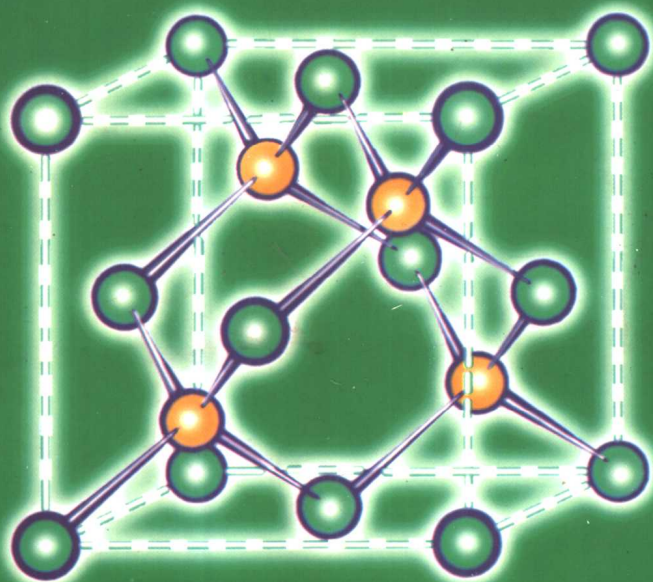




面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

普通化学

赵士铎 主编



中国农业大学出版社

面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

普通化学

赵士铎 主 编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/赵士铎主编. —北京:中国农业大学出版社,1999.7
ISBN 7-81066-104-3

I. 普… II. 赵… III. 普通化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 28054 号

出版 中国农业大学出版社
发行 新华书店
经销 新华书店
印刷 山东省莱芜市圣龙印务书刊有限公司
版次 1999年7月第1版
印次 2002年6月第5次印刷
开本 18 17印张 265千字 彩插1
规格 787×980
印数 26 501~32 500
定价: 22.00元

主 编 赵士铎(中国农业大学)
副主编 董元彦(华中农业大学)
杨桂梧(内蒙古农业大学)
编 者 张荣华(北京林业大学)
贾之慎(浙江大学)
主 审 姚光庆(北京大学)
赵义芳(中国农业大学)
责任编辑 丛晓红
封面设计 郑 川

前 言

本书是教育部《面向 21 世纪高等农林院校本科生化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践》研究课题成果之一,编写过程中得到中国农业科教基金会和北京市教委的大力资助。本书适用于高等农、林、水院校各专业本科生使用。

化学科学是现代生物科学的基础,化学系列课程,是农林院校本科生必修的重要基础课。为培养新世纪的合格生物、农、林科技工作者,编者多年来对农林院校《普通化学》课程改革做了大量尝试性的研究和实践,本书正是在此基础上编写而成的。编者力图在以下几个方面有所突破:

1. 精简化学理论内容,力图做到够用即可;淡化概念,尽量避免公式的冗长推导和解释,有些内容仅做科普性的叙述;强调理论的应用。

2. 加强与农林科学有重要关系的元素化学内容,其中部分内容分散于各有关理论章节,力图做到以理论教学带动元素化学教学。实践证明,这种新的处理方法,既避免了理论部分教学的空洞和元素化学教学的枯燥,又可将理论与实践有机地结合起来,无论对学生知识的掌握,还是对学生应用理论分析问题、解决问题能力的培养均大为有益。

3. 注意化学科学发展的新动向,力图用新的观点对理论、概念进行叙述和定义。本书积极贯彻《量和单位国家标准》(1993),以保证概念的科学性。全国量和单位标准化技术委员会副主任委员刘天和教授对本书的编写给予了大量指导,并亲自对有关章节进行了修改,在此对刘天和教授表示诚挚的感谢。

4. 学生课后作业,是教学中的一个极其重要的环节。本书正文简约,将部分重要内容放于习题中,引导学生经思考而掌握之,着意调动学生学习的积极性,利于对学生能力的培养,也给使用此书的教师充分发挥的余地,便于教学的组织。

参加本书编写的有：华中农业大学董元彦(第三、十章)、内蒙古农业大学杨桂梧(第五、六、十一章)、浙江大学贾之慎(第四、八章)、北京林业大学张荣华(第七、九章)、中国农业大学赵士铎(第一、二章)。全书由主编、副主编修改统稿完成。北京大学姚光庆教授曾给本书提出过许多重要意见，中国农业大学出版社和编辑丛晓红同志对本书的出版付出了极大的精力和艰辛，在此特致谢意。

像小儿“呀呀”学语，至长大回首，定觉幼稚可笑。本书的编写，是编者对普通化学课程改革的初步尝试，万望同行专家和使用此书的同学不吝赐教，以待改进。

编者

1999年4月20日

目 录

绪论	(1)
1 化学热力学基础	(5)
1.1 热力学基础知识	(6)
1.2 化学反应的热力学能和焓	(10)
1.3 热化学定律	(12)
1.4 化学反应的自发性	(17)
1.5 吉布斯自由能	(20)
1.6 吉布斯-亥姆霍兹公式的应用	(24)
1.7 化学反应等温方程式	(27)
2 化学平衡原理	(31)
2.1 标准平衡常数	(32)
2.2 多重平衡系统	(36)
2.3 化学平衡的移动	(37)
3 化学反应速率	(43)
3.1 化学反应速率的概念	(44)
3.2 浓度对化学反应速率的影响	(46)
3.3 温度对化学反应速率的影响	(48)
3.4 反应速率理论简介	(49)
3.5 催化作用	(52)
4 原子结构	(57)
4.1 微观粒子的运动特性	(58)
4.2 波函数和单电子原子的结构	(61)
4.3 多电子原子的结构	(69)
4.4 原子结构与元素周期律	(75)
5 化学键与分子结构	(85)
5.1 离子键	(86)
5.2 共价键的价键理论	(89)

5.3	分子的极性、分子间力和氢键·····	(97)
5.4	物性与结构简介·····	(105)
6	溶液和胶体 ·····	(114)
6.1	溶液的组成标度·····	(116)
6.2	稀溶液的依数性·····	(119)
6.3	胶体溶液·····	(125)
6.4	表面活性剂和乳浊液·····	(131)
7	酸碱反应 ·····	(134)
7.1	酸碱质子理论·····	(135)
7.2	水溶液中的重要酸碱反应·····	(137)
7.3	酸碱平衡的移动·····	(143)
7.4	酸碱缓冲溶液·····	(150)
7.5	强电解质溶液简介·····	(154)
8	沉淀-溶解反应 ·····	(157)
8.1	难溶电解质的溶度积·····	(158)
8.2	影响沉淀生成和溶解的因素·····	(161)
8.3	分步沉淀与沉淀转化·····	(167)
8.4	沉淀反应在分析化学中的应用·····	(169)
9	氧化还原反应 ·····	(173)
9.1	基本概念·····	(174)
9.2	原电池、电极·····	(176)
9.3	原电池电动势和电极电势·····	(178)
9.4	氧化还原反应的自发方向·····	(179)
9.5	氧化还原反应的标准平衡常数·····	(185)
9.6	元素标准电极电势图和电极电势的间接计算·····	(187)
9.7	常见重要氧化还原反应·····	(189)
10	配位化合物 ·····	(205)
10.1	配位化合物的基本概念·····	(206)
10.2	配位化合物结构的价键理论·····	(211)
10.3	配位平衡·····	(215)
10.4	重要的配位化合物及其应用·····	(221)

II 化学与食品、化学与环境	(225)
11.1 化学与食品	(226)
11.2 化学与环境保护	(231)
附录	(241)
I-1 SI 单位制的词头	(241)
I-2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(241)
II 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus	(242)
III 弱酸、弱碱的离解常数 K^\ominus	(247)
IV 常见难溶电解质的溶度积 K_{sp}^\ominus (298 K)	(247)
V-1 酸性溶液中的标准电极电势 φ^\ominus (298 K)	(248)
V-2 碱性溶液中的标准电极电势 φ^\ominus (298 K)	(250)
VI 常见配离子的稳定常数 $K_{稳}$	(252)
VII 原子半径 r	(253)
VIII 元素的第一电离能 I_1	(254)
IX 主族元素的第一电子亲和能 E_{ea_1}	(255)
X 元素的电负性 X	(256)
XI 常见阳离子的鉴定方法	(257)
XII 常见阴离子的鉴定方法	(260)
参考文献	(262)

绪 论

化学科学是一门基础科学,是在原子水平上研究物质的组成、结构与性能以及转化规律的学科。化学与人类的文明进步息息相关。人类驾驭化学反应,获得了所需要的能量,还极大地丰富了绚丽多彩的物质世界:从与日常生活密切相关的各种金属材料、性能各异的各种高分子材料、药品、玻璃、水泥等,到现代农业须臾不可缺少的各种化学肥料、高效低毒的杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂,以至火箭高能燃料、超高速计算机芯片材料等等,无一不主要依赖于化学工作者的创造性劳动,据统计,已知化合物的数目已由 1950 年的 200 余万种猛增至如今的 1 000 余万种。

化学科学既关系到国计民生,还与人类科学技术的进步密切相关。由于化学首先把物质结构揭示到分子、原子的水平,化学反应又普遍发生于包括生物体在内的大自然中,所以,化学科学不但对物理学、天体物理学、地质学、冶金学等学科产生过重大影响,与生物科学联手,更对揭示生命的奥秘有着任何其他学科也无法替代的重要作用。现代生物学是分子水平的生物学,像光合作用的物质基础和机理、血红蛋白的输氧机理、神经对信号的快速传递等问题,都是靠化学家与生物学家共同努力才得以圆满解决;蛋白质和 DNA、RNA 结构的测定更是依赖于化学家的聪明才智,化学家利用化学热力学原理测定蛋白质的二级结构,成功率可达 90%。我国化学家于 1965 年在世界首次人工合成蛋白质牛胰岛素成功,取得了令世人瞩目的成绩。难怪诺贝尔奖金获得者、美国医学教授 A Kornberg 宣称,要“把生命理解成化学”。因此,化学原理和知识是现代生物学工作者、农林科技工作者必备的知识结构的重要组成部分。

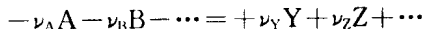
“普通化学”课程,主要介绍化学科学的基本理论和知识,是化学科学的导论。学习化学科学,要正确处理好理论和实际的关系。自然科学中,所谓理论,实际上是人类对自然界的某一侧面的抽象的描述,科学理论的发展,实际是人类对自然本质认识的逐渐接近。所以,从一定意义上讲,一切科学理论都只是一种模型,是不全面的、近似的,有些已被或将被新的实验事实

证明是错误的,正因为如此,科学才一步步地得以发展与完善。人类对原子结构认识的历史就是一个人类认识不断完善、对事物本质逐步接近的生动的过程。因此,要注意科学理论的适用局限性。如化学热力学仅适用于对含有大量分子的系统的研究,牛顿力学仅适用于对宏观物体运动状态的描述,元素电离能和电极电势都可定量说明元素原子的氧化还原能力,但适用条件又大不相同等等;“实践是检验真理的唯一标准”,化学反应是物质复杂的高级运动形式,影响化学反应的因素往往十分复杂,很多还未被人类完全认识,所以,化学理论的分析 and 计算结果往往或多或少地存在误差,很多只能作为实际工作的参考和指导;理论的意义在于指导实践,因此学习化学,切忌脱离性质各异的化学物质和生动的化学反应。要注意积累重要的化学反应知识,否则,满腹经纶而对化学反应不甚了了,进了实验室而无措手足,终究是毫无意义的。

本书中经常遇到几个重要的基本概念,现介绍如下:

1. 化学反应方程式、化学计量数

化学反应的通式,一般可写为:



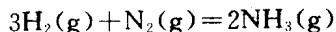
式中, ν 称为化学计量数。对于反应物, ν 取负值,对于生成物, ν 取正值。 ν 的SI单位为1。 ν 可为整数,也可为分数。

上式也可写为更简单的形式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

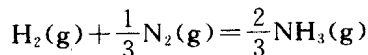
式中,B既代表反应物,又代表生成物。

例如,由氢气和氮气合成氨气的反应式,若写为:



则: $\nu(\text{H}_2) = -3$, $\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{NH}_3) = +2$ 。

若反应式写为:



则: $\nu(\text{H}_2) = -1$, $\nu(\text{N}_2) = -\frac{1}{3}$, $\nu(\text{NH}_3) = +\frac{2}{3}$ 。

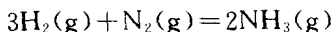
2. 反应进度

对于化学反应 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$, 反应进度 ξ 的定义式为:

$$\Delta \xi = \nu_{\text{B}}^{-1} \cdot \Delta n_{\text{B}}$$

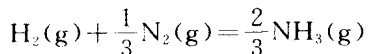
反应进度的 SI 单位为 mol。

例如, 对于反应



若 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$, 即反应进度为 1 mol, 则 $\Delta n(\text{H}_2) = -3 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{N}_2) = -1 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = +2 \text{ mol}$, 即 3 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 完全作用, 生成 2 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 。

对于反应



若 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$, 即反应进度为 1 mol, 则 $\Delta n(\text{H}_2) = -1 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{N}_2) = -\frac{1}{3} \text{ mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = +\frac{2}{3} \text{ mol}$, 即 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\frac{1}{3} \text{ mol}$ $\text{N}_2(\text{g})$ 完全作用, 生成 $\frac{2}{3} \text{ mol}$ $\text{NH}_3(\text{g})$ 。由此可见, 在使用反应进度概念时, 必须与具体的反应式相对应。

3. 理想气体分压定律

气体的压力是由于气体分子碰撞器壁而产生的。将互不发生化学反应的几种理想气体 A, B, ..., 混合, 则:

(1) 混合理想气体的总压力 p 等于各组分气体施于器壁压力 $p(\text{A})$, $p(\text{B})$, ... 之总和, 即:

$$p = p(\text{A}) + p(\text{B}) + \dots$$

(2) 某组分气体施于器壁之压力称为该组分气体之分压力, 或分压。某组分气体的分压等于在与混合气体相同的温度下, 该气体单独占有与混合气体相同体积容器时所具有的压力, 即:

$$p(\text{A})V = n(\text{A})RT$$

$$p(\text{B})V = n(\text{B})RT$$

.....

式中, $n(A)$ 、 $n(B)$ 分别为 A、B 气体物质的量;

V 为混合气体的体积。

令 $n = n(A) + n(B) + \dots$, 即 n 为混合气体物质的量,

因

$$pV = nRT$$

可得

$$p(A) = pn(A)/n$$

$$p(B) = pn(B)/n$$

.....

即某组分气体的分压, 等于相同温度下总压力与该组分气体摩尔分数的乘积。

1 化学热力学基础

【教学目标】

●热力学基础知识

1. 了解状态函数及其特性、功和热的概念。
2. 理解热力学第一定律和热力学能的概念,定容热与热力学能变、定压热与焓变的关系。

●热化学

1. 掌握定容、定压化学反应热与化学反应的摩尔热力学能[变]、摩尔焓[变]的关系。
2. 理解并熟练应用盖斯定律,熟练应用物质的标准摩尔生成焓计算反应的标准摩尔焓[变]。

●化学反应的方向性

1. 了解自发过程的两个趋势,粗知熵与混乱度。
2. 了解吉布斯自由能的物理意义。
3. 能应用吉布斯自由能判据判断反应的自发方向。
4. 会应用标准摩尔生成吉布斯自由能计算反应标准摩尔吉布斯自由能[变]。
5. 掌握吉布斯-亥姆霍兹方程的简单应用方法。
6. 了解化学反应等温方程式并能够简单应用。

远古时代,我们的祖先学会了使用火,人类开始了有意识地利用化学反应的历史。在随后的铜器时代、铁器时代,人类研究了更多的化学反应的应用。炼金术士、炼丹术士企图点石成金或炼得长生不老丹,也接触到大量的化学反应现象。中国古代四大发明中,火药、造纸两项也与化学有关,表明古代中国在化学领域已取得骄人的成就。纵观古代化学的发展历史,我们不禁思索:人类研究和利用化学反应,最朴素的目的究竟何在?答案不外乎两点:一是利用化学反应提供人类活动所需能量;二是为人类提供所需的种种新物质。

现代社会发展对化学科学提出了极高的要求,如高能、清洁、经济燃料的开发和利用、具有种种特殊功能的新材料的合成、对复杂的生命现象的研究和探索等。面对浩如烟海的化学物质和化学反应,仅凭经验或盲目试验,显然不能应付社会对化学的挑战。化学工作者必须能对以下问题做出合理的预测:

- (1)一定条件下,利用某化学反应能提供多少能量?
- (2)一定条件下,某化学反应能否自动发生?
- (3)一定条件下,某化学反应的转化率如何?如何改善反应的完成程度?
- (4)一定条件下,某化学反应进行的快慢如何?如何改善化学反应速率?

化学热力学的原理和方法,成功地解决了前3个问题,即化学反应的热、自发方向和化学平衡问题。化学反应速率属化学动力学研究的范畴。化学热力学是热力学三大组成部分之一。热力学建立在著名的热力学第一、第二和第三定律基础之上,适用于含有大量分子的宏观系统的研究。

1.1 热力学基础知识

1.1.1 系统的状态函数

热力学研究中,首先必须确定研究的对象。热力学中称我们要研究的任何一部分真实世界为系统,称未选为系统部分的与系统有关的事物为系统的环境,或简称为环境。例如,在研究烧杯中的冰融化时需吸收多少热时,可选冰为系统,则烧杯、加热用的电炉、周围的大气等均为环境。但这对问题的

解决显然还远远不够,除了要选定系统外,还必须说明系统在发生变化前的状态 1 和变化后的状态 2,即要说明变化前冰的物质的量 n_1 、温度 T_1 、压力 p_1 和冰融化后所得水的物质的量 n_2 、温度 T_2 、压力 p_2 ,如此所研究的问题方才明确。用来说明、确定系统所处状态的这些宏观物理量,称为状态函数。物质的量 n 、温度 T 、压力 p 、体积 V 、密度 ρ 等,均为状态函数。状态函数是与系统的状态相联系的,因此,当系统处于一定状态时,各个状态函数均只能取一个确定的值;若某个、某些或所有状态函数发生了改变,则系统所处的状态必然发生了变化,或说系统发生了一个过程。由此可知状态函数的一个重要特征:单值性。实际上,某系统的各个状态函数间往往有确定的关系,如对理想气体的物质的量 n 、温度 T 、压力 p 、体积 V 之间的关系可用理想气体方程确定,故用 n 、 T 、 p 及 V 四者中的任意三个状态函数即可确定理想气体所处的状态。实践证明,其他系统大都亦可如此处理,通常总选最易测定的状态函数来确定系统的状态。

系统从始态变化到终态,可以经由多种不同的路线,热力学中称系统在变化时经由的具体路线为途径。如 1 mol 理想气体,由始态 $T_1 = 300 \text{ K}$ 、 $p_1 = 100 \text{ kPa}$ 变化到终态 $T_2 = 400 \text{ K}$ 、 $p_2 = 300 \text{ kPa}$,可先等温升压至 $T_2 = 300 \text{ K}$ 、 $p_2 = 300 \text{ kPa}$,再定压升温到达终态,亦可先定压升温至 $T_3 = 400 \text{ K}$ 、 $p_3 = 100 \text{ kPa}$ 再等温升压到达终态,虽然经历了两条不同的途径,但系统发生的却是同一过程。所以,热力学中总用系统在初始状态的各个状态函数值和终了状态的状态函数值来说明系统发生的过程。由此例可看出,若过程确定,则状态函数的变化并不因途径的不同而不同: $\Delta T = T_2 - T_1 = 100 \text{ K}$, $\Delta p = p_2 - p_1 = 200 \text{ kPa}$,即状态函数的变化只与过程有关,而与途径无关。状态函数的这一重要特征为我们处理热力学过程提供了极大的方便。

1.1.2 功和热

物体之间可通过功、热和辐射三种形式进行能量的交换。热力学中,仅考虑系统与环境间功和热两种能量交换形式。热力学系统在发生变化时,往往与环境以功和热两种形式进行能量的交换,因此,功和热是与过程相联系的物理量,系统不发生变化,就没有功或热,故功和热均不是状态函数。

功是由于压力差或其他机电“力”引起能量从环境进到系统的一种流动。热是由于温度差引起能量从环境到系统的一种流动。功用符号 W 表示,

规定若环境对系统做功,则 $W > 0$; 若系统对环境做功,则 $W < 0$ 。功的 SI 单位为 J。为研究方便,热力学中将功分为体积功和非体积功两类。体积功是系统体积变化时所做的功,其他各种形式的功统称为非体积功,如电功、系统表面积变化时所做的表面功等。热用符号 Q 表示,规定若系统吸热, $Q > 0$, 若系统放热,则 $Q < 0$ 。与功相同,热的 SI 单位为 J。

【例 1.1】 计算如图 1-1 系统,理想气体在发生定压膨胀过程中所作的体积功。

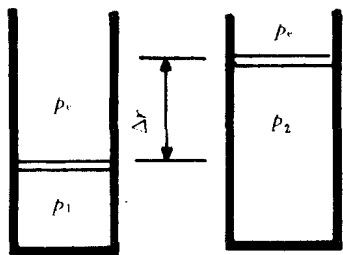


图 1-1 理想气体定压膨胀示意图

解: 定压过程,是指环境压力或外压 p_e 保持不变的条件下,系统始态 1 和终态 2 压力相同且等于环境压力的过程:

$$p_1 = p_2 = p_e = \text{常数}$$

设活塞面积为 A , 活塞移动的距离为 Δr , 则可得:

$$W = -p_e A \Delta r = -p_e \Delta V$$

式中负号,表示系统做功。当系统的压力 p 与环境的压力 p_e 时时保持相等时, p_e 可用 p 代替,于是:

$$W = -p \Delta V$$

【例 1.2】 如图 1-2, 质量为 m_1 的物体 B, 按下列两种不同的途径从距地面高 h 处落到地面:

1. 自由落下;
2. 落下时,将质量为 m_2 的另一物体 A 从地面升高 h ($m_1 > m_2$)。

将物体 B 和地球作为系统,分别计算这两种途径中系统所作的功,并比较不同途径中系统放热是否相同。

解: 1. $W_1 = 0$

2. $W_2 = -m_2 g h$

途径 1 中物体 B 以较高的速度落地,并将动能转化为

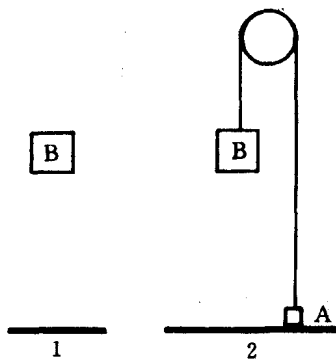


图 1-2