

叶锡模 等编

PUTONG

普通化学

HUAXUE

浙江大学出版社

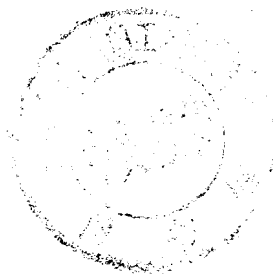
06

Y43

462308

普通化学

叶锡模 等编



00462308

3

浙江大学出版社

内 容 提 要

本书着重论述了无机化学原理、胶体溶液性质。在阐述元素、化合物时,充分注意化学热力学和物质结构理论的应用。书中基本概念、基本原理表述简洁易懂,例题较多,以加深学生理解。

全书共分十四章。采用国家法定计量单位。

本书可作为高等农、林、牧院校教材,也可作为函授大学、电视大学有关专业的参考书。

普 通 化 学

叶锡模 等编

责任编辑 徐宝澍

* * *

浙江大学出版社出版

(杭州玉古路 20 号 邮政编码 310027)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

浙江大学出版社电脑排版中心排版

浙江省煤田地质局制图印刷厂印刷

浙江省新华书店经销

* * *

850mm×1168mm 32 开 15.75 印张 393 千字

1993 年 5 月第 1 版 1999 年 9 月第 8 次印刷

印数: 25001—30000

ISBN 7-308-01204-2/O · 142 定价: 16.00 元

前 言

本教材为高等农林牧院校而编写。在内容编排上,力图理论联系实际,注意启发性;在文字表达上,力求深入浅出,通俗易懂,便于自学。

全书以物质结构基础知识作为出发点阐述物质性质及其变化规律,以热力学基础知识为基础加强四大平衡(电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位离解平衡)基础理论的论述,进而解释物质的有关性质。对于胶体溶液、非金属元素选述、金属元素选述以及化学与环境保护等内容,均编排适当篇幅,以适应农业生产和农业科学的需要。通过本课程教学,使学生掌握必需的化学基础理论、基本知识和基本技能,为学习后继课程以及今后从事专业工作奠定良好的无机化学基础。

本教材按 90 学时(其中课堂讲授 60 学时)编写。书中凡标以“*”号的章节,不属教学基本要求,可按需要选用。

全书采用我国常用法定计量单位。鉴于目前教学上的实际情况,对压力单位 atm 仍暂时沿用。

本书由叶锡模(浙江大学)担任主编,曹艳霞、谢国梅、汪志银、郭学申(郑州牧业工程高等专科学校)、曲宝涵、楼文星、陈明秀、黄梓平、陈希军、陈睿、陈金华(丽水地区农科所)担任副主编。参加本书编写的同志有:曹艳霞(邯郸农业高等专科学校)编写第一章,杨玲(塔里木农垦大学)编写第二章,陈海德(仲恺农技学院)编写第三章,陈希军(邯郸农业高等专科学校)编写第四章,汪志银(浙江林学院)编写第五章,黄梓平(青海畜牧兽医学院)编写第六章,陈金华编写第七章,曲宝涵(莱阳农学院)编写

第八章,初熙春(莱阳农学院)编写第九章,谢国梅(北京农学院)编写第十章,陈睿(仲恺农技学院)编写第十一章,楼文星(杭州电视大学)编写第十二章,陈明秀(上海农学院)编写第十三章,刘淑娜(郑州牧业工程高等专科学校)编写第十四章。全书最后由叶锡模修改、定稿。

本书承蒙何增耀(浙江大学)先生热心审阅,谨此致谢。

限于编者水平,书中不妥甚至错误之处在所难免,恳请广大师生批评指正。

编 者

1998年12月于杭州

目 录

第一章 溶 液

§ 1-1 物质的计量方法与单位	1
§ 1-2 溶液中物质的组成量度	4
§ 1-3 水的相图	10
§ 1-4 非电解质稀溶液的依数性	12
习题一	21
复习思考题	22

第二章 化学反应的热效应

§ 2-1 几个基本概念	25
§ 2-2 热力学第一定律	27
§ 2-3 焓和热化学方程式	30
§ 2-4 盖斯定律	33
§ 2-5 标准生成热和标准燃烧热	35
习题二	41
复习思考题	42

第三章 吉布斯自由能和化学平衡

§ 3-1 化学反应的自发性	44
§ 3-2 混乱度和熵	46
§ 3-3 自由能	49
§ 3-4 化学平衡	57
§ 3-5 自由能变与化学平衡	64
§ 3-6 化学平衡的移动	68
习题三	74
复习思考题	76

第四章 化学反应速度

§ 4-1 化学反应速度和反应机理	78
§ 4-2 化学反应速度理论	83
§ 4-3 化学反应速度与浓度的关系	89
§ 4-4 化学反应速度与温度的关系	95
§ 4-5 化学反应速度与催化剂的关系	99
习题四	104
复习思考题	106

第五章 电解质溶液和酸碱平衡

§ 5-1 强电解质溶液	108
§ 5-2 弱电解质的电离平衡	114
§ 5-3 缓冲溶液	125
§ 5-4 盐类的水解	134
§ 5-5 酸碱质子理论*	142
习题五	149
复习思考题	151

第六章 多相离子平衡

§ 6-1 难溶电解质的溶度积	153
§ 6-2 沉淀的生成	157
§ 6-3 沉淀的溶解	165
§ 6-4 水合离子的热力学函数*	167
习题六	172
复习思考题	174

第七章 原子结构和元素周期系

§ 7-1 玻尔氢原子结构理论	175
§ 7-2 原子中电子的运动状态	179
§ 7-3 四个量子数	182
§ 7-4 原子中电子的排布	185

§ 7-5 元素的基本性质与原子结构的关系	200
习题七	205
复习思考题	207
第八章 化学键和分子结构	
§ 8-1 离子键	209
§ 8-2 共价键	214
§ 8-3 价层电子对互斥理论	226
§ 8-4 分子轨道理论简介	233
§ 8-5 金属键	240
§ 8-6 分子的极性和极化、分子间的作用力 和氢键	243
§ 8-7 离子的极化	247
§ 8-8 晶体结构	250
习题八	254
复习思考题	256
第九章 氧化还原反应	
§ 9-1 氧化还原反应	257
§ 9-2 原电池和电极电位	264
§ 9-3 标准电极电位	269
§ 9-4 影响电极电位的因素	273
§ 9-5 电极电位的应用	276
§ 9-6 电池电动势与自由能变	285
习题九	288
复习思考题	291
第十章 配位化合物	
§ 10-1 配位化合物的基本概念	293
§ 10-2 配合物的价键理论	299
§ 10-3 晶体场理论简介	305

§ 10-4	配合物在溶液中的状况	315
§ 10-5	螯合物	326
§ 10-6	酸碱电子理论简介*	329
	习题十	332
	复习思考题	335
第十一章 非金属元素选述		
§ 11-1	卤素	337
§ 11-2	氧和硫	347
§ 11-3	无机酸的酸性强弱	357
§ 11-4	氮、磷、砷	361
§ 11-5	碳、硅和硼	371
	习题十一	378
	复习思考题	379
第十二章 金属元素选述		
§ 12-1	钾、钠和钙、镁	382
§ 12-2	锡和铅	390
§ 12-3	铜、银、金和锌、镉、汞	393
§ 12-4	钒、铬、钨、锰	398
§ 12-5	同多酸和杂多酸	405
§ 12-6	铁和钴	408
	习题十二	412
	复习思考题	414
第十三章 吸附与胶体		
§ 13-1	分散系和分散度	415
§ 13-2	表面能	418
§ 13-3	表面吸附现象	419
§ 13-4	胶体溶液	424
§ 13-5	溶胶的稳定性和聚沉	431

§ 13-6 高分子化合物溶液和凝胶	436
§ 13-7 乳浊液和表面活性剂	441
习题十三	445
复习思考题	446

第十四章 化学与环境保护*

§ 14-1 大气污染及其防治	447
§ 14-2 水的污染及其防治	455
§ 14-3 土壤重金属的污染及其防治	458
习题十四	462
复习思考题	463

附 录

一、中华人民共和国法定计量单位	464
二、物质的标准生成热、标准生成自由能 和标准熵	468
三、常见酸碱在水中的电离常数	471
四、溶度积常数 (298. 15K)	473
五、配离子的稳定常数 (298. 15K)	474
六、标准电极电位表 (298. 15K)	475
七、不同温度下的饱和水蒸气压	479
八、水溶液中某些离子的 热力学数据 (298. 15K, 1atm)	481
九、希腊字母表	484
十、常用的物理常数和单位换算	485
十一、国际原子量表	486
十二、四位对数表	489

第一章 溶 液

溶液是由两种或两种以上组分所组成的均匀混合物。它包括气体混合物、液态溶液和固态溶液(固溶体)。一般所谓溶液是指液态溶液。空气是我们最熟悉的气态溶液;海水是多种盐类组成的液态溶液;固态溶液也很普遍,许多合金都属于这个范畴。本章着重讨论液态溶液,尤其是与生命现象密切相关的水溶液。

在科学研究和工农业生产中,溶液具有十分重要的意义,大部分化学反应都在溶液中进行。动植物的体液,包括血液、淋巴及各种腺体的分泌液,都属于溶液,因而食物的消化、吸收,营养物质的运输、转化等也都离不开溶液。生物体内代谢物质所组成的溶液在细胞中起着维持生物生命的作用,而且参与各种生理生化反应。

本章的内容是在中学化学的基础上,结合物质的计量方法和单位,对浓度、稀溶液的依数性等作简单介绍。具体要求是:

1. 了解物质的计量方法和计量单位。
2. 掌握浓度的表示方法和计算。
3. 了解稀溶液的依数性及其应用。

§ 1-1 物质的计量方法与单位

由于对基本单位的选择不同,可构成不同的单位体系,例如,在确定厘米、克、秒为基本单位后,则速度单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 密度单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 力的单位为 $\text{dyne}(\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2})$, 功的单位为 $\text{erg}(\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2})$ 。上述等单位就构成一个体系,称为厘米、克、秒制。同样以 $\text{m}, \text{kg}, \text{s}$ 作为基本单位,可以构成另一套体系,其速度单位为 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 密度单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 力的单位为 $\text{N}(\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2})$, 功的单

位为 $J(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})$ 等,称之为米、千克、秒制,又称公制。

用以量度同类量大小的一个标准量称为计量单位。例如,我们把光在真空中 $1/299792458$ 秒所经过的行程^① 作为量度长度的标准并称之为米,这个标准长度就是长度的计量单位。

一、SI 简介

SI 是法文国际单位制(Le Systeme International d' unites)的缩写,它是以公制为基础的自身一致的一种单位制。

SI 由 SI 单位(包括 7 个基本单位,2 个辅助单位和一系列导出单位)、SI 词头以及 SI 单位的十进倍数或分数单位等三部分组成。本章不拟全面介绍 SI,只围绕本书所应用的物理量的单位,介绍 SI 基本单位(见表 1-1),SI 导出单位(部分)见表(1-2)。鉴于今后一段时期内还会沿用旧的资料与单位。了解 SI 单位与旧单位之间的换算关系很有必要,因此表内附列换算关系栏。

在一个单位制中基本量的主单位称为基本单位。它是构成单位制中其它单位的基础。而基本量是为确定一个单位制时选定的彼此独立的那些量。在国际单位制中是以长度、质量、时间、电流、热力学温度、发光强度、物质的量这 7 个量为基本量。

在选定了基本单位之后,按物理量之间的关系,由基本单位以相乘、相除的形式构成的单位称为导出单位。例如,国际单位制中速度的单位“ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ”,密度单位“ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ”就是导出单位。

使用上述单位,有时感到太大或太小。例如,试管实验中常用到的体积单位是立方厘米,而 SI 的体积单位为立方米,一立方米是百万分之一立方米,因此有必要规定一些词头来表示单位的倍数或分数,常见词头见表(1-3)。

SI 单位的十进倍数和分数单位是将词头加在 SI 单位前构成。例如,热的 SI 单位为焦耳(J),习惯上常用它的倍数单位千焦

① 真空中光速为 $2.99792458 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(kJ); 体积的 SI 单位为立方米(m^3), 实验中则常用它的分数单位立方分米(dm^3)或立方厘米(cm^3)。

表 1-1 SI 基本单位

量的名称	单位名称	单位符号	非 SI 单位名称、符号及换算关系	
长度	米	m	埃(\AA)	$1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$
质量	千克(公斤)	kg	吨(t)	$1\text{t}=10^3\text{kg}$
时间	秒	s	分(min)	$1\text{min}=60\text{s}$
			[小]时(h)	$1\text{h}=3600\text{s}$
			天(日)(d)	$1\text{d}=86400\text{s}$
热力学温度	开[尔文]	K	摄氏度($^{\circ}\text{C}$)	$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$
电流	安[培]	A		
发光强度	坎[德拉]	cd		
物质的量	摩[尔]	mol		

表 1-2 SI 导出单位(部分)

量的名称	单位名称	单位符号及其他表示式例	非 SI 单位名称、符号及换算关系	
体积	立方米	m^3	升(L 或 l)	$1\text{L}=10^{-3}\text{m}^3=1\text{dm}^3$
力	牛[顿]	$\text{N}=\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$		
压力	帕[斯卡]	$\text{Pa}=\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$		
功能热	焦[耳]	$\text{J}=\text{N}\cdot\text{m}$	电子伏(eV)	$1\text{eV}=1.6021892\times 10^{-19}\text{J}$
电荷量	库[仑]	$\text{C}=\text{A}\cdot\text{s}$		
电压	伏[特]	$\text{V}=\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$		
频率	赫[兹]	$\text{Hz}=\text{s}^{-1}$		
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$		

习惯上使用的一毫升(1ml)相当于 SI 单位中的一立方厘米(1cm^3), 一升(1L 或 l)相当于一立方分米(1dm^3)。

表 1-3 SI 词头(部分)

倍数	词头名称	词头符号	分数	词头名称	词头符号
10^1	十	da	10^{-1}	分	d
10^2	百	h	10^{-2}	厘	c
10^3	千	k	10^{-3}	毫	m
10^6	兆	M	10^{-6}	微	μ
10^9	吉〔伽〕	G	10^{-9}	纳〔诺〕	n
10^{12}	太〔拉〕	T	10^{-12}	皮〔可〕	p

二、中华人民共和国法定计量单位

我国新颁布的法定计量单位(以下简称法定单位)是以国际单位制单位为基础,并根据我国实际情况,适当增加 15 个非国际单位制的单位而构成的,其特点是:结构简单,科学性强,使用方便,易于推广。详见附录一。

§ 1-2 溶液中物质的组成量度

溶液的性质在很大程度上取决于溶质与液剂的相对含量。因此,在涉及溶液的定量工作中,都必须指明物质的组成量度。溶液中物质的组成量度,有各种各样的表示方法,如物质的量浓度、质量摩尔浓度、质量百分数($\alpha\%$)、质量百万分数(ppm)、物质的量分数等。本节将着重介绍物质的量浓度、质量摩尔浓度以及几个有关的基本概念。

一、几个重要的基本概念

1. 物质的量(n)

定义:物系中基本单元(或称单元)B 的物质的量 n_B ,是以物系中单元 B 的数目 L_B 的比例所定义的量,即

$$n_B = (1/N_A)L_B \quad (1-1)$$

式中, N_A 称为阿伏加德罗常数。当涉及物系中单元 B 的物质的量

n_B 时,单元 B 必须明确指出。基本单元可以是分子、离子、原子、电子、光子及其它粒子或粒子的特定组合。单元 B 的化学式不仅涉及 B 的物质的量 n_B 时必须指明,在涉及含有 n_B 的所有导出量时,同样要指明。

2. 物质的量的单位摩[尔](mol)

摩[尔]是一物系的 n_B 的单位,该物系中所含的基本单元数与 0.012kg ^{12}C 的原子数目相等。0.012kg ^{12}C 的原子数目就是以摩尔(mol)为单位的阿伏加德罗常数的数值。现公认的值为:

$$N_A = (6.022045 \pm 0.000031) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

同样,在使用摩尔时,应指明基本单元。

定义中所指的种种粒子或其特定组合,可以是构成物质的任何自然存在的粒子组合,也可以是想像的或根据需要假设的粒子及其组合和分割。例如:

1mol(H_2)表示的基本单元是(H_2),含有 N_A 个 H_2 (氢分子);

1mol(2H_2)表示的基本单元是(2H_2),含有 N_A 个(2H_2);

1mol($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$)表示的基本单元是($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$),含有 N_A 个($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$);

1mol(e)表示的基本单元是(e),含有 N_A 个 e;

1mol($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$)表示的基本单元是($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$),含有 N_A 个($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$);

1mol(C—H)表示的基本单元是(C—H)单键,即有 N_A 根(C—H)单键;

1mol($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$)表示的基本单元是($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$),指 1 摩[尔]反应,表明有 N_A 次($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$)的反应。即 1mol(2NO)与 1mol(O_2)作用生成 1mol(2NO_2),或者也可说成 2mol(NO)与 1mol(O_2)作用生成 2mol(NO_2)。

综上所述,摩[尔]是一个十分重要的基本单位,它能起到统一

并代替旧概念“克分子”、“克原子”、“克离子”、“克当量”的作用,而且又能计量物理学上的电子、光子及其它粒子群的物质的量,使得在物理和化学的学习与研究中,计量物质的量有了统一的单位,从而简化了不必要的单位换算手续,统一了微观粒子的计量方法和计量单位。

3. 物质的量分数

在一物系中某物质 i 的物质的量 $n(i)$ 占混合物系的物质的量 (n) 的部分数,称为该物质的物质的量分数,用 $x(i)$ 表示,即

$$x(i) = n(i)/n \quad (\text{无量纲}) \quad (1-2)$$

显然,纯物质的 $x(i) = 1$,混合物的 $x(i) < 1$ 。

4. 物质的摩尔质量

每单位“物质的量”的物质所具有的质量称为摩尔质量 (M), 其单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若物系中某物质 i 的质量为 $m(i)$, 物质的量为 $n(i)$, 则其摩尔质量 $M(i)$ 为

$$M(i) = m(i)/n(i) \quad (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-3)$$

国际上采用 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 所含的原子数作为计量物质的量标准,是与 1961 年采用 ^{12}C 的原子质量等于 12 作为原子量标准密切相关的,据此可方便地通过原子量、分子量、离子式量等直接确定某一物系的摩尔质量,并计算物系的“物质的量”。必须指出:计算物质的摩尔质量时,必须指明基本单元,同一物质基本单元不同,其摩尔质量则不同。

【例 1】 求 0.08kgNaOH 的物质的量。

解: NaOH 的摩尔质量为其组成原子摩尔质量之和。

已知原子量: $A_r(\text{Na}) = 23$ $A_r(\text{O}) = 16$ $A_r(\text{H}) = 1$

其摩尔质量为 $M(\text{Na}) = 0.023\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{O}) = 0.016\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 0.001\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $M(\text{NaOH}) = 1 \times M(\text{Na}) + 1 \times M(\text{O}) + 1 \times M(\text{H})$

$$= 1 \times 0.023 + 1 \times 0.016 + 1 \times 0.001$$

$$= 0.04 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0.08}{0.04} = 2 (\text{mol})$$

假如在某一物系中含有 a, b, c, \dots 等 i 种物质(化学式), 各组分的物质的量为 $n(a), n(b), n(c), \dots$, 各组分的摩尔质量为 $M(a), M(b), M(c), \dots$, 而混合物系的总质量为 m , 则该混合物系的物质的量 n 及摩尔质量 M 为

$$n = n(a) + n(b) + n(c) + \dots (\text{mol})$$

$$M = \frac{m}{n} \quad (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

其中 $m = m(a) + m(b) + m(c) + \dots$

$$= n(a)M(a) + n(b)M(b) + n(c)M(c) + \dots (\text{kg})$$

所以
$$M = \frac{n(a)M(a) + n(b)M(b) + n(c)M(c) + \dots}{n}$$

$$= x(a)M(a) + x(b)M(b) + x(c)M(c) + \dots$$

$$= \sum x_i M_i \quad (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-4)$$

式中 x_i 为混合物系中各组分的物质的量分数, M_i 为混合物系中各组分的摩尔质量。

【例 2】 已知空气中 O_2 和 N_2 的物质的量分数分别为 0.21 和 0.79, 求空气的摩尔质量。

解: 根据(1-4)式, 得

$$M(\text{空气}) = x(\text{O}_2)M(\text{O}_2) + x(\text{N}_2)M(\text{N}_2)$$

$$= 0.21 \times 0.032 + 0.79 \times 0.028$$

$$= 0.029 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

式中“空气”表示组成为 $[n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2) = 0.21 : 0.79]$ 的基本单元。

应当指出, 既然 SI 已经确定用物质的量来计量物质基本单元的数量, 那么, “摩尔数”、“摩尔分数”等术语, 也就没有必要存在