



“十二五”江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

# 大学化学上册

主 编 李心爱 宣 婕



“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号：2013-2-051

# 大学化学上册

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 李心爱 宣 婕

副主编 杨 娟 王春玲 康 希

主 审 魏元训



南京大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

大学化学(全2册) / 李心爱,宣婕主编. — 南京:南京大学出版社,2014.5

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13221-6

I. ①大… II. ①李… ②宣… III. ①化学—高等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 100495 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号

邮编 210093

出版人 金鑫荣

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材

书 名 大学化学(上册)

总 主 编 姚天扬 孙尔康

主 编 李心爱 宣 婕

责任编辑 揭维光 吴 汀

编辑热线 025-83686531

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 南京京新印刷厂

开 本 787×960 1/16 印张 15.5 字数 339 千

版 次 2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13221-6

总 定 价 65.00 元(上、下册)

网 址:<http://www.njupco.com>

官方微博:<http://weibo.com/njupco>

官方微信号:njupress

销售咨询热线:(025)83594756

---

\* 版权所有,侵权必究

\* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购  
图书销售部门联系调换

## 编委会

总主编 姚天扬(南京大学)

孙尔康(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

王 杰(南京大学)

左晓兵(常熟理工学院)

石玉军(南通大学)

许兴友(淮阴工学院)

邵 荣(盐城工学院)

周诗彪(湖南文理学院)

郎建平(苏州大学)

钟 秦(南京理工大学)

赵宜江(淮阴师范学院)

赵 鑫(苏州科技学院)

姚 成(南京工业大学)

姚开安(南京大学金陵学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

唐亚文(南京师范大学)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马宏佳

王济奎

王龙胜

王南平

许 伟

朱平华

华万森

华 平

李 琳

李心爱

李巧云

李荣清

李玉明

沈玉堂

吴 勇

汪学英

陈国松

陈景文

陆 云

张莉莉

张 进

张贤珍

罗士治

周益明

赵朴素

赵登山

宣 婕

夏昊云

陶建清

缪震元

# 序

教材建设是高等学校教学改革的重要内容,也是衡量教学质量提高的关键指标。高校化学化工基础理论课教材在近几年教学改革中取得了丰硕成果,编写了不少有特色的教材或讲义,但就其内容而言基本上大同小异,在编写形式和介绍方法以及内容的取舍等方面不尽相同,充分体现了各校化学基础理论课的改革特色,但大多数限于本校自己使用,面不广、量不大。由于各校化学基础课教师相互交流、相互讨论、相互学习、相互取长补短的机会少,各校教材建设的特色得不到有效推广,不能实施优质资源共享;又由于近几年教学经验丰富的老师纷纷退休,年轻教师走上教学第一线,特别是江苏高校广大教师迫切希望联合编写有特色的化学化工理论课教材,同时希望在编写教材的过程中,实现教师之间相互教学探讨,既能实现优质资源共享,又能加快对年轻教师的培养。

为此,由南京大学化学化工学院姚天扬、孙尔康两位教授牵头,以地方院校为主,自愿参加为原则,组织了南京大学、南京理工大学、苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、南京邮电大学、南通大学、苏州科技学院、南京晓庄师院、淮阴师范学院、盐城工学院、盐城师范学院、常熟理工学院、淮海工学院、淮阴工学院、江苏第二师范学院、南京大学金陵学院、南理工泰州科技学院等 18 所江苏省高等院校,同时吸收了解放军第二军医大学、湖北工业大学、华东交通大学、湖南文理学院、衡阳师范学院、九江学院等 6 所省外院校,共计 24 所高等学校的化学专业、应用化学专业、化工专业基础理论课一线主讲教师,共同联合编写“高等院校化学化工教学改革规划教材”一套,该系列教材包括《无机化学(上、下册)》、《无机化学简明教程》、《有机化学(上、下册)》、《有机化学简明教程》、《分析化学》、《物理化学(上、下册)》、《物理化学简明教程》、《化工原理(上、下册)》、《化工原理简明教程》、《仪器分析》、《无机及分析化学》、《大学化学(上、下册)》、

《普通化学》、《高分子导论》、《化学与社会》、《化学教学论》、《生物化学简明教程》、《化工导论》等 18 部。

该系列教材适合于不同层次院校的化学基础理论课教学任务需求,同时适应不同教学体系改革的需求。

该系列教材体现如下几个特点:

1. 系统介绍各门基础理论课的知识点,突出重点,突出应用,删除陈旧内容,增加学科前沿内容。
2. 该系列教材将基础理论、学科前沿、学科应用有机融合,体现教材的时代性、先进性、应用性和前瞻性。
3. 教材中充分吸取各校改革特色,实现教材优质资源共享。
4. 每门教材都引入近几年相关的文献资料,特别是有关应用方面的文献资料,便于学有余力的学生自主学习。

该系列教材的编写得到了江苏省教育厅高教处、江苏省高等教育学会、相关高校化学化工系以及南京大学出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢!

该系列教材已被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

该系列教材是由高校联合编写的分层次、多元化的化学基础理论课教材,是我们工作的一项尝试。尽管经过多次讨论,在编写形式、编写大纲、内容的取舍等方面提出了统一的要求,但参编教师众多,水平不一,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家提出批评和指正,以便我们今后修改和订正。

编委会  
2014年5月于南京

# 前 言

“大学化学”课程是化学、环境、生物、医学等专业本科生的一门必修基础课程,主要向学生介绍大学化学的基本知识和基础理论。该课程自2007年在南京大学金陵学院开设至今已有7年,是在多年教学实践的基础上编写的。本书主要具有如下几个特点:

## 1. 知识结构重组

将定量化学分析和无机化学内容重组,并引入少量物理化学的内容,以提高学生对相关化学知识的认识。这样可以精简学时,减少内容的重复。

## 2. 重视应用性

删减了相关化学知识体系中陈旧的、应用面不广的一些内容,同时避免繁杂的公式推导和数学计算,将主要精力放在阐明基础知识及其应用上,力求做到概念清晰、重点突出、应用为本。

## 3. 引导学生自主学习

(1) 穿插了一定量的例题,引导学生认识事物的本质,既便于学生理解,又减少了正文的篇幅。

(2) 每章的“思考题”和“习题”是指导学生复习和延伸学习的,指明了全章的基本要求和重点,有些还需要学生查阅资料才能回答。书末还附有部分习题答案,以供学生自检参考。

## 4. 突出内容的时代性和先进性

每章之后以“扩展知识”的形式介绍化学前沿领域以及最新的研究成果,密切联系生产生活实际。“课外参考读物”均摘自易于获得的期刊或参考书,以供学生课外阅读、扩大知识面之用,激发学习兴趣。

总之,本书着力于既保持基础理论和基本知识的系统性和完整性,又注重理论和实际紧密结合,突出应用性,可为各类院校相关专业使用和提供参考。

在编写过程中,本书参考了国内外多所高校编写的教材(列于“参考书目”中),努力学习

他们的宝贵经验,在此向相关作者表示衷心的感谢。

参加本书编写工作的有:宣婕(第一、二、十七章)、李心爱(绪论、第三、四、五、九、十五、附录)、王春玲(第六、七、八章)、杨娟(第十、十一、十二、十三、十四章)、康希(第十六章),最后由李心爱统稿、定稿。附录数据主要参考《兰氏化学手册》(英文版第十六版)。编写过程中,江苏中谱检测有限公司的徐锦忠博士在理论联系实际方面提出了许多有益的意见和建议。南京大学的魏元训教授在百忙之中审阅了本书稿,对本书提出了许多宝贵的建议,并提供了一些参考资料,自始至终给予了编者极大的支持和帮助。本书的编写还得到了南京大学方惠群教授、孙尔康教授、姚天扬教授的大力支持,在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏、不妥甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编 者  
2014年5月



# 目 录

绪论	1
第 1 章 气体	8
§ 1.1 低压气体的几个经验定律	8
1.1.1 波义耳定律	8
1.1.2 查理-盖·吕萨克定律	8
1.1.3 阿伏伽德罗定律	9
§ 1.2 理想气体状态方程	9
§ 1.3 理想气体混合物的分压定律和分体积定律	11
1.3.1 道尔顿分压定律	11
1.3.2 阿马格分体积定律	11
§ 1.4 实际气体和范德华方程	13
扩展知识:超临界流体	14
课外参考读物	15
思考题	16
习题	17
第 2 章 化学反应的基本原理	18
§ 2.1 化学反应方向和限度	18
2.1.1 几个基本概念	18
2.1.2 化学反应的热效应和焓	19
2.1.3 盖斯定律	23
2.1.4 化学反应焓变的计算	24
2.1.5 化学反应自发进行的方向和限度	27
§ 2.2 化学平衡	31
2.2.1 化学平衡定律和经验平衡常数	31

2.2.2	化学反应等温式和标准平衡常数	34
2.2.3	影响化学平衡的因素——平衡移动原理	40
§ 2.3	化学反应速率	44
2.3.1	化学反应速率的定义	44
2.3.2	影响化学反应速率的因素	46
	扩展知识:耦合反应	52
	课外参考读物	53
	思考题	54
	习题	55
<b>第3章</b>	<b>酸碱平衡</b>	<b>58</b>
§ 3.1	酸碱质子理论	58
3.1.1	质子论酸碱的定义	58
3.1.2	质子论的酸碱反应	59
3.1.3	质子酸碱的强弱	61
3.1.4	共轭酸碱对 $K_a$ 和 $K_b$ 的关系	62
§ 3.2	水溶液中酸碱平衡计算的一般原则	63
3.2.1	物料平衡式	63
3.2.2	电荷平衡式	63
3.2.3	质子平衡式	64
§ 3.3	酸度对弱酸(碱)各物种分布的影响	65
3.3.1	一元弱酸溶液中各物种的分布	65
3.3.2	多元弱酸溶液中各物种的分布	66
§ 3.4	酸碱溶液 $H^+$ 浓度的计算	67
3.4.1	强酸(碱)	68
3.4.2	一元弱酸(碱)	68
3.4.3	多元弱酸(碱)溶液	69
3.4.4	两性物质溶液	70
3.4.5	弱酸及其共轭碱溶液( $HA + A^-$ )	72
3.4.6	不同溶液 $H^+$ 浓度计算总结	73
§ 3.5	缓冲溶液	74
3.5.1	缓冲溶液和缓冲作用	74
3.5.2	缓冲容量和缓冲范围	74

3.5.3 缓冲溶液的选择和配制	75
§ 3.6 路易斯电子理论和软硬酸碱理论简介	76
3.6.1 路易斯电子理论	76
3.6.2 软硬酸碱理论	77
扩展知识:人体血液中的缓冲体系	79
课外参考读物	79
思考题	81
习题	81
<b>第4章 沉淀-溶解平衡</b>	<b>84</b>
§ 4.1 沉淀-溶解平衡和溶度积常数	84
4.1.1 沉淀-溶解平衡	84
4.1.2 溶度积和溶解度	85
§ 4.2 影响沉淀平衡的因素	86
4.2.1 同离子效应	86
4.2.2 盐效应	86
4.2.3 酸效应	87
4.2.4 配位效应	87
§ 4.3 沉淀的生成和溶解	88
4.3.1 溶度积原理	88
4.3.2 沉淀的生成与溶解	88
§ 4.4 分步沉淀和沉淀的转化	91
4.4.1 分步沉淀	91
4.4.2 沉淀的转化	92
§ 4.5 沉淀分离法	93
4.5.1 无机沉淀剂分离法	93
4.5.2 有机沉淀剂分离法	96
4.5.3 微量组分的共沉淀分离和富集	97
4.5.4 提高沉淀分离选择性的方法	98
扩展知识:人体钙化学	99
课外参考读物	99
思考题	100
习题	101

<b>第5章 氧化还原反应</b> .....	102
§ 5.1 氧化还原的基本概念 .....	102
5.1.1 氧化和还原 .....	102
5.1.2 氧化数 .....	102
§ 5.2 氧化还原反应方程式的配平 .....	103
5.2.1 氧化数法 .....	103
5.2.1 离子-电子法.....	104
§ 5.3 原电池和电极电势 .....	104
5.3.1 原电池 .....	104
5.3.2 电极电势与标准电极电势 .....	105
5.3.3 电动势和标准平衡常数的关系 .....	108
5.3.4 能斯特方程 .....	109
§ 5.4 电极电势的应用 .....	111
5.4.1 判断氧化剂和还原剂的强弱 .....	111
5.4.2 判断氧化还原反应进行的方向 .....	111
5.4.3 判断氧化还原反应进行的程度 .....	112
5.4.4 元素标准电极电势图 .....	112
扩展知识:消毒剂与氧化还原 .....	114
课外参考读物.....	115
思考题.....	116
习题.....	116
<b>第6章 原子结构</b> .....	120
§ 6.1 微观粒子的波粒二象性 .....	120
6.1.1 氢原子光谱和玻尔理论 .....	120
6.1.2 微观粒子的波粒二象性和不确定原理 .....	122
§ 6.2 波函数和薛定谔方程 .....	123
6.2.1 电子云 .....	123
6.2.2 波函数和薛定谔方程 .....	124
§ 6.3 单电子原子(或离子)核外电子的可能状态 .....	124
6.3.1 四个量子数 .....	125
6.3.2 原子轨道和电子云的分布图——空间图像 .....	127

§ 6.4 多电子原子核外电子的运动状态 .....	130
6.4.1 屏蔽效应和钻穿效应 .....	130
6.4.2 多电子原子轨道的能级图 .....	131
6.4.3 核外电子排布的一般原则 .....	132
§ 6.5 原子结构和元素周期律 .....	133
6.5.1 核外电子排布和元素周期表的关系 .....	134
6.5.2 原子结构与元素的基本性质 .....	135
扩展知识:118号元素 .....	139
课外参考读物 .....	139
思考题 .....	140
习题 .....	140
<b>第7章 分子结构</b> .....	<b>142</b>
§ 7.1 离子键 .....	142
7.1.1 离子键理论的基本要点和基本特征 .....	142
7.1.2 离子键的强弱——晶格能 .....	143
7.1.3 决定离子化合物性质的因素 .....	144
§ 7.2 价键理论 .....	145
7.2.1 共价键的形成和本质 .....	145
7.2.2 现代价键理论的基本要点 .....	146
7.2.3 共价键的特性 .....	146
7.2.4 共价键的类型 .....	147
§ 7.3 轨道杂化理论 .....	148
7.3.1 轨道杂化理论的基本要点 .....	148
7.3.2 杂化类型 .....	149
§ 7.4 价层电子对互斥理论 .....	151
§ 7.5 分子轨道理论简介 .....	155
7.5.1 分子轨道理论的基本要点 .....	155
7.5.2 同核双原子分子能级图 .....	156
§ 7.6 金属键 .....	158
7.6.1 金属键的改性共价键理论 .....	158
7.6.2 金属键的能带理论 .....	158
§ 7.7 分子的极性和分子间作用力 .....	159

7.7.1 键的极性和分子的极性 .....	159
7.7.2 分子间作用力 .....	160
§ 7.8 极化力与变形性 .....	162
7.8.1 离子的极化力 .....	163
7.8.2 离子的变形性 .....	163
扩展知识:分子间作用力与范德华力 .....	164
课外参考读物 .....	164
思考题 .....	165
习题 .....	165
<b>第 8 章 晶体结构</b> .....	<b>167</b>
§ 8.1 晶体的宏观特征 .....	167
§ 8.2 晶体的微观点阵结构 .....	167
§ 8.3 晶体的类型 .....	170
8.3.1 金属晶体 .....	170
8.3.2 离子晶体 .....	170
8.3.3 分子晶体和原子晶体 .....	171
8.3.4 混合键型晶体 .....	171
§ 8.4 晶体的缺陷 .....	171
§ 8.5 晶体的 X 射线衍射 .....	172
扩展知识:准晶体 .....	174
课外参考读物 .....	174
思考题 .....	175
习题 .....	175
<b>第 9 章 配位化合物</b> .....	<b>177</b>
§ 9.1 配合物的基本概念 .....	177
9.1.1 配合物的定义和组成 .....	177
9.1.2 配合物的命名 .....	180
9.1.3 配合物的异构现象 .....	180
9.1.4 几类特殊配合物 .....	181
§ 9.2 配合物的化学键理论 .....	183
9.2.1 价键理论 .....	183

9.2.2 晶体场理论 .....	186
§ 9.3 配合物的解离及平衡常数 .....	193
9.3.1 稳定常数 .....	193
9.3.2 配合物的解离 .....	194
扩展知识:生命体中的配合物 .....	194
课外参考读物 .....	196
思考题 .....	197
习题 .....	198
部分习题参考答案 .....	200
附 录 .....	204
附录 1 一些难溶化合物的溶度积(298.15 K) .....	204
附录 2 弱电解质的解离常数(298.15 K, $I=0$ ) .....	206
附录 3 电极电势表(298.15 K) .....	210
附录 4 一些金属配合物的稳定常数(293~303 K, $I \approx 0$ ) .....	221
附录 5 金属离子 M 与 EDTA 形成配合物的稳定常数的对数 $\lg K_{MY}$ .....	222
附录 6 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值 .....	222
附录 7 试样的分解 .....	223
附录 8 某些氢氧化物沉淀和溶解时所需的 pH .....	227
附录 9 一些物质的热力学数据表(298.15 K, 100 kPa) .....	228
附录 10 国际单位制(SI) .....	231
附录 11 国际单位制(SI)的词头 .....	232

# 绪 论

化学是研究物质的组成、结构、性质和反应的科学,是与材料科学、生命科学、信息科学、环境科学、能源科学、地球科学、空间科学和核科学等密切交叉和相互渗透的中心科学,是发现和创造新物质的主要手段。化学由何发展而来?有哪些分类?对人类有哪些贡献?发展前景在哪里?如何才能学好化学?

## 1. 化学的发展史

化学史大致可以划分为三个时期,即古代化学时期、近代化学时期和现代化学时期。

(1) 从化学的萌芽到 17 世纪中期,是古代化学时期。这个时期的特点是以实用为主,中心是四大文明古国的中国和埃及,代表性的成就是陶瓷、玻璃、造纸、火药、医药、酿造和金属冶炼等活动。

人类在化学发展的道路上迈出的第一步就是认识火、看管火和使用火,火为实现一系列化学变化提供了条件,因此可以说它是“启明之火”。恩格斯对此曾给予了很高的评价:“就世界性的解放作用而言,摩擦生火还是超过蒸汽机。”人类继燃起“启明之火”后,开始进行了烧制陶器、染色、冶炼金属等活动。

到了秦汉时期,中国宫廷中开始盛行追求炼制长生不老药的“炼丹术”,在炼制的过程中使用了燃烧、煅烧、蒸馏、加热、升华、熔融等化学操作;认识和制取了一些单质和化合物,如用于炼丹的水银、砒霜、雄黄、雌黄、丹砂、明矾等;掌握了一些难溶物如黄金的溶解方法。无独有偶,与中国的炼丹术相似,在西方(阿拉伯、欧洲)出现了着眼于点石成金的“炼金术”。大约在公元 7~9 世纪,中国炼丹术传到了阿拉伯,从而促进了西方炼金术的发展。根据一些科学史学家的研究,英语的炼金术“Alchemy”一词源自阿拉伯语“Al-kimiya”,“Al”是阿拉伯语中的冠词,而“kimiya”的读音很接近汉语的“金”或“金液”,因此,可以把“Al-kimiya”看作“金液学”。后来,炼金术由阿拉伯传到欧洲,其进一步转化为“Alchemy”,进而衍生出 chimie(法语“化学”)、chemie(德语“化学”)和 chemistry(英语“化学”)。有意思的是,chemistry 很形象地说明了化学的本质,“Chem is try”(化学就是尝试、试验)。

到了 16 世纪,欧洲工业的发展推动了医药化学的发展。中国的炼金术也逐渐被本草学所代替。明代李时珍撰写了“东方医学巨典”——《本草纲目》,全书载药 1892 种,无机药物达 266 种。其中的化学知识水平较前有了很大提高,尤其是对无机药物的分类和一些较为复杂的人造无机药物的合成。

造纸术和黑火药分别作为我国古代的四大发明之一也在这个时期出现。民间流传的



“一硝二磺三木炭”就是黑火药的简易配方。

(2) 从 17 世纪中期到 19 世纪末期,化学进入近代化学时期。这个时期的主要特点是:化学成为一门独立的科学,并建立无机化学、有机化学、分析化学、物理化学四大分支,兴起了化学工业。欧洲资产阶级革命的兴起,使其成为世界化学的中心。此时,在欧洲成立了各种化学学术团体以及科学院。他们建立实验室,发明创造各种实验仪器,并根据实验结果提出假说,创立理论,从而使包括化学在内的整个自然科学的发展发生了变革和飞跃。

在这个时期化学界经历的事情很多,其中发生了五次重大突破,使得化学大厦能牢固地确立起来。

第一次:1661年,波义耳(Boyle R)在其著作《怀疑派化学家》(*The Sceptical Chymist*)中否定了亚里士多德的“土、火、水、气”四元素说和当时医药化学家的“盐、汞、硫”三元素说,并给元素提出了科学的定义:“元素是确定的、实在的、可察觉到的实物,它们应该是用一般化学方法不能再分为更简单的某些实物。”尽管从现代化学的观点看,这里的元素实际是单质,但化学从此开始了正确的发展方向。恩格斯高度评价:“波义耳把化学确立为科学。”

第二次:1777年拉瓦锡(Lavoisier A L)提出了燃烧氧化理论,他指出,燃烧不是所假设的火的要素(燃素)释放的结果,而是燃烧物质与氧化合的结果。这个理论否定了长达 100 年之久的燃素学说,把被燃素学说颠倒了化学理论正立过来,建立了科学的化学燃烧理论,促进了化学的迅速发展。

第三次:19 世纪上半叶原子-分子论的建立。1803年,道尔顿(Dalton J)在质量守恒定律、定组成定律、倍比定律等基础上提出了原子论;此后,阿伏伽德罗(Avogadro A)提出了分子论假说,指出分子由原子构成,进一步充实了分子-原子学说,为物质结构的研究奠定了基础。

第四次:1824年德国有机化学家维勒(Wöhler F)首次用无机物人工合成了有机物——尿素。而当时生命力论者人为地在无机化合物和有机化合物之间划分了一条不可逾越的鸿沟,尿素的合成解放了人们的思想,为有机合成开辟了广阔的道路。

第五次:19 世纪下半叶,俄国化学家门捷列夫(Mendeleev D I)在总结前人研究成果的基础上发现了元素周期律。周期律的建立,使化学科学真正完成了自零散向系统的演变。从此,化学科学的理论不仅能指导化学实验和社会实践,还可以预测化学的未来。在研究物质的结构和性质时,常常离不开周期律。

这一时期,大量有机化合物的发现和合成、化学结构理论以及借助于物理学成就而建立起来的物理化学理论等,推动了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学四大基础学科的相继建成。随着社会的发展,大规模的制酸、制碱、合成氨、一些有机合成工业接踵出现。分析化学中的重量分析、滴定分析和部分定性分析就是在这个时期发展起来的。

(3) 20 世纪至今,是现代化学阶段。特点是从宏观发展到微观,从描述发展到推理,从定性发展到定量,从静态发展到动态。美国作为世界头号科技大国,也是世界化学研究的