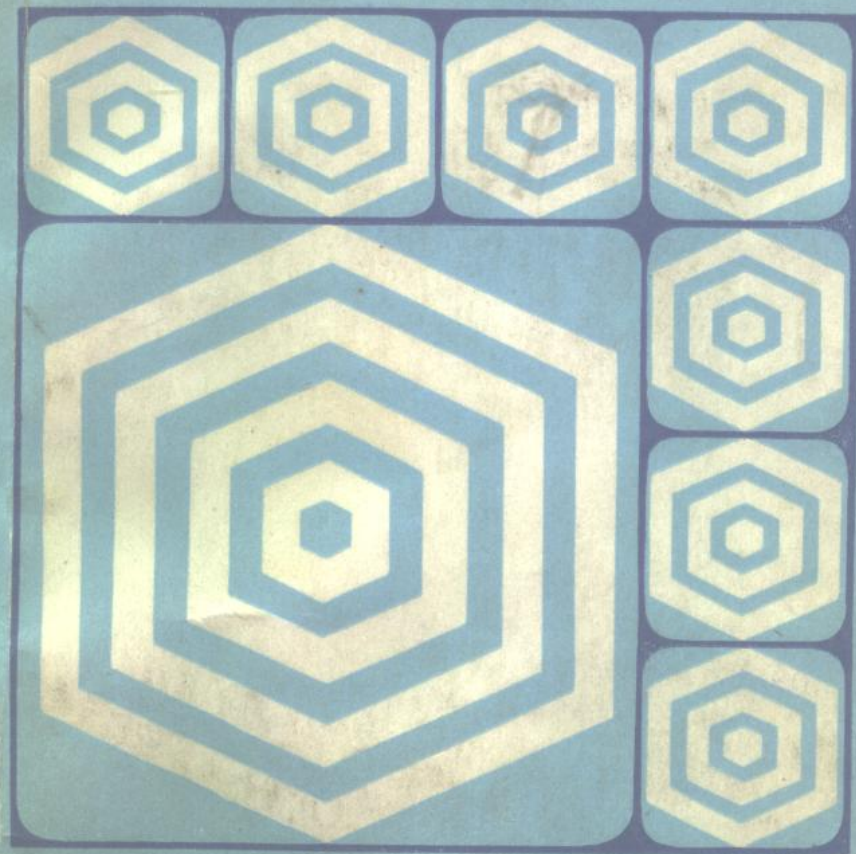




现代化学基础

第一册

北京大学 王连波 赵钰琳 丁 鑑编

化学工业出版社

54.1
126

现代化学基础

第一册

北京大学 王连波 赵钰琳 丁鑑 编

zk556/12

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是理、工、医、农、师各类高等院校非化学、化工类专业《普通化学》和《无机化学》的通用辅导教材。

全书分三册。本册包括气体和溶液、化学热力学基础、化学平衡、化学动力学基础、电解质溶液和酸碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应及电化学基础等七章。书中基本内容的阐述详尽易懂，基本概念基本原理的表述清楚简洁，书中有较多的例题，可帮助读者加深对基本概念和基本原理的理解，并掌握解题的方法。每章有小结，并附有一定数量的思考题和习题，书末给出习题答案和部分题解。本册共有二次阶段测验，以供读者检查学习情况之用。

本书可作为理、工、农、医、师各类高等院校，电视大学，业余大学的教材，也可供参加高等教育自学考试人员选用。

现 代 化 学 基 础

第 一 册

北京大学 王连波 赵钰琳 丁鑑 编

责任编辑：郁文林

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $18^{7/8}$ 字数516千字印数1—5:170

1987年9月北京第1版1987年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3924定价4.65元

前 言

在教学过程中我们深切地感到需要一本既符合教学大纲的要求又便于自学、内容较新、重点突出的大学一年级化学参考书。“现代化学基础”就是为此目的而编写的。在编写过程中我们参照了近年来国内外出版发行的多种“普通化学”、“无机化学”教材及有关资料，并注意结合我们的教学实践。本书第一、二册重点介绍了无机化学方面的基础知识，特别是化学反应的基本原理和重要元素、重要无机化合物的性质及其变化规律；第三册重点介绍了有机、高分子、生物及环境化学等方面的基础知识。本书除可作为非化学、化工类高校学生的参考书外，化学、化工类的学生也可选有关章节作为参考。另外具有和相当于高中文化程度、立志于自学理、工、农医、师范等各专业的读者亦可选此书为参考。

为了便于读者学习，在内容的选取和编写上采用了讲解和辅导的方式，从形象、通俗的实例出发引出化学概念，然后逐渐展开深入，文学叙述力求简明、易懂。对在学习易混淆的概念以及各章的重点难点都作了较为详尽的说明。目录中以“*”号表示。文中以小体字印刷的内容多为化学、化工类专业大纲的要求，编入书中以帮助读者加深对所学内容的理解。

每章都设有内容提要，向读者介绍本章所要讲述的主要内容；每节之后附有巩固基本概念的思考题；每章之后附有小结及一定数量的习题；每单元（篇）之后附有测验试题。为了帮助广大读者掌握一般的解题方式，书中配有较多的例题，每册都附有习题及测验试题的参考答案，对难度稍大的习题还有较为详细的解题过程。

目前国际单位制（SI）正在世界各国推广、我国国务院于1984年2月27日颁布了关于在我国统一实行法定计量单位的命令。因此本书除个别单位外其余都采用了法定计量单位。

本书第一册及第二册的第十至第十三章由北京大学化学系张淑声副教授审阅；第二册的第八、九章由北京大学化学系周公度副教授审阅；第三册由北京大学生物系沈同教授审阅。马洪藻同志为本书绘图。另外我们在编写过程中得到很多同志的关心和帮助，在此一并表示衷心的感谢。诚恳地希望广大读者对书中的不当之处或错误提出批评和建议。

编者1985年12月于北京

目 录

第一篇 化学热力学动力学基础

第一章 气体和溶液	1
第一节 气体定律	1
一、理想气体状态方程式	2
二、道尔顿 (Dalton) 气体分压定律	10
三、*真实气体与理想气体的偏差	17
思考题	20
第二节 溶液的浓度	20
一、溶液浓度的表示法	21
二、浓度的换算	28
思考题	31
第三节 稀溶液的依数性	32
一、溶液的蒸气压降低	32
二、溶液的沸点升高	38
三、溶液的凝固点降低	41
四、溶液的渗透压	45
思考题	50
本章小节	50
习题	52
第二章 化学热力学基础	54
第一节 热化学	55
一、反应热效应的测定	55
二、焓和焓变	59
三、热化学方程式	63
四、反应热效应的计算	65
思考题	78

第二节 热力学第一定律	79
一、热力学中常用的术语及概念	79
二、热力学第一定律	83
三、热力学第一定律在化学中的应用	85
思考题	87
第三节 反应的自发性	88
一、自发反应	88
二、可逆过程	90
三、焓变与自发反应	96
四、熵和熵变	97
五、自由焓和自由焓变	103
六、吉布斯—赫尔姆霍茨公式	109
思考题	114
本章小结	115
习题	118
第三章 化学平衡	121
第一节 可逆反应与平衡常数	122
一、可逆反应与平衡态	122
二、平衡常数	123
三、多重平衡	129
思考题	131
第二节 自由焓变和平衡常数	132
一、自由焓变和平衡常数的关系	132
二、平衡常数的应用	135
三、有关平衡常数的计算	142
思考题	144
第三节 化学平衡的移动	145
一、浓度对平衡移动的影响	145
二、总压力对平衡移动的影响	148
三、温度对平衡移动的影响	152
四、勒夏特利原理	155
思考题	156
本章小结	157

习题	158
第四章 化学动力学基础	162
第一节 化学反应速度	162
一、化学反应速度的表示	163
二*、瞬时速度的计算方法	166
思考题	167
第二节 反应速度和浓度的关系	168
一、质量作用定律	169
二、反应机理	173
三、质量作用定律的计算实例	177
四*、反应物浓度与时间的关系	179
思考题	189
第三节 反应速度和温度的关系	190
一、范特荷夫规则	190
二、阿仑尼乌斯方程	192
思考题	196
第四节 反应速度理论	197
一、有效碰撞理论	197
二、过渡状态理论	206
思考题	208
第五节* 反应速度和催化剂的关系	209
一、催化作用	209
二、催化剂的基本特征	210
三、均相催化和多相催化	212
四、酶催化	216
思考题	215
本章小结	216
习题	218
第一单元 检查试题	221

第二篇 溶液中的化学平衡

第五章 电解质溶液和酸碱电离平衡	224
-------------------------------	-----

第一节 电解质溶液理论	224
一、电解质与非电解质	224
二、阿仑尼乌斯电离理论	226
三、德拜—休克尔离子互吸理论	232
四*、近代电解质溶液理论	237
思考题	238
第二节 水的电离及溶液的pH值	239
一、水的电离	239
二、溶液的pH值	242
三*、酸碱指示剂	246
思考题	250
第三节 弱酸弱碱的电离平衡	251
一、一元弱酸弱碱的电离平衡	251
二、多元弱酸弱碱的电离平衡	260
三、多元有机弱酸的电离	268
思考题	269
第四节 酸碱理论	270
一、酸碱电离理论	270
二、酸碱溶剂理论	272
三、酸碱质子理论	274
四、酸碱电子理论	284
思考题	286
第五节 盐类的水解	287
一、一元弱酸盐、弱碱盐的水解	288
二、多元弱酸盐、弱碱盐的水解	301
三、酸式盐的水解	308
四、影响水解的因素	311
五、盐类水解的应用	316
思考题	317
第六节 电离平衡的移动	318
一、酸度对电离平衡的影响	318
二、同离子效应	321
三、盐效应	326

思考题	326
第七节 缓冲溶液	327
一、缓冲溶液的组成	329
二、缓冲作用的机理	329
三、缓冲能力	331
四、缓冲溶液pH值的计算	336
五、缓冲溶液的配制	341
六、缓冲溶液的应用	345
思考题	346
第八节 酸碱反应	347
一、酸碱反应类型及溶液 pH值的计算	347
二*、酸碱滴定	354
三、酸碱反应的应用	357
思考题	358
本章小结	359
习题	364
第六章 沉淀溶解平衡	367
第一节 溶度积	367
一、难溶电解质的沉淀溶解平衡	367
二、溶度积原理	369
三、溶度积和溶解度之间的关系	371
四*、溶度积和标准自由焓变	376
思考题	378
第二节 沉淀的生成	379
一、沉淀生成的条件	379
二、盐效应和同离子效应	381
三、沉淀剂的用量	387
四、影响沉淀完全的因素	388
五、分步沉淀	390
思考题	395
第三节 沉淀的溶解	396
一、沉淀的溶解	396
二*、弱酸盐在酸中的溶解	401

三、沉淀的转化	405
思考题	408
第四节 沉淀反应的应用	409
一、无机制备中的应用	409
二、分离提纯物质	410
三、生物化学及药物制备中的应用	411
本章小结	412
习题	414
第七章 氧化还原反应 电化学基础	417
第一节 氧化还原反应	418
一、氧化数	418
二、氧化还原反应方程式的配平	422
三、氧化还原当量	430
思考题	434
第二节 原电池	435
一、原电池的构造和原理	435
二、半电池和电对	440
三、电池符号	441
思考题	443
第三节 电极电势	444
一、电极电势的产生	444
二、标准电极电势的测定	446
三、标准电极电势表	451
四、标准电极电势的应用	453
思考题	457
第四节 电动势和自由焓变	458
一、电池电动势和反应自由焓变的关系	458
二、电池电动势的应用	460
思考题	466
第五节 影响电极电势的因素	467
一、能斯特方程式	467
二、温度对电极电势的影响	470
三、浓度对电极电势的影响	472

四、酸度对电极电势的影响	475
五、沉淀的生成对电极电势的影响	486
六、形成配合物对电极电势的影响	489
七、生成弱电解质对电极电势的影响	490
思考题	491
第六节 元素电势图	492
一、元素电势图	493
二、元素电势图的应用	496
思考题	500
第七节 电解	501
一、电解池的结构和电解反应	501
二、分解电压和过电压	503
三、放电次序和电解产物	508
四、电解的应用	516
思考题	517
第八节 金属的腐蚀与防护	518
一、化学腐蚀	518
二、电化学腐蚀	519
三、金属的防护	523
思考题	526
第九节 化学电源	527
一、一次性电池	527
二、蓄电池	529
三、燃料电池	532
思考题	534
本章小结	534
习题	537
第二单元 检查试题	540
习题参考答案	544
附录一 一些基本物理常数	571
附录二 单位换算	572

附录三	水在不同温度时的饱和蒸气压	573
附录四	一些物质的标准生成焓、标准生成 自由焓和标准熵数据	574
附录五	一些水合离子的标准生成焓、标 准生成自由焓和标准熵数据	578
附录六	一些物质的标准燃烧焓	579
附录七	一些弱碱、弱酸在水溶液中的电离常数	580
附录八	一些物质的溶度积	582
附录九	标准电极电势	583
附录十	一些配合物的稳定常数	586
附录十一	法定计量单位制	587
附录十二	化学元素的名称与符号	590

第一篇 化学热力学动力学基础

第一章 气体和溶液

内容提要

1. 在复习中学已学过的气体定律的基础上，重点介绍理想气体状态方程式、道尔顿分压定律的基本内容 and 应用；
2. 在分析溶液基本特性的基础上，系统地介绍溶液浓度的表示方法及浓度单位之间的换算；
3. 在指出稀溶液性质与溶质性质无关的基础上，详细介绍难挥发非电解质稀溶液的依数性，包括蒸气压降低，沸点升高、凝固点降低和渗透压。

第一节 气体定律

在通常的温度和压力条件下，物质的聚集状态主要有气态、液态和固态，常称为物质的三态^①。物质的三态中以气体的性质最为简单，固体次之，液体最复杂，因此，人们对气态的研究较早，认识也较清楚。

气态物质分子间吸引力非常小，分子间距离与其分子本身相比大得多，而且气体分子都处于快速的、独立的、无规则的运动之中。气体的一些物理性质可近似认为与其化学组成无关，而与温度、压力和体积有关。

人们在研究、总结气体定律的过程中，为避开实际气体的复杂性，采用了“近似处理法”，即对所研究的体系做了一些合理的假

① 在特定条件下，物质还可以其它聚集状态（如等离子体态）的形式存在。

设，抽象出理想化的气体模型，这种气体模型虽然与实际气体有一定的偏离，但只要稍加修正，可与实际气体基本相符。

理想气体模型是根据气态物质的性质做了两点假设：

(1) 由于分子间距离很大，容器的容积远远超过分子本身所占的体积，因而，气体分子本身的体积可以忽略不计。

(2) 因分子间有较大的距离，所以气体分子间的吸引力，即分子间的相互作用力可以忽略不计。凡是符合以上两点假设的气体都称之为**理想气体 (Ideal Gas)**。

理想气体是一种人为的气体模型，模型的建立是为了简化问题，便于研究，这种研究实际气体的方法是常用的科学研究方法。在其它问题的研究中有时也会用到这种“近似处理法”。气体定律就是在理想气体模型的前提下总结出来的。

一、理想气体状态方程式

一定质量（如1摩尔）的理想气体的状态受到三个可变因素的影响，即受温度（Temperature，用T表示）、压力（Pressure，用P表示）^①、体积（Volume，用V表示）的影响。这三个可变因素之间并不是孤立的，而存在着相互制约的关系。

中学物理课中介绍的气体定律是关于温度或压力单独发生变化对气体体积的影响。这一节中主要介绍当温度和压力同时变化，对一定质量的理想气体体积的影响以及在此基础上推导出的理想气体状态方程式。

1. 温度或压力变化对一定质量的理想气体体积的影响

现将中学所学气体定律总结于表1-1，以便于对比。

2. 温度和压力同变化对一定质量的理想气体体积的影响

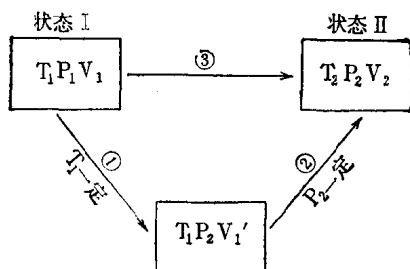
由表1-1可见，在应用波义耳定律和查理-盖·吕萨克定律时，都必须固定温度和压力中的一个可变因素。但在实际工作中，常常遇到的情况是温度和压力同时发生变化，在这种情况下，一定质量的理想气体的体积将发生怎样的变化呢？

^① 在大学化学课本中“压力”一词即为中学物理中“压强”的概念。

表 1-1 气体定律

定律名称	不变因素	数学表达式	文字叙述
波义耳(Boyle)定律	n (摩尔数) T (温度)	$PV = \text{常数}$ 或 $P_1 V_1 = P_2 V_2$	在恒温下, 一定质量的理想气体, 其体积与所承受的压力成正比
查理-盖·吕萨克(Charle-Gay-Lussac)定律	n P (压力)	$\frac{V}{T} = \text{常数}$ 或 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	在恒压下, 一定质量的理想气体, 其体积与之热力学温度成正比
阿佛加德罗(Avogadro)定律	T P V	$n_1 = n_2$	同温、同压、同体积下, 任何理想气体的摩尔数相等

假如某一定质量的理想气体从状态 I (T_1 、 P_1 、 V_1) 变化到状态 II (T_2 、 P_2 、 V_2), 可以通过两种方式来完成, 见下图。



第一种方式是经过程 (3), 直接达到状态 II; 第二种方式是经过程 (1) 和 (2) 达到状态 II。下面我们详细分析一下第二种方式的两个过程。

过程(1) T_1 一定, 压力由 $P_1 \rightarrow P_2$,

体积由 $V_1 \rightarrow V_1'$,

根据波义耳定律 $P_1 V_1 = P_2 V_1'$, 得到

$$V_1' = \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad \text{①}$$

过程(2) P_2 一定, 温度由 $T_1 \rightarrow T_2$,

体积由 $V'_1 \longrightarrow V_2$ 。

根据查理-盖·吕萨克定律

$$\frac{V'_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (2)$$

将①式代入②式得到

$$\frac{P_1 V_1}{T_1 P_2} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\text{整理后得到 } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\text{或 } \frac{PV}{T} = \text{常数} \quad (3)$$

③ 式为一定质量的理想气体在温度、压力同时发生变化时与体积之间的关系式。

3. 理想气体状态方程式

在③式的推导过程中，对一定质量的理想气体未作具体规定，这样比例常数可以存在不同值，使用起来很不方便。若将一定质量规定为 1 摩尔，则相应气体的体积为摩尔体积（用 V_m 表示），此时比例常数用 R 表示

$$R = \frac{PV_m}{T} \quad (4)$$

若有 n 摩尔的理想气体，则相对应的气体体积

$$V = nV_m \quad (5)$$

将⑤式代入④式

$$\frac{P \cdot \frac{V}{n}}{T} = R \quad (6)$$

⑥式两端同乘以 n 则

$$\frac{PV}{T} = nR$$

或写成