

普通化学

中国石油大学无机化学教研室 编



中国石油大学出版社



TEACHING MATERIALS FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材

普通化学

P U T O N G H U A X U E

中国石油大学无机化学教研室 编

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/中国石油大学无机化学教研室编. —东营: 中国石油大学出版社, 2002. 8(2006. 12 重印)
ISBN 7-5636-1033-2

I. 普... II. 中... III. 普通化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 051259 号

书 名: 普通化学

作 者: 中国石油大学无机化学教研室

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

排 版 者: 中国石油大学出版社排版中心

印 刷 者: 石油大学印刷厂

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0546-8392563, 8392791)

开 本: 140×202 印张: 10.875 字数: 289 千字

版 次: 2006 年 12 月第 1 版第 12 次印刷

定 价: 12.50 元

前 言

化学有许多分支学科,如无机化学、有机化学、物理化学、环境化学、采油化学等。普通化学作为一门基础原理课,是对化学作一整体的阐述,目的在于使工科学生掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能;同时培养学生具备较强的化学观点和解决实际问题的能力。

本书是在中国石油大学(华东)无机化学教研室 1994 年编写的《普通化学》讲义的基础上修改而成。原讲义于 1994 年在本校开始试用,根据试用中发现的问题,反复讨论、修改,并力求体现如下基本原则:

- ①突出重点、简明易懂;
- ②选材深度、广度适当;
- ③尽可能介绍新知识、新观点;
- ④反映石油特色,增加专业实例。

在内容编排上,力求体现科学的思维方法,循序渐进,由浅入深,从宏观到微观,再到宏观。某些章节和习题内容,超出教学大纲要求,用 * 号标出。

参加本教材编写工作的有史国纲(第一、三、九章)、李桂珍(第二、七章)、彭广兰(第四、八章)、罗立文(第五、六章)、孙金蓉(第十章),最后由史国纲统稿。在编写过程中,得到许多同志的热情支持,在此一并致谢。

限于编者的学识和经验,错误和缺点在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 物质及其变化的一些基本定律	(1)
§ 1-1 理想气体状态方程和分压定律	(1)
一、理想气体状态方程	(1)
二、分压定律	(3)
§ 1-2 能量和能量守恒定律	(4)
一、体系和环境的概念	(4)
二、内能、热和功的概念	(5)
三、能量守恒定律	(6)
四、恒容反应热和恒压反应热	(6)
§ 1-3 焓、焓变和盖斯定律	(7)
一、焓、焓变	(7)
二、热化学方程式	(8)
三、化学反应标准焓变的计算——盖斯定律	(10)
§ 1-4 化学反应速率和质量作用定律	(14)
一、化学反应速率的概念	(14)
二、反应物浓度和反应速率的关系——质量作用定律 ..	(16)
三、反应速率常数和温度的关系	(18)
四、反应活化能的概念	(20)
第二章 化学反应的方向和程度	(24)
§ 2-1 化学反应的方向和吉布斯函数变	(24)
一、化学反应的自发性	(24)
二、影响反应方向的因素	(25)
三、化学反应的方向和吉布斯函数变	(28)
§ 2-2 化学反应的程度和化学平衡	(32)

一、可逆反应和化学平衡	(32)
二、平衡常数	(33)
三、多重平衡的概念	(39)
四、化学平衡的移动	(40)
五、选择最佳生产条件的一般原则	(45)
第三章 电解质溶液	(51)
§ 3-1 弱电解质的解离平衡	(51)
一、解离平衡和解离常数	(51)
二、有关解离平衡的计算	(53)
三、解离度及其影响因素	(55)
四、溶液 pH 值的测定和控制	(58)
§ 3-2 盐类的水解	(63)
一、盐类水解的概念	(63)
二、水解平衡	(63)
三、影响水解反应的因素	(64)
§ 3-3 强电解质溶液	(65)
§ 3-4 酸碱质子理论	(66)
一、酸碱解离理论	(66)
二、酸碱质子理论	(67)
§ 3-5 难溶电解质和多相离子平衡	(70)
一、溶度积	(70)
二、溶度积与溶解度	(72)
三、溶解与沉淀规律	(73)
四、分步沉淀与沉淀的转化	(76)
第四章 氧化还原反应和电化学	(82)
§ 4-1 氧化还原反应的基本概念	(82)
一、氧化数	(82)
二、氧化剂与还原剂	(84)
三、氧化还原电对	(84)

四、氧化还原方程式的配平	(85)
§ 4-2 原电池与电极电势	(88)
一、原电池	(88)
二、电极电势	(92)
三、原电池的电动势与吉布斯函数变的关系	(96)
四、影响电极电势的因素	(97)
§ 4-3 电极电势的应用	(100)
一、计算原电池电动势	(100)
二、判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(101)
三、判断氧化还原反应的方向	(103)
四、判断氧化还原反应进行的程度	(105)
§ 4-4 电解	(106)
一、电解池	(106)
二、电解产物的判断	(107)
§ 4-5 化学电源	(108)
一、原电池	(108)
二、蓄电池	(111)
§ 4-6 金属的腐蚀与防护	(113)
一、化学腐蚀	(113)
二、电化学腐蚀	(115)
三、金属设备的防护	(117)
四、炼油设备防腐方法——一脱四注简介	(120)
第五章 原子结构与周期系	(127)
§ 5-1 氢原子光谱和玻尔理论	(127)
一、氢原子光谱	(127)
二、玻尔理论	(128)
§ 5-2 核外电子运动状态的描述	(131)
一、波粒二象性	(131)
二、波函数的概念	(132)

三、薛定谔方程	(135)
四、原子轨道的空间图像	(137)
五、几率密度和电子云	(141)
六、原子轨道能级图	(142)
§ 5-3 多电子原子结构与周期系	(146)
一、原子核外电子的分布	(146)
二、原子核外电子的分布与元素周期系	(153)
§ 5-4 元素性质的周期性变化与原子结构的关系	(155)
一、原子半径	(155)
二、电离能与电子亲合能	(158)
三、电负性	(160)
第六章 分子结构和晶体结构	(165)
§ 6-1 共价键	(166)
一、价键理论	(166)
二、共价键的类型	(169)
三、键参数	(170)
§ 6-2 杂化轨道理论	(173)
一、杂化与杂化轨道	(173)
二、杂化轨道理论的要点	(174)
三、杂化类型与分子的空间构型	(175)
* § 6-3 分子轨道理论	(178)
一、分子轨道的基本概念	(179)
二、分子轨道理论的基本要点	(179)
三、分子轨道的形成	(180)
四、分子轨道的能级	(182)
五、分子轨道理论的应用	(183)
§ 6-4 共价分子间作用力与氢键	(185)
一、分子的极性和变形性	(185)
二、分子间力	(188)

三、分子间力对物质物理性质的影响	(190)
四、氢键	(190)
§ 6-5 晶体结构	(193)
一、晶体的特性和内部结构	(193)
二、离子键与离子晶体	(195)
三、金属晶体	(199)
四、原子晶体	(200)
五、分子晶体	(201)
六、混合键型晶体	(202)
第七章 配位化合物	(208)
§ 7-1 配合物的基本概念	(208)
一、配合物的定义	(208)
二、配合物的组成	(209)
三、配合物的类型	(212)
四、配合物的命名	(214)
§ 7-2 配合物的结构	(215)
一、价键理论和空间构型	(216)
* 二、晶体场理论简介	(223)
§ 7-3 配合物在溶液中的解离	(226)
一、配离子的解离平衡	(226)
二、配离子解离平衡的移动	(228)
三、配位平衡和沉淀平衡	(230)
§ 7-4 配合物的应用	(231)
一、分析化学方面	(231)
二、电化学方面	(233)
三、催化动力学方面	(233)
四、生物化学方面	(234)
第八章 无机化合物	(237)
§ 8-1 卤化物	(237)

一、卤化物的物理性质	(237)
二、离子极化理论	(242)
三、卤化物的化学性质——水解作用	(246)
§ 8-2 氧化物	(250)
一、氧化物的物理性质	(250)
二、氧化物的化学性质	(252)
三、过氧化氢	(257)
§ 8-3 几种重要主族元素的含氧酸盐	(259)
一、碳酸盐	(259)
二、硝酸盐和亚硝酸盐	(263)
三、硅酸盐和分子筛	(264)
§ 8-4 几种重要副族元素的化合物	(268)
一、铬的化合物	(268)
二、锰的化合物	(272)
三、铁的化合物	(274)
第九章 有机化合物	(280)
§ 9-1 有机化合物概述	(280)
一、有机化合物的特点	(280)
二、有机化合物的分类	(281)
三、有机化合物的命名	(284)
§ 9-2 有机化合物的重要反应类型	(288)
一、取代反应	(288)
二、加成反应	(290)
三、消去反应	(291)
四、氧化反应	(292)
五、重排反应	(294)
§ 9-3 石油和天然气简介	(294)
一、石油的组成	(294)
二、天然气	(295)

三、石油加工产品	(296)
第十章 环境化学	(299)
§ 10-1 绪言	(299)
一、人类与环境	(299)
二、环境污染概念	(300)
§ 10-2 水的污染	(301)
一、水体中的主要污染物	(301)
二、几种主要无机污染物在水体中的行为	(305)
三、污水处理	(309)
§ 10-3 大气污染	(309)
一、大气结构与组成	(310)
二、大气中几种重要污染物	(311)
三、几个综合性大气污染问题	(316)
§ 10-4 石油与环境污染	(321)
一、石油与环境污染	(321)
二、石油污染的危害性特点	(322)
附录	(324)
附录 1 一些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵	(324)
附录 2 一些水合离子的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵	(328)
附录 3 一些弱电解质在水溶液中的解离常数	(329)
附录 4 一些物质的溶度积	(330)
附录 5 标准电极电势	(331)
附录 6 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	(333)
参考文献	(334)

第一章 物质及其变化的一些基本定律

自然界是由不断运动的物质所组成。物质的存在形式多种多样，而物质的运动具有几种基本形式，如机械运动、物理运动、化学运动和生物运动等。化学是研究物质的组成、结构、性质和运动规律以及运动过程中能量关系的学科。

各种物质总是以一定的聚集状态存在的，通常以气态、液态和固态三种聚集状态存在，并在一定条件下可以相互转化。此外，在一定条件下还能以等离子态存在。等离子体是部分电离状态的气体，称为物质的第四态。

本章重点介绍物质发生变化过程中的一些重要的基本定律。

§ 1-1 理想气体状态方程和分压定律

一、理想气体状态方程

当一定量气体处于一定压力和温度时，则具有确定的体积，就称为该气体处于一定状态。经研究表明，当气体在压力不太高，温度不太低的条件下，气体的体积(V)、压力(p)、温度(T)和物质的量(n)之间存在如下定量关系式：

$$pV = nRT$$

式中： R 为摩尔气体常数。

应用此方程时，采用的基本单位为：压力为 Pa(帕)、体积为 m^3 (立方米)、温度为 K(开)、物质的量为 mol(摩尔)。在标准状况下摩

尔气体常数等于 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在通常温度和压力下,该方程对绝大多数气体都是适用的,一般误差都较小。如果温度过低和压力过高时,根据该方程计算的结果,将会有较大的误差。严格地讲,理想气体状态方程只适用于气体分子本身不占空间和分子间不存在作用力的所谓理想气体。对于真实气体来讲,只有在低压和高温条件下才能近似地看成理想气体。

例 1-1 容积为 30 dm^3 的钢瓶中,在温度为 293.15 K ,压力为 1013.25 kPa 下装入某种气体,试计算该气体的摩尔数。

解:已知该气体的体积 $V = 30 \text{ dm}^3 = 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

根据理想气体状态方程式 $pV = nRT$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1013.250 \text{ Pa} \times 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} = \frac{1013.250 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \times 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} = 12.47 \text{ mol}$$

式中单位换算:

1 帕为 1 牛顿(N)的力作用在 1 m^2 面积上所产生的压力

$$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$$

1 焦耳为 1 牛顿力在沿着力的方向上移过 1 m 距离所做的功,即 $\text{J} = \text{N} \cdot \text{m}$ 。

如上所述,当气体处于一定压力、温度和体积时,物质的量也就确定了,则称为该气体处于一定的状态。即气体的状态可以用物理量来描述。这些描述气体状态的物理量称为状态函数,如 p 、 V 、 T 都是状态函数。描述气体状态时,不必把所有状态函数都表示出来,可以选取其中几个物理量作为独立参量,它们的数值确定后,气体的状态也就确定了。

若改变上述某些物理量时,气体将从原来的状态(始态)变为另一种状态(终态)。状态发生变化时,状态函数的改变只取决于始态和

终态,而与变化的途径无关。

二、分压定律

理想气体状态方程与气体的组成无关。当几种不同气体同时存在,相互之间又不发生化学反应时,它们就互不干扰,如同单独存在于容器中一样。混合气体中每一组分气体产生的压力,不因其他组分气体的存在而有所改变,和它单独占有整个容器时所产生的压力相同。组分气体对容器所施加的压力,叫做该组分气体的分压力(简称分压)。分压力等于在同温度下组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。

1801年,道尔顿(J Dalton)通过实验,归纳出:混合气体的总压力等于混合气体中各组分气体分压力之和。这一结论称为分压定律。可表示为:

$$p = p_A + p_B + p_C + \cdots$$

式中: p 为混合气体总压力;

p_A 、 p_B 、 p_C 分别为 A 、 B 、 C 气体的分压力。

设混合气体含 A 、 B 两组分气体, n_A 、 n_B 表示 A 、 B 两组分气体的物质的量, V 为混合气体体积。根据理想气体状态方程:

$$p_A V = n_A RT \quad p_B V = n_B RT$$

$$p = p_A + p_B = \frac{n_A + n_B}{V} RT$$

设, n 为混合气体中两种气体的物质的量之和,即 $n = n_A + n_B$

可得 $\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n} \quad \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$

或 $p_A = \frac{n_A}{n} p \quad p_B = \frac{n_B}{n} p$

式中: $\frac{n_A}{n}$ 、 $\frac{n_B}{n}$ 称为 A 、 B 组分气体的物质的量分数(摩尔分数)。

因此,混合气体中某组分气体的分压力等于该组分气体的物质的量分数与混合气体总压力的乘积。

实际工作中,用压力表测量的是混合气体的总压力,直接测量某组分气体分压力是困难的,通常是对混合气体进行分析,测出各组分气体的物质的量或体积分数,然后通过计算求得某组分气体的分压力。

§ 1-2 能量和能量守恒定律

在化学反应中,除发生物质的变化外,常常伴随着各种形式的能量变化。研究化学反应中能量的转换规律及其定量关系的学科称为化学热力学。

物质发生化学变化可以向人类提供具有不同性能的各种物质,同时还提供巨大的能量。目前世界能源的 90% 都来自化学反应。

研究和开发能源是当今世界的重要课题。所谓能源,是能够提供能量的自然资源。能源包括多种形式,如燃料、核能、太阳能等。石油和天然气是燃料类能源,它们是从自然界取得的未经加工的能源,称为一次能源。各种石油制品,如汽油、煤油、柴油等经过加工而取得的能源,称为二次能源。

一、体系和环境的概念

任何物质和它周围的其他物质总是相互联系的。为了便于研究,常常人为地把所研究的物质和周围的其他物质划分开,作为研究的对象。这种被研究的对象叫做体系(或系统);体系以外的与体系有密切联系的其他物质或空间部分叫做环境。例如,在一只烧杯中,我们研究盐酸和氢氧化钠在水溶液中的中和反应,那么含有盐酸和氢氧化钠的水溶液就是我们研究的对象,称为体系;而盛溶液的烧杯及溶液上方的空气等就是环境。

体系和环境有着密切的联系。按照体系和环境的相互关系的不同,可将体系分为三种类型。

敞开体系:体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换。

封闭体系:体系和环境之间,没有物质交换,只有能量交换。

孤立体系:体系和环境之间,既没有物质交换,又没有能量交换。

在适当的条件下,我们可以选择其中一种类型的体系进行问题的研究。

二、内能、热和功的概念

(一) 内能

体系内部的能量称为内能,用符号 U 表示。它包括:(1) 分子运动的动能;(2) 分子之间相互作用的势能;(3) 分子中原子和电子相互作用和运动的能量;(4) 原子核内的能量。一定量某种物质的内能是由物质的种类、温度、体积等性质决定的,所以内能也是体系的一个性质,是一个状态函数。当体系状态发生变化时,内能的变化值只取决于体系的始态与终态,与变化的途径无关。

由于体系内部质点运动及相互作用相当复杂,所以体系内能的绝对值难以确定。然而在实际问题中,主要考虑的是内能的变化值。当体系发生变化时,内能的变化值 ΔU 可以由体系和环境之间所传递的热和功来确定。

符号“ Δ ”表示两个物理量之间的差值。

(二) 热和功

热和功是体系与环境之间传递能量的两种基本形式。

体系和环境之间由于温度差而传递的能量称为热。因此,热是一种传递中的能量,总是与过程密切联系的,热不是状态函数。热力学中,热通常用符号 Q 表示。习惯上规定:体系吸热 Q 为正值;体系放热 Q 为负值。

除热以外,体系和环境之间以其他形式传递的能量称为功。热力学中,功用符号 W 表示。功有多种形式,通常分为体积功和非体积功两大类。由于体积变化而与环境交换的能量称为体积功。对于恒压过程,当压力为 p ,体积由 V_1 变到 V_2 时,体积功为:

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

除体积功以外的其他功统称为非体积功,如电功、表面功等。功也是与过程密切联系的,也不是状态函数。热力学中规定:环境对体系做功, W 为负值;体系对环境做功, W 为正值。

热和功的单位均为能量单位。在 SI 制中,能量单位为焦(J)或千焦(kJ)。

三、能量守恒定律

科学实验证明:“在任何过程中,能量是不会自生自灭的,只能从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中能量的总值不变。”这个规律称为能量守恒定律。

如果体系处于某一状态,具有一定的内能 U_1 ,当体系从环境吸收一定的热 Q ,从而使体系内能增加;同时体系在恒压下膨胀,克服外压做体积功而又消耗了体系的内能,使体系变到另一状态。此时体系的内能 $U_2 = U_1 + (Q - W)$

故
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

上式为能量守恒定律的一种数学表示式。

四、恒容反应热和恒压反应热

化学反应的进行常常伴随着吸热或放热。当生成物的温度和反应物的温度相同,且反应过程中只做体积功时,化学反应中所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应,通称反应热。

热是与过程有关的物理量。物理化学过程一般可在两种不同条件下进行,一种是恒容过程,例如,在密闭刚性的容器中进行的反应。另一种是恒压过程,例如,在大气压于敞口容器中进行的反应。同一反应,如果分别在恒容或恒压条件下进行,体系与环境之间传递的热量一般是不同的。

如果化学反应在恒容条件下进行,这时的反应热叫做恒容反应热,用符号 Q_v 表示。在恒容条件下,体系没有体积的改变,体系与环