



面向 21 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

大学化学

(上 册)

傅献彩 主编



高等 教育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

大学化学

(上 册)

傅献彩 主编



高等 教育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书为高等学校面向 21 世纪课程教材。将原分属于无机化学和化学分析的教学内容融合在一起,建立一个新的体系,加强基础,突出重点,简明清晰,便于自学。全书分上、下两册。上册以化学原理为主,主要介绍化学热力学和化学平衡的基础,将定量化学分析纳入化学平衡中;下册以元素化学为主,在介绍结构理论的基础上,按区介绍各族元素的基础知识。每章后附课外参考读物和习题,书后附有习题答案、附录等。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学 上册/傅献彩主编. —北京:高等教育出版社, 1999(2001 重印)

ISBN 7-04-007606-3

I . 大… II . 傅… III . 化学 - 高等学校 - 教材 IV . 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 24168 号

大学化学(上册)

傅献彩 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16

版 次 1999 年 9 月第 1 版

印 张 29.75

印 次 2001 年 5 月第 2 次印刷

字 数 540 000

定 价 24.90 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前　　言

党的十一届三中全会以来的方针政策,以及邓小平同志关于教育要“面向现代化,面向世界,面向未来”的重要指示,一直是当前教学改革的指导方针。1990年原国家教委在兰州召开全国高等理科教育工作座谈会,分析了当前的形势,明确了深化改革的目标和指导思想,提出了“加强基础、重视应用、分流培养”的原则,继而又在全国建立了理科化学学科教学与研究人才培养基地。之后不久,理科化学教学指导委员会开展了一系列的活动,如研究教学计划的修改,制定各门课程的基本要求,研究新的教学体系,并开始在个别学校试点。凡此种种都大大地推动了教学改革的进程。南京大学校、院两级领导也十分重视教学改革,并在实质上为教学改革提供了有利的条件。

面对现代化化学学科的飞速发展,以及国家建设对人才的要求,如何深化教学改革,把各项基本原则贯彻到化学及有关专业的课程改革之中,迎接21世纪的挑战,这的确是一个十分重要而有深远意义的课题,也是一项十分艰巨的任务。

早在1989年秋,南京大学化学系为了删繁就简、精简学时、避免重复讲授,适当地(定性地)对一年级学生讲授一些化学中的基本原理,开始把无机化学和定量化学分析两门课合并,把两门课的实验也合并,分别开设大学化学和大学化学实验,并在一年级的部分学生中作改革试点。两年后即1991年在全系推广实行。这一改革实验是在化学系名誉系主任戴安邦院士的倡议和主持下进行的。戴先生不顾年事已高,对于这项改革自始至终倾注了极大的关心,从教学计划和教学大纲的制定到教材的组织编写,无不提出了一系列具体的指导意见。

此项改革实验还得到了原国家教委高教司理科处的大力支持。1991年10月委托南京大学化学系召开“大学化学和大学化学实验研讨会”,全国40多所兄弟院校的代表出席了会议,陈祖福处长莅临并作了重要发言。1993年又将《大学化学》课程教材体系的研究列入了“国家教委高等教育教材研究课题计划”。

本教材的基本内容遵照:“化学专业本科基本培养规格和教学基本要求”以及“化学专业及应用化学专业化学教学基本内容”两个文件的精神,将原来分属于无机化学和定量化学分析两个教学体系的内容融合起来,试图建立一个新的

2 前言

体系。从宏观到微观,利用一些宏观规律解释化学反应中的现象。然后在初步了解原子、分子结构理论的基础上,阐明元素的周期性,以及相应化合物的性质和它们的内在联系。具体地说,是把化学热力学的一些基本原理,早期溶入一年级的教学之中,通过对化学反应过程中的能量关系、化学反应的方向和化学平衡问题,以及反应的速率问题的理解,提高学生认识事物的能力。对定量化学分析中的酸碱滴定、配位滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定部分,则纳入平衡体系之中,作为酸碱平衡、配位平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡的延伸。这些内容基本上应能满足将来从事分析专业工作的一般学生的需要。如果与过去定量化学分析所包含的内容相比,材料可能有所精减,但对于将来从事分析的学生来说,有些内容可以在后继选修课中得到补充和完善。编者认为对一门课程,课堂上不宜讲得过细过宽,重要的问题是使学生对基础知识的了解和掌握,通过了解前人对解决问题的思想和方法,通过例题和习题,提高学生自学的能力、认识和分析事物的能力,最终提高解决问题的能力。

这一改革的直接结果是精简了学时,减少了重复,减轻了学生的负担,本课程的讲授时数,基本上可控制在 130 学时左右,为学生在其他方面的全面发展留出空间。也有利于教学计划中其他后继课的安排。也加深了无机化学和定量化学分析的联系,并且把化学实验从一开始就建立在“定量”的基础上,树立严格 的“量”的概念。

本教材的初稿是在戴寰教授主持编写的《无机化学》教材的基础上,增加了有关定量化学分析的内容,由几位教师分工编写而成,并以讲义的形式,分上下两册铅印供学生使用。参加此项工作的有:周以泉、朱慧珍、魏元训、张世华等几位同志。遗憾的是戴寰教授在加拿大进修探亲期间不幸去世,教材的继续修订工作,基本上处于停顿状态。在 1996 年高等学校化学教学指导委员会无机化学和分析化学教学指导组的会议上,再次考虑此书的出版问题,会议一致认为应该尽早出版,并把此书列入高等教育出版社出版计划。在短短一年多的时间里,我们根据审稿意见以及在多年教学中所发现的问题,对原讲义进行了全面的修改,特别是对上册作了较大幅度的调整。

参加本次修订工作的有:周以泉(第 6,7,8,9,10 章及附录)、朱慧珍(第 1,2,9,13,14,16,17 章)、魏元训(第 3,4,12,18,19,20 章)、张世华(第 5,11,15 章及有关章节中定性分析部分)和傅献彩(绪论),最后由傅献彩教授修订定稿。周以泉同志在全过程中负责整理等工作,付出了大量艰辛的劳动。

本书分上下两册,上册主要是从宏观角度讨论化学反应过程的一些基本规律;下册则包括原子、分子、结构以及元素及其化合物的性质。

本书在编写过程中,尽量注意其易读性,以便于学生自学。经验证明,在学生课前自学的基础上提纲挈领地重点讲授,收效较好。经验证明,学生必须自己

动手演算一定数量的习题,这是十分必要的,这非但能提高学生的独立思考能力,同时也可提高学生利用所学过的知识解决实际问题的能力。

本书对内容所涉及的一些著名化学家,简要列出了他们的小传,供同学们参考,藉以激励学生的学习志趣。

书中在每章之末,推荐了一些课外参考读物,大部分取自易于获得的期刊或书籍供读者选读,以扩大学生的知识面,也可以提高学生的学习兴趣。

本书从初稿开始至今,经历的时间较长,在此期间有不少同志曾阅部分书稿,并提出了许多宝贵的意见,编者在此一并表示感谢。清华大学宋心琦教授在百忙之中审阅本书稿,提出许多宝贵的建议,并指出了不足之处,编者谨向他表示衷心的感谢。

在编写过程中,高等教育出版社朱仁编审提出了许多宝贵意见,还为我们提供了一些参考资料。南京大学配位化学研究所忻新泉教授、化学化工学院院长姚天扬教授、副院长王志林副教授自始至终给予了热情支持和帮助,对此编者表示衷心的感谢。

本书在量和单位方面,采用了有关国家标准。

在本书的编写过程中,参考了国内外出版的一些教材和著作,并从中得到了启发和教益。

尽管我们做了一些努力,但此项改革毕竟是一种尝试且是一项较为复杂的工作。限于编者水平,以及在时间上较为紧迫,错误和不当之处在所难免,恳切地期望专家和同行以及使用本书的教师和同学们提出宝贵的意见,以便在重印或有机会再版时,得以更正。

编 者

1999年2月于南京大学化学化工学院

责任编辑 朱仁
封面设计 张楠
责任绘图 尹文军
版式设计 周顺银
责任校对 王效珍
责任印制 杨明

06
2342





面向 21 世纪课程教材



普通高等教育“九五”
国家教委重点教材

目 录

(上册)

绪论	(1)
1. 化学发展历史的简单回顾	(1)
2. 化学的定义	(5)
3. 化学的分类	(6)
4. 化学方法	(7)
5. 现代化学的发展趋势和前沿领域	(8)
6. 大学化学课程的学习方法	(8)
7. 我国的法定计量单位	(10)
8. 有效数字	(14)
8.1 什么是有效数字	(14)
8.2 数的修约	(15)
8.3 有效数字的计算规则	(17)
课外参考读物	(19)
习题	(19)
第 1 章 物质的聚集状态	(20)
1.1 气体	(21)
1.1.1 低压气体的几个经验定律	(21)
1.1.2 理想气体的状态方程式	(23)
1.1.3 混合理想气体的分压定律和分体积定律	(26)
1.1.4 气体的扩散——格雷姆扩散定律	(29)
1.1.5 气体的分子运动论	(30)
1.1.6 分子运动的速率分布	(33)
1.1.7 实际气体——范德华方程	(36)
1.1.8 气液间的转化——实际气体的等温线	(39)
1.2 液体	(41)
1.2.1 液体的微观结构	(41)
1.2.2 液体的蒸气压	(42)
1.2.3 液体的沸点	(44)

2 目录

1.2.4 液体的表面张力	(45)
1.2.5 液晶	(47)
1.3 水	(48)
1.3.1 纯净水的获得	(48)
1.3.2 水的结构	(49)
1.3.3 水的物理性质	(50)
1.3.4 水的相图	(50)
1.3.5 重水	(52)
*1.3.6 水的污染——环境保护	(53)
1.4 超临界状态	(55)
1.5 等离子体和超高密度态	(57)
1.5.1 等离子体——物质的第四态	(57)
1.5.2 超高密度态	(58)
课外参考读物	(59)
习题	(59)
第2章 溶液和胶体	(61)
2.1 溶液	(61)
2.1.1 溶液的形成	(61)
2.1.2 溶液浓度表示法	(62)
2.1.3 难挥发非电解质稀溶液的依数性	(64)
2.2 分散系统	(69)
2.2.1 溶胶的制备	(70)
2.2.2 溶胶的性质	(70)
2.2.3 双电层和电动电势	(72)
2.2.4 溶胶粒子的结构——胶团	(73)
2.2.5 溶胶的稳定性和聚沉作用	(74)
2.3 大分子溶液	(76)
课外参考读物	(76)
习题	(77)
第3章 化学反应过程中的热效应	(78)
3.1 引言	(78)
3.2 几个基本概念	(79)
3.2.1 系统与环境	(79)
3.2.2 状态和状态函数	(80)
3.2.3 过程和途径	(81)
3.2.4 热和功	(81)
3.3 能量守恒和转化定律——热力学第一定律	(83)
3.4 热力学能(U)	(84)

3.5 焓(H)——定压下的热效应	(86)
3.5.1 焓	(86)
3.5.2 热容	(87)
3.5.3 化学反应的热效应和反应进度(ξ)	(88)
3.5.4 摩尔焓变	(90)
3.6 标准状态	(90)
3.7 盖斯定律	(92)
3.8 反应热的求算	(93)
3.8.1 标准摩尔生成焓	(93)
3.8.2 燃烧热(或燃烧焓)	(95)
课外参考读物	(96)
习题	(96)
第4章 化学反应的方向和限度	(99)
4.1 引言	(99)
4.2 可逆过程和最大功	(101)
4.3 自发变化的方向性	(105)
4.4 热力学第二定律	(107)
4.4.1 自发变化的共同特性——不可逆性	(107)
4.4.2 热力学第二定律	(108)
4.5 等温等容条件下变化方向的判断——亥姆霍兹函数(A)	(109)
4.5.1 等温过程中的最大功	(109)
4.5.2 亥姆霍兹自由能	(111)
4.5.3 等温等容条件下变化方向的判断	(112)
4.6 等温等压下变化方向的判断——吉布斯自由能(G)	(113)
4.6.1 吉布斯自由能	(113)
4.6.2 等温等压条件下变化方向的判断	(114)
4.7 几种物质的吉布斯自由能表示式	(115)
4.7.1 理想气体的吉布斯自由能表示式	(115)
4.7.2 溶液中各组分吉布斯自由能的表示式	(116)
4.7.3 凝聚态的吉布斯自由能	(117)
4.8 标准摩尔生成吉布斯自由能	(117)
4.9 熵(S)	(118)
4.9.1 熵的统计意义——熵和混乱度	(119)
4.9.2 熵变的计算——热力学第三定律	(121)
4.9.3 熵和其他几个热力学函数之间的关系	(123)
课外参考读物	(124)
习题	(124)
第5章 化学平衡	(128)

4 目录

5.1 可逆反应和化学平衡.....	(128)
5.1.1 可逆反应.....	(128)
5.1.2 化学平衡.....	(129)
5.2 化学平衡定律和经验平衡常数.....	(130)
5.2.1 化学平衡定律.....	(130)
5.2.2 均相化学平衡和多相化学平衡.....	(132)
5.2.3 经验平衡常数.....	(133)
5.3 化学反应等温式和标准平衡常数.....	(136)
5.3.1 化学反应等温式和标准平衡常数.....	(137)
5.3.2 活度和逸度的概念.....	(140)
5.4 化学反应进行方向的判据.....	(142)
5.4.1 利用等温式判别反应的方向.....	(142)
5.4.2 由式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 判别反应的方向	(144)
5.5 影响化学平衡的因素——平衡移动原理.....	(145)
5.5.1 分压(或浓度)的影响.....	(145)
5.5.2 压力的影响.....	(147)
5.5.3 温度的影响.....	(149)
5.5.4 同时平衡和耦合反应.....	(152)
课外参考读物	(154)
习题	(155)
第6章 酸碱平衡和酸碱滴定法	(159)
6.1 电解质溶液理论简介	(159)
6.1.1 阿伦尼乌斯的部分电离理论	(159)
6.1.2 强电解质溶液理论的基本概念	(161)
6.1.3 离子强度的概念	(162)
6.2 布朗斯特酸碱理论	(165)
6.2.1 质子论酸碱的定义	(165)
6.2.2 质子论的酸碱反应	(167)
6.2.3 质子酸碱的强度	(170)
6.2.4 共轭酸碱对 K_a 和 K_b 的关系	(172)
6.3 路易斯电子酸碱理论	(173)
6.4 水溶液中酸碱平衡计算的一般原则	(177)
6.4.1 物料平衡式	(178)
6.4.2 电荷平衡式	(178)
6.4.3 质子平衡式	(178)
6.5 酸度对弱酸(碱)各物种分布的影响	(180)
6.5.1 一元弱酸溶液中各物种的分布	(180)
6.5.2 多元酸溶液中各物种的分布	(182)

6.6 酸碱溶液中 H^+ 浓度的计算	(184)
6.6.1 强酸(碱)溶液	(184)
6.6.2 一元弱酸(碱)溶液	(186)
6.6.3 两种弱酸($HA + HB$)混合溶液	(189)
6.6.4 多元酸(碱)溶液	(190)
6.6.5 两性物质溶液	(191)
6.7 缓冲溶液	(193)
6.7.1 缓冲溶液和缓冲作用	(193)
6.7.2 缓冲溶液的配制	(194)
6.7.3 缓冲容量和缓冲范围	(197)
6.7.4 常用缓冲溶液和标准缓冲溶液	(199)
6.8 滴定分析法概述	(200)
6.8.1 滴定分析法的类型、对滴定反应的要求和滴定方式	(201)
6.8.2 标准滴定溶液和基准物质	(202)
6.8.3 滴定分析的计算	(203)
6.8.4 酸碱指示剂	(206)
6.9 酸碱滴定曲线	(208)
6.9.1 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	(209)
6.9.2 强碱滴定弱酸	(211)
6.9.3 强酸滴定弱碱	(214)
6.9.4 多元酸的滴定	(215)
6.10 酸碱滴定法的终点误差	(217)
6.10.1 代数法计算终点误差	(218)
6.10.2 终点误差公式	(220)
6.11 酸碱滴定法的应用	(221)
6.11.1 混合碱的分析	(221)
6.11.2 铵盐中氮的测定	(222)
6.11.3 硅的测定	(223)
课外参考读物	(223)
习题	(224)
第 7 章 配位平衡和配位滴定法	(228)
7.1 配合物的定义、组成和命名	(229)
7.1.1 配合物的定义	(229)
7.1.2 配合物的组成	(231)
7.1.3 配合物的命名	(232)
7.1.4 配合物的类型	(234)
7.2 配合物的空间结构和异构现象	(236)
7.2.1 配合物的空间结构	(236)

6 目录

7.2.2 配合物的异构现象	(237)
7.3 配合物的稳定常数和配合物各物种的分布	(239)
7.3.1 逐级稳定常数和累积稳定常数	(239)
7.3.2 不稳定常数	(240)
7.3.3 配合物各物种的分布	(240)
7.4 EDTA 及其配合物	(242)
7.4.1 EDTA 和 EDTA 二钠	(242)
7.4.2 EDTA 在溶液中的分布	(243)
7.4.3 EDTA 与金属离子的配合物	(244)
7.5 配合物的副反应系数和条件稳定常数	(246)
7.5.1 稳定常数	(246)
7.5.2 配位反应的副反应系数——条件稳定常数	(246)
7.5.3 副反应系数的计算	(248)
7.6 金属指示剂	(254)
7.6.1 金属指示剂的性质和作用原理	(255)
7.6.2 金属指示剂的条件	(256)
7.6.3 金属指示剂的转变点	(256)
7.6.4 常用的金属指示剂	(257)
7.7 配位滴定曲线	(258)
7.7.1 条件稳定常数 $K'(ML)$ 的影响	(259)
7.7.2 金属离子浓度的影响	(260)
7.8 终点误差	(261)
7.9 单一离子的滴定条件和最高允许酸度与最低酸度	(263)
7.10 混合离子的滴定	(265)
7.10.1 控制酸度进行分步滴定	(265)
7.10.2 掩蔽和解蔽	(267)
7.11 配位滴定的方式及其应用	(269)
7.11.1 直接滴定法	(269)
7.11.2 反滴定法	(270)
7.11.3 置换滴定法	(271)
7.11.4 间接滴定法	(272)
7.11.5 配位滴定的应用实例	(273)
7.12 配位化合物的一些应用	(273)
7.12.1 贵金属的湿法冶金	(274)
7.12.2 分离和提纯	(274)
7.12.3 配位催化	(274)
7.12.4 电镀与电镀液的处理	(275)
7.12.5 生物化学中的配位化合物	(275)

课外参考读物	(276)
习题	(276)
第8章 沉淀平衡和沉淀滴定法	(279)
8.1 沉淀平衡	(279)
8.1.1 沉淀—溶解平衡的建立	(279)
8.1.2 活度积、溶度积和溶解度	(282)
8.1.3 副反应和条件溶度积	(283)
8.2 影响沉淀平衡的因素	(284)
8.2.1 同离子效应	(284)
8.2.2 盐效应	(285)
8.2.3 酸效应	(286)
8.2.4 配位效应	(287)
8.2.5 影响沉淀溶解度的其他因素	(289)
8.3 分级沉淀法和沉淀的转化	(291)
8.3.1 分级沉淀法	(291)
8.3.2 沉淀的转化	(293)
8.4 沉淀滴定法	(294)
8.4.1 莫尔法—— K_2CrO_4 指示剂	(295)
8.4.2 伏哈德法——铁铵钒指示剂	(296)
8.4.3 法扬司法——吸附指示剂	(298)
8.5 重量分析法	(299)
8.5.1 重量分析法的一般步骤和特点	(299)
8.5.2 重量法对沉淀的要求	(300)
8.5.3 重量法结果的计算	(301)
8.6 沉淀的形成	(301)
8.6.1 沉淀的类型	(301)
8.6.2 沉淀的形成	(302)
8.7 沉淀的沾污	(305)
8.7.1 共沉淀	(305)
8.7.2 后沉淀	(307)
8.8 沉淀的操作条件	(308)
8.8.1 晶形沉淀的沉淀条件	(308)
8.8.2 无定形沉淀的沉淀条件	(309)
8.8.3 均匀沉淀法	(310)
8.8.4 沉淀的烘干和灼烧	(311)
8.9 有机沉淀剂	(311)
8.9.1 有机沉淀剂的特点	(311)
8.9.2 有机沉淀剂的分类	(312)

8 目录

8.10 沉淀分离法	(313)
8.10.1 氢氧化物沉淀分离	(314)
8.10.2 硫化物沉淀分离	(315)
8.10.3 有机沉淀剂沉淀分离	(316)
8.10.4 共沉淀分离和富集	(317)
课外参考读物	(318)
习题	(318)
第9章 原电池和氧化还原反应	(321)
9.1 氧化还原的基本概念	(321)
9.1.1 氧化和还原的定义	(321)
9.1.2 元素的氧化数	(323)
9.2 氧化还原方程式的配平	(324)
9.2.1 氧化数法	(324)
9.2.2 离子电子法	(325)
9.3 原电池和电极电势	(326)
9.3.1 原电池	(326)
9.3.2 电极电势	(328)
9.3.3 标准电极电势	(329)
9.3.4 电池的电动势和化学反应吉布斯自由能的关系	(332)
9.3.5 原电池反应的标准平衡常数	(333)
9.4 表示电极电势的能斯特方程	(335)
9.5 电极电势的应用	(337)
9.5.1 判断氧化剂和还原剂的强弱	(338)
9.5.2 判断氧化还原反应进行的方向	(339)
9.5.3 判断氧化还原反应进行的程度	(340)
9.5.4 元素标准电极电势图及其应用	(342)
9.5.5 电势—pH图	(344)
9.5.6 利用原电池测定溶度积常数	(347)
9.6 实用电化学	(348)
9.6.1 化学电源	(348)
9.6.2 电解	(352)
9.6.3 金属的电化学腐蚀与防腐	(353)
9.7 氧化还原滴定法	(356)
9.7.1 条件电极电势	(357)
9.7.2 氧化还原滴定曲线	(358)
9.7.3 氧化还原指示剂	(361)
9.8 高锰酸钾法	(363)
9.8.1 概述	(363)

9.8.2 高锰酸钾法应用示例	(364)
9.9 重铬酸钾法	(366)
9.9.1 概述	(366)
9.9.2 重铬酸钾法应用示例	(367)
9.10 碘量法	(368)
9.10.1 概述	(368)
9.10.2 间接碘量法	(369)
9.10.3 直接碘量法	(371)
9.11 氧化还原滴定的计算示例	(372)
课外参考读物	(374)
习题	(375)
第 10 章 实验误差和数据处理	(382)
10.1 误差的产生和减免	(382)
10.1.1 精密度和准确度	(382)
10.1.2 误差和偏差	(383)
10.1.3 系统误差和随机误差	(384)
10.1.4 系统误差的减免	(386)
10.1.5 系统误差的检测	(387)
10.2 标准偏差	(387)
10.2.1 总体和样本	(387)
10.2.2 标准偏差	(388)
10.3 随机误差的正态分布	(391)
10.3.1 频数分布图	(391)
10.3.2 正态分布	(393)
10.3.3 标准正态分布	(394)
10.4 随机误差的区间概率	(395)
10.5 少量数据的统计处理	(397)
10.5.1 t 分布	(397)
10.5.2 平均值的置信区间	(398)
10.5.3 t 检验	(399)
10.6 一元线性回归方程	(401)
10.7 可疑数据的取舍—— Q 检验法	(404)
课外参考读物	(405)
习题	(405)
习题参考答案	(407)
附表	(416)
附表 1 元素的相对原子质量(1997)	(416)
附表 2 一些物质的摩尔质量	(418)