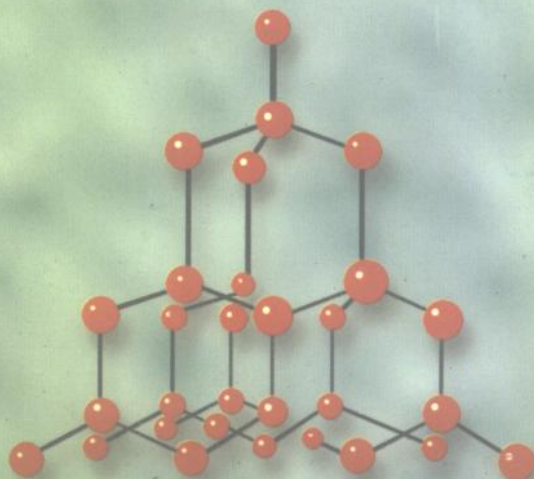


高等学校教学用书

普通化学

张学铭 任仁 吕秀开 编



北京工业大学出版社

195322

高等学校教学用书

普通化学

张学铭 任 仁 吕秀开 编



北京工业大学出版社

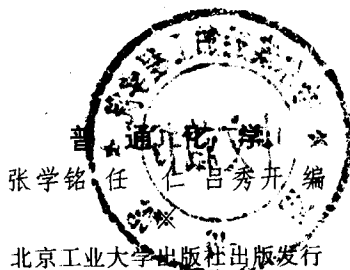
(京) 登字 95 第 212 号

内 容 简 介

本书是高等工科院校普通化学课程教材。全书共十一章,前七章为基础理论部分,重点介绍平衡理论和物质结构知识;后四章为元素及应用部分,包括主族元素、过渡元素、稀土元素、材料化学、能源与环境化学。

本书内容力求体现现代观点,注重介绍化学在现代科技中的应用;全书严格贯彻我国法定计量单位的要求,并引入了“化学计量数”、“反应进度”等概念;编写中努力贯彻少而精的原则,使之既满足教学需要,又适应普通化学课时少的要求。

本教材可供大学工科非化工专业的学生使用,也可供从事普通化学教学和科研的有关人员阅读参考。



北京工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

1996 年 9 月第 1 版 1996 年 9 月第 1 次印刷

850×1168 毫米 32 开本 10.25 印张 255 千字

印数: 1~3000 册

ISBN7-5639-0489-1/O·26

定价: 8.20 元

前 言

“普通化学”是高等工科院校非化工专业的一门重要基础课。本教材是在北京工业大学多年使用的《普通化学》讲义基础上,结合教学实践经验几经修改编写而成的。

为适应培养跨世纪人才的需要,在本教材内容的安排上,增设了与现代科技发展密切相关的材料化学、能源化学、环境化学、稀土元素化学等章、节。通过这些内容的教学,学生可以从中学了解到化学在现代化经济建设中的的一些重要应用和科技发展的信息,克服过去一些普化教材重理论轻应用,与现代科技发展相脱离的倾向。

在化学基础理论的编写中,本教材力求体现现代观点,严格贯彻我国法定计量单位的要求,并引入了“化学计量数”、“反应进度”等概念。平衡计算中,改变了过去用经验平衡常数 K_c 、 K_p 的算法,统一采用了“标准平衡常数”。

为体现因材施教的要求,并适应普通化学课时少的情况,本教材的部分章、节内容可以选学或自学。教师可根据课时安排的不同、专业要求的不同和学生水平的不同,加以确定。

本教材共分十一章,第一至七章为基础理论部分,由张学铭、吕秀开编写;第八、九、十一章为元素及应用部分,由任仁编写。史凤崑教授审阅了书稿,并提出许多宝贵意见。南京大学张杏奎教授对本书的出版,给予大力帮助。在此一并表示谢意。

囿于编者水平,书中可能存在缺点和不妥之处,望读者指正。

编 者

1996 年 6 月

目 录

绪言	(1)
第一章 化学反应速率	(5)
第一节 化学反应速率的概念	(5)
第二节 反应活化能	(9)
第三节 影响反应速率的因素	(12)
习题	(19)
第二章 化学平衡	(21)
第一节 化学平衡常数	(21)
第二节 化学平衡的移动	(30)
习题	(35)
※第三章 化学热力学基础	(38)
第一节 化学反应的热效应	(38)
第二节 化学反应的方向和限度	(44)
习题	(51)
第四章 溶液中的离子平衡	(53)
第一节 弱电解质的电离平衡	(53)
第二节 同离子效应与缓冲溶液	(58)
※第三节 酸碱理论简介	(64)
※第四节 稀溶液的依数性	(66)
第五节 配合物的组成与配位平衡	(73)
第六节 沉淀-溶解平衡	(77)
习题	(85)

第五章 氧化还原反应	(87)
第一节 氧化还原反应的基本概念	(87)
第二节 原电池与电极电势	(91)
※ 第三节 吉布斯函数变与电动势	(100)
※ 第四节 元素电势图	(101)
※ 第五节 电解与电化学腐蚀	(104)
习题	(112)
第六章 原子结构与元素周期律	(116)
第一节 核外电子运动状态	(116)
第二节 核外电子排布规律	(123)
第三节 核外电子排布与元素周期律	(130)
习题	(140)
第七章 分子结构与晶体结构	(143)
第一节 化学键的基本类型	(143)
第二节 共价键	(145)
第三节 分子间力与氢键	(163)
第四节 晶体结构	(167)
第五节 离子的极化	(175)
习题	(179)
第八章 主族元素	(181)
第一节 单质	(181)
第二节 无机化合物	(191)
※ 第三节 有机高分子化合物	(206)
习题	(212)
第九章 过渡元素与稀土元素	(213)
第一节 过渡元素的通性	(213)
第二节 几种过渡元素的化合物	(218)
※ 第三节 稀土元素	(229)

习题	(232)
※第十章 材料化学	(234)
第一节 新型金属材料	(236)
第二节 特种陶瓷材料	(245)
第三节 超导材料	(250)
第四节 新型高分子材料	(253)
第十一章 能源与环境化学	(257)
第一节 能源	(257)
第二节 环境化学	(261)
※第三节 有关大气环境的热门话题——全球气候 变暖、臭氧层被破坏、酸雨	(273)
习题	(290)
附表一 弱酸、弱碱离解常数	(292)
附表二 一些配离子的稳定常数 (298.15K)	(294)
附表三 溶度积常数 (298.15K)	(295)
附表四 标准电极电势 (298.15K)	(296)
附表五 电离能与电子亲和能	(301)
附表六 热力学数据 (298.15K)	(305)
附表七 常用单位换算和物理常数	(308)
附表八 国际原子量表	(309)
附表九 外层电子构型和周期表的分区	(311)
附表十 元素周期表	(312)

凡有※的章、节、习题，对短学时普通化学课不做要求，可选学。

绪 言

化学是研究物质的一门基础科学。它研究的是物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中的能量关系。化学是从实践中产生的。人类的化学实践，在历史上很早就开始了。从火的利用，到烧制陶器、冶炼金属以及酿酒、造纸、染色等工艺的出现，都是古代实用化学的发展。我国是世界上化学工艺发展最早的国家之一。古代的实用化学，是在缺少科学理论指导的情况下发展的，它经历了漫长而曲折的历史过程。直到 17 世纪后期，英国著名科学家波义耳 (Boyle, 1627~1691) 提出了科学的元素概念，化学才走上了科学的道路。如果从这时算起，化学作为一门科学，仅有 300 多年的历史。

1661 年，波义耳在他的名著《怀疑派化学家》中指出：元素是某种原始的、简单的、纯净的物质，它是用一般化学方法不能再分解的实物。这个论述虽很简单，但在当时意义十分重大。因为在这之前的上千年的历史时期里，炼金术士们一直想用加热的方法把普通的金属或矿物变为贵重的黄金。波义耳的论述，宣告了这一幻想的破灭，从而结束了持续上千年的炼金时代，使化学走上科学的途径。

尽管波义耳的元素概念是科学的，但在当时的实验技术条件下，却不能很好地分辨哪些是元素，哪些不是元素。波义耳本人就曾错误地把火也当成元素，导致了燃素学说的产生，使刚刚摆脱了炼金术束缚的化学，又走了一段弯路。燃素学说认为：能燃烧的物质都含有“燃素”，物质燃烧时发出的火光，就是物质放出的“燃素”。按照这种说法，物质燃烧时放出“燃素”，那么重量

就应该减轻。然而，事实并非如此。人们把一定重量的金属烧成灰渣，再去称量却发现比燃烧前的金属更重了。对此，燃素学说无法解释。但一时也没有提出科学的论证来说明这种现象，致使该学说统治化学达百年之久。直到 18 世纪后期，法国著名的化学家拉瓦锡 (Lavoisier, 1743~1794) 用天平精确称量燃烧前后的物质，发现金属燃烧后增加的重量，恰好等于容器中空气减少的重量。这空气中减少的气体也就是氧气。金属燃烧后增重，是金属与氧化合的结果。火光并不是什么“燃素”，只不过是这一剧烈化学反应所产生的现象。

1777 年，拉瓦锡提出了他的科学的燃烧学说。这不仅为人们揭开了多年未解的燃烧之谜，而且，他那出色的实验结果还清楚地表明：在化学反应中，反应物的总重量跟生成物总重量是相等的。这就是人们常说的“物质不灭定律”，或者叫“质量守恒定律”。从此，化学这门科学便由对物质的定性研究进入到定量研究阶段，成为定量化学的开端。

在拉瓦锡之后，化学家们在实验中普遍使用了天平，并由此获得了许多新的发现。当量定律、定组成定律、倍比定律相继提出，所有这些化学基本定律的发现，无疑对化学的发展都起了促进作用。但是，这些从实验中总结出来的定律，告诉我们的只是客观存在的规律是什么，而不能告诉我们为什么存在这些规律。这就必须研究物质是什么构成的，即物质结构问题。

1803 年，英国化学家道尔顿 (Dalton, 1766~1844) 提出了著名的原子学说。1811 年，意大利的物理学家阿佛加德罗 (Avogadro, 1776~1856) 又在此基础上提出了分子的概念，并把原子和分子加以区别。1860 年，正式建立了原子-分子学说。这一学说认为，物质是由分子构成的，分子是由原子构成的，原子则是不可分割的最小微粒。

1869 年，俄国著名化学家门捷列夫 (Mendeleev, 1834~

1907) 提出了元素周期律。元素周期律和原子-分子学说, 对当时化学科学的发展, 都具有重大的指导意义。然而, 门捷列夫把元素性质的周期性变化归结为随元素原子量递增而出现的结果, 未能从物质结构上揭示其本质原因, 而原子-分子学说把原子视为不可再分的微粒也是不科学的。

19 世纪末期, 阴极射线、X 射线和放射性三大重要科学发现, 以无可争辩的事实证明, 原子是可分的且有其复杂的结构。在原子结构的研究方面, 最先做出了卓越贡献的, 是著名科学家卢瑟福 (Rutherford, 1871~1937)。1911 年, 他通过 α 粒子散射实验, 提出了核式原子模型理论, 即认为原子是由处于中心的原子核和绕核运转的核外电子所构成。1931 年, 丹麦科学家玻尔 (Bohr, 1885~1962) 把量子的概念首先引入原子结构理论, 成功地解释了氢原子光谱。1926 年, 量子力学的建立冲破经典力学的束缚, 开辟了现代原子结构理论发展的新历程。在此基础上, 化学键理论及晶体结构的研究, 都获得了新发展。

物质结构理论的发展, 使人们从微观上更深入地认识物质的性质与结构的关系, 对于无机物、有机物的合成, 对于各种新材料的研制, 都具有指导作用。化学热力学和动力学的应用, 从宏观上推动各类化学反应的研究, 大大促进了化学工业的发展。由于现代化学的应用日益广泛, 必然会形成学科间的相互渗透, 在无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等学科的基础上, 又产生了如生物化学、地球化学、宇宙化学、环境化学等许多分支。化学现已成为关系到人类的生存和发展的一门重要科学。

作为现代科学文明的三大支柱: 材料、能源、信息, 都跟化学密切相关。本世纪 40 年代以来, 由于原子能、电子、宇航、激光等新兴工业和尖端科学技术的发展, 各个部门对于具有各种优良特性的材料的需要日益增长, 化学的应用, 也就显得更加重要。以稀土元素为例, 过去仅用于汽灯纱罩、打火石、玻璃着色等方

面，用途十分有限。本世纪 50 年代以来，由于人们采用离子交换和有机溶剂萃取技术，分离、提纯稀土产品获得成功，同时通过研究又不断发现了稀土元素及其化合物的许多优良性能，因而它的应用迅速扩展。在萤光材料、磁性材料、激光材料、超导材料、吸氢材料、新型半导体材料、原子反应堆材料等方面，都显示出稀土元素的重要作用。我国是稀土储量最多的国家，稀土元素化学在材料科学中的迅速发展，必将对我国的现代化建设作出日益重要的贡献。合成高分子材料在目前人们使用的各种材料中已占一半以上，近些年来又有许多新发展，含有碳纤维、硼纤维的各种复合材料以及具有光、电、磁等功能的各种功能高分子材料，均在现代科技中发挥了重要作用。在新能源的开发和利用方面，近年来许多国家对无污染的氢能源的研究和应用，不断取得新的成果。可以预料不久的将来，会出现以氢能为主要能源的新时代。

普通化学是工科大学的一门重要的基础课。它的设立就是要使学生通过学习和实验掌握化学的基本知识、基础理论和基本技能，为后续课程的学习和将来专业工作的需要打下基础。学习普通化学的过程不仅是知识积累的过程，更重要的是能力培养的过程。要使学生通过学习，培养科学思维的能力，树立辩证唯物主义的观点；培养独立阅读、查阅资料获取知识的能力；培养用化学知识和技能去分析并解决实际问题的能力，以适应我国的现代化建设对人才的需求。

第一章 化学反应速率

一切化学反应的进行，都涉及两个最根本的问题：一是反应的快慢，即反应速率问题，属于化学动力学研究的范畴；一是反应的方向和程度，即化学平衡问题，属于化学热力学研究的范畴。

反应速率很大的反应，其反应的程度，即正向反应的趋势不一定大。如在一定温度下， NO_2 气体聚合为 N_2O_4 的反应，速率极大，但反应达平衡时，混合气体中 N_2O_4 的百分含量却很低，这说明正向反应的趋势很小。可见，反应速率和反应趋势是两个不同的问题。

本章要介绍的是有关化学反应速率的一些基本知识和影响因素。

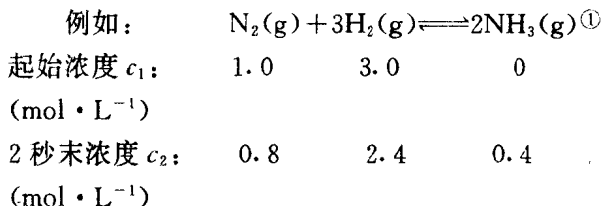
第一节 化学反应速率的概念

不同化学反应，其反应速率往往有很大的差别。火药的爆炸瞬间完成，离子反应可以秒计，一些有机物的聚合要长达数小时，橡胶的老化需数年之久。一般说来，在常见的化学反应中，无机的离子反应都快，而大多数有机反应都比较慢。

化学反应速率的快慢，跟人类的生产和生活紧密相关。我们总希望那些对人类有益的化学反应，如钢铁的冶炼、橡胶的合成等，进行得快些，以利于提高生产效率；而希望那些对人类不利的化学反应，如金属的腐蚀、橡胶的老化、食物的腐烂等，进行得慢些，以减少损失。因此，研究反应速率并掌握它的规律，是一个至关重要的问题。

一、反应速率的表示方法

化学反应速率，通常是用单位时间里反应物或生成物浓度的变化量来表示的。时间单位可用 s (秒)、min (分) 或 h (小时)，浓度单位一般用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (摩尔·升⁻¹)。



在反应进行至 2 秒末的时候， N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度的变化量： $\Delta c = c_2 - c_1$ ，分别为：

$$\Delta c_{(\text{N}_2)} = 0.8 - 1.0 = -0.2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\Delta c_{(\text{H}_2)} = 2.4 - 3.0 = -0.6 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\Delta c_{(\text{NH}_3)} = 0.4 - 0 = 0.4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

由于反应物的浓度随时间变化不断减少， Δc 为负值，而生成物的浓度随时间变化不断增多， Δc 为正值。反应速率均以正值表示，其关系式为：

$$\bar{v}_{\text{生成物}} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$\bar{v}_{\text{反应物}} = \frac{-\Delta c}{\Delta t}$$

上述反应 $\Delta t = 2\text{s}$ ，平均反应速率分别为：

$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = \frac{0.4}{2} = 0.2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2} = \frac{-(-0.6)}{2} = 0.3 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

① 物质的聚集状态，以 g(gas), l(liquid), s(solid) 分别表示气、液、固态，还常用 aq 表示水溶液，cr 表示晶体。

$$\bar{v}_{N_2} = \frac{-(-0.2)}{2} = 0.1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

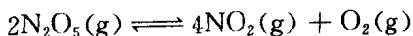
· 化学反应的瞬时速率，就是当时间变化量 Δt 趋近于零时，平均速率的极限。即：

$$v_{\text{生成物}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

$$v_{\text{反应物}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta c}{\Delta t} = -\frac{dc}{dt}$$

二、瞬时速率的测定

化学反应的瞬时速率，可用作图法求得。例如： N_2O_5 的分解反应为：



340K 时将 0.160mol 的 N_2O_5 放入 1L 的容器中，实验测得 N_2O_5 的浓度随时间变化的数据如表 1-1。

表 1-1 N_2O_5 的分解反应

时间 (min)	0	1	2	3	4
N_2O_5 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.160	0.113	0.080	0.056	0.040

若以横坐标表示时间 t ，纵坐标表示反应物 N_2O_5 的浓度 c ，则可得到如图 1-1 所示的 $c-t$ 曲线。曲线上某点切线斜率的正值，就是该时刻的瞬时速率。

从图 1-1 可以看出，反应进行至 2 分钟时反应物的瞬时速率，即 A 点切线斜率的正值： $-\frac{BC}{CD}$ (BC 为负值)。

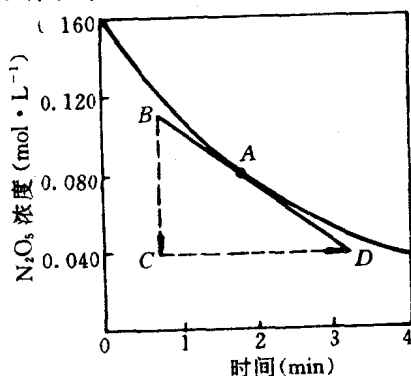


图 1-1 $c-t$ 曲线

三、反应进度与反应速率

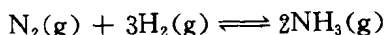
不论是 N_2O_5 的分解反应还是合成氨反应，由于化学反应式中各物质的系数不同，所以，同一反应若用不同物质表示反应速率时，就有不同的数值。

如果用反应进度来表示反应速率，则可使同一反应在一定条件下只有一种反应速率。为了说明什么是反应进度，先来介绍一下化学计量数的概念。

1. 化学计量数

根据国际单位制 (SI) 的要求，国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 通过了在化学上使用“化学计量数”、“反应进度”的意见，并对其定义、符号等做了统一的规定。

根据规定，化学反应计量方程式即化学方程式中，化学式前面的系数称化学计量 (系) 数，它是无量纲的纯数，对反应物是负值，对生成物是正值。符号 ν_B 即表示物质 B 的化学计量数。例如：



其化学计量数分别为： $\nu_{\text{N}_2} = -1$ ， $\nu_{\text{H}_2} = -3$ ， $\nu_{\text{NH}_3} = 2$

2. 反应进度

反应进度是表示化学反应进行程度的一个物理量，符号为 ξ ，单位为 mol。反应进度的变化量 $d\xi$ ，就等于任一反应物或生成物的物质的量的变化量，除以该物质的化学计量数。即：

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

$d\xi$ 与物质的选择无关，对合成氨反应来说，不论用 N_2 、用 H_2 还是用 NH_3 算出的 $d\xi$ 均相等。即：

$$d\xi = \frac{dn_{\text{N}_2}}{\nu_{\text{N}_2}} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{\nu_{\text{NH}_3}}$$

如经过 Δt 时间，有 2mol 的 N_2 与 6mol 的 H_2 反应，生成了 4mol

的 NH_3 ，则 Δt 时间的反应进度为：

$$\frac{-2\text{mol}}{-1} = \frac{-6\text{mol}}{-3} = \frac{4\text{mol}}{2} = 2\text{mol}$$

根据我国关于法定计量单位的规定，单位时间的反应进度就是反应速率，用符号 $\dot{\xi}$ 表示：

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

显然，用反应进度来表示反应速率，对同一反应来说，在一定条件下只有一种反应速率，不存在用不同的物质表示会有不同速率的问题。这种表示反应速率的方法，尚待逐步推广，目前我国的许多教科书中还没有完全使用这种表示方法。

第二节 反应活化能

对于化学反应速率的研究，路易斯（Lewis）于 1918 年提出了碰撞理论，本世纪 30 年代艾林（Eyring）又提出了过渡状态理论，现分别介绍如下。

一、碰撞理论

碰撞理论认为，反应进行的先决条件是反应物分子间必须发生碰撞，分子间碰撞的频率愈高，则反应速率就愈快。但是，反应物分子间并非每次碰撞都能发生反应。就以气体反应而论，若分子间一经碰撞就发生反应，那么，一切气体反应都会在瞬间完成。事实上却并非如此，气体反应也有快有慢，且差别很大，这是由于分子间的碰撞并未都能引起反应，只有部分分子间的碰撞发生了反应。这种能发生反应的碰撞，称作有效碰撞。

能发生有效碰撞的分子，跟一般分子不同之处就在于它具有较高的能量。这样的分子发生碰撞时，能克服相撞分子电子云之间的排斥力，而导致分子重排，发生化学反应。这些具有较高能

量能发生有效碰撞的分子，称作活化分子。

在一定条件下，某种物质都具有一定的分子平均能量 $E_{\text{平均}}$ ，但这仅仅是个平均能量，其中多数分子接近于这个能量，少数分子低于这个能量，还有少数分子高于这个能量。通常就把活化分子所具有的平均能量 E_1 与分子的平均能量 $E_{\text{平均}}$ 之差，称作反应的活化能。图 1-2 中的 $E_1 - E_{\text{平均}}$ 部分，即反应的活化能。

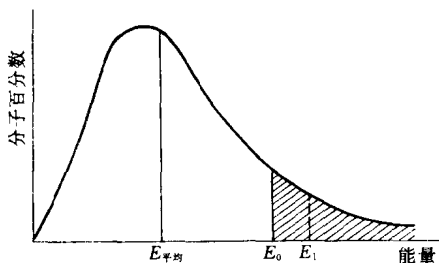


图 1-2 分子能量分布示意图

每个反应都有一定的活化能，一般化学反应的活化能，在 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。在一定温度下，反应的活化能愈大，则活化分子的百分数就愈小，反应速率就愈慢；反之，反应的活化能愈小，则活

化分子百分数就愈大，反应速率就愈快。

二、过渡状态理论

碰撞理论对于比较简单的化学反应的解释是成功的，但这个理论没有考虑分子内部结构的影响因素，在量子化学应用于反应速率的研究后，从原子的重新组合的角度，又提出了过渡状态理论，也称活化络合物理论。

这一理论认为，化学反应并不是反应物分子通过简单的碰撞而完成的。当两个反应物分子进行反应时，分子中的化学键要发生重排，经过一个中间过渡状态，即经过形成活化络合物的过程，然后才变为生成物分子。例如下列反应：



当 CO 与 NO_2 分子以适当的取向相互靠近到一定程度时，价电子