5	原子结构与元素周期系	220
8.5	元素性质的周期性变化	223
8.5.1	原子半径	223
8.5.2	电离能	225
8.5.3	电子亲和能	228
8.5.4	电负性	228
	习题	231
9	化学键与分子结构	233
9.1	离子键理论	233
9.1.1	离子键的形成	233
9.1.2	离子键的特点	235
9.1.3	离子的特征	235
9.2	价键理论	237
9.2.1	共价键的本质和特点	238
9.2.2	共价键的类型	241
9.2.3	键参数	242
9.3	杂化轨道理论	243
9.3.1	杂化轨道理论基本要点	244
9.3.2	杂化轨道的类型	245
9.4	分子轨道理论简介	250
9.4.1	分子轨道理论基本要点	250
9.4.2	同核双原子分子的分子轨道能级图	252
9.5	分子的极性、分子间力和氢键	254
9.5.1	键的极性和分子的极性	254
9.5.2	分子间力	256
9.5.3	氢键	258
9.6	晶体结构简介	263
9.6.1	晶体的基本特征	263
9.6.2	晶体的基本类型及物性比较	264
	习题	267
10	配位化合物	269
10.1	配合物的基本概念	269
10.1.1	定义和组成	269

10.1.2	配合物的基本类型	274
10.1.3	配合物的命名	276
10.2	配合物的化学键理论	277
10.2.1	价键理论	278
10.3	配位化合物的异构现象	282
10.3.1	结构异构	282
10.3.2	空间异构	282
10.4	配位平衡	285
10.4.1	配位平衡常数	285
10.4.2	配位平衡的移动	288
10.5	配合物的应用	294
10.5.1	离子的鉴定与分离	294
10.5.2	在生物及医药方面的应用	295
10.5.3	其他应用	296
	习题	296
11	与农业生产有关的元素化学	299
11.1	非金属元素简介	299
11.1.1	氢	299
11.1.2	卤素	301
11.1.3	氧与硫	304
11.1.4	氮和磷	308
11.1.5	碳、硅和硼	311
11.2	金属元素简介	315
11.2.1	碱金属	315
11.2.2	碱土金属	317
11.2.3	铝、锡和铅	319
11.2.4	铜族和锌族元素	322
11.2.5	过渡元素	327
	附录	338
	参考文献	351

1 气体和溶液

自然界中的物质总是以一定的聚集状态存在的。通常认为物质的存在状态主要有气态、液态和固态。将处于气态的物质叫气体,处于液态的物质叫液体,处于固态的物质叫固体。本章将介绍气体和液体溶液的一般概念。

1.1 气体

在物质的存在状态中,气体状态的物质具有的显著特征是它的扩散性和可压缩性。气体在充入容器的过程中,可以均匀地充满容器的整个空间。在常温(25℃)和常压(101.325 kPa)下,气体分子间距离较远,1 L 气体中,气体分子本身所占体积很小(大约 0.5 mL),所以,气体受温度和压力影响比较显著。在研究气体的存在状态时常用气体的压力(p)、体积(V)、温度(T)、物质的量(n)等 4 个物理量,而惟有气体,可通过测定压力、温度、体积来计算其质量。

1.1.1 理想气体状态方程式

1) 理想气体状态方程式

在较高温度(不低于 273 K)、较低压力(不高于数百千帕)的情况下,气体分子间平均距离较远,分子间作用力可忽略,这时,可将气体看作是理想气体。理想气体就是分子不占有体积,分子间无作用力的气体。理想气体定律指出:理想气体的体积(V),压力(p),温度(T),物质的量(n)之间有如下关系式来确定:

$$pV=nRT \quad (1-1)$$

(1-1)式称为理想气体状态方程式,是常用的表达形式。

式中: p 表示压力,单位为 Pa(帕)或 kPa(千帕); V 表示体积,单位为 m^3 (立方米)或 dm^3 (立方分米),习惯常用 L(升); T 表示热力学温度,单位为 K(开); n 表示物质的量,单位为 mol(摩尔); R 表示理想气体常数(摩尔气体常数)。

理想气体状态方程式 $pV=nRT$ 中的 R 的单位根据具体使用时的体积和压力单位的变化而变化,使用时注意单位的一致。有关 R 的单位关系如下:

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ 或 } \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

实验测得在标准状况下(STP),1 mol 任何理想气体所占的体积为 22.4 L 或表示为 0.0224 m^3 (摩尔体积)。

严格地说,理想气体状态方程式只适用于气体分子本身不占有体积,分子间也没有作用力的理想气体。对真实气体来说,只有在高温低压条件下,分子间作用力较小,分子间平均距离较大,才能近似地看作是理想气体,方可利用理想气体状态方程式进行计算。

2) 理想气体状态方程式的应用

在实际应用中,理想气体状态方程式的变换形式很多,使用时可进行推导。

(1) 求气体的摩尔质量

[例 1-1] 某气体 0.0866 g 装在 60.0 mL 的容器中,20 °C 时测得压力为 53.3 kPa,计算此气体的摩尔质量。

$$\text{解: } n = \frac{m}{M_B}$$

$$pV = \frac{mRT}{M_B}$$

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{mRT}{pV} = \frac{0.0866 \times 8.314 \times (273.15 + 20)}{53.3 \times 0.060} \\ &= 66 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

此气体的摩尔质量为 $66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 求气体的体积

[例 1-2] 装有某气体的钢瓶的体积 $V_1 = 30.00 \text{ L}$, 温度 $T_1 = 293.15 \text{ K}$, 压力 $p_1 = 1000 \text{ kPa}$ 。计算 STP 条件下,该气体的体积。

解:STP 条件下, $T_2 = 273.15 \text{ K}$, $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$, 根据理想气体状态方程有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{p_2} = \frac{1000 \times 30.0 \times 273.15}{293.15 \times 101.325} = 275.8(\text{L})$$

该气体在 STP 条件下, 体积为 275.8 L。

1.1.2 分压定律

理想气体状态方程式不仅适用于单一气体系统, 也适用于混合气体系统。当几种不同的气体在同一容器中混合时, 如果它们彼此之间不发生化学反应, 分子间的相互作用力和分子所占有的体积可忽略的话, 它们就可用理想气体状态方程来计算。混合气体中每一组份气体都能均匀地充满整个容器, 并对器壁产生压力。所以混合气中某一组份气体, 产生的压力称为该组份气体 i 的分压 (p_i), 混合气体的压力称为总压 (p)。若 n 为混合气体的总的物质的量, 则理想气体定律也适用于混合理想气体。可用下式表示:

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

若混合理想气体中有 A, B, C 3 种组份气体, 它们分别对系统的总压力做出贡献。各组分气体所贡献的 p_A, p_B, p_C 就是各组分气体的分压, 可由气体定律求出:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, p_B = \frac{n_B RT}{V}, p_C = \frac{n_C RT}{V} \quad (1-2)$$

式中: n_A, n_B, n_C 分别为 3 种组份气体 A, B, C 的物质的量。

可见, 混合理想气体中某种气体 i 的分压就是其与混合气体具有相同温度、相同体积时, 该气体单独存在时所具有的压力。混合气体总的物质的量 (n) 等于混合气体中各组分气体的物质的量的代数和。即有:

$$n = n_A + n_B + n_C \quad (1-3)$$

进一步可知:

$$p = \frac{nRT}{V} = (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V}$$

$$\text{所以} \quad p = p_A + p_B + p_C \quad (1-4)$$

$$\text{或} \quad p = \sum_i p_i \quad (1-5)$$

上述(1-4)式或(1-5)式就是道尔顿(Dalton)分压定律的数学表达式。这个定律是道尔顿(Dalton)从实验中得出来的结论, 文字叙述为: 混合气体的总压力等于混合气体中各组分气体分压的代数和。

分压定律和理想气体状态方程式一样适用于理想混合气体,若在高温低压条件下亦可用来处理实际气体。

由理想气体状态方程式可导出 p_i 和 p 的关系:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad \text{或} \quad p_i = p \frac{n_i}{n} \quad (1-6)$$

式中: $n_i/n = x_i$ 称为 i 组分气体的物质的量分数(摩尔分数)。

所以(1-6)式可写作:

$$p_i = px_i \quad (1-7)$$

(1-7)式说明了道尔顿(Dalton)分压定律中分压与总压的关系。

[例 1-3] 在常温(298.15 K)常压(101.3 kPa)下,收集某混合气体 1 份,经测定其中 N_2, O_2, Ar 的物质的量分数各为 0.78, 0.21, 0.01, 计算该混合气体中各组分气体的分压。

解:由理想气体状态方程式有

$$p(N_2) = \frac{n(N_2)RT}{V} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{则} \quad \frac{p(N_2)}{p} = \frac{n(N_2)}{n} = 0.78$$

$$p(N_2) = 0.78 \times p = 0.78 \times 101.325 = 79 \text{ (kPa)}$$

$$\text{同理: } p(O_2) = 0.21 \times p = 0.21 \times 101.325 = 21 \text{ (kPa)}$$

$$p(Ar) = 0.01 \times p = 0.01 \times 101.325 = 1.0 \text{ (kPa)}$$

[例 1-4] 在一次化学实验中,某反应释放出来的氢气在 25 °C 水面上收集,此时气体的总压力为 101.3 kPa, 体积为 0.355 L, 已知 25 °C 时水的饱和蒸气压为 3.2 kPa。计算:

(1)氢气的分压;

(2)氢气的物质的量。

解:(1)收集到的氢气为水蒸气和氢气的混合气体。根据道尔顿(Dalton)分压定律

$$p = p(H_2) + p(H_2O)$$

$$p(H_2) = p - p(H_2O) = 101.3 - 3.2 = 98.1 \text{ (kPa)}$$

(2)根据气体定律

$$p(H_2) = \frac{n(H_2)RT}{V}$$