

253304

高等学校试用教材

普通化学

(地质类专业)

张永巽 张惟宽 编

高等教育出版社

高等学校试用教材

普通化学

(地质类专业)

张永巽 张惟宽 编

高等教育出版社

高等学校试用教材

普通化学

(地质类专业)

张永巽 张惟宽 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张16 插页3 字数 380 000

1986年4月第1版 1988年5月第3次印刷

印数 7 176—10 685

ISBN 7-04-001364-9/O·514

定价 2.95 元

前 言

本书是在武汉地质学院无机化学教研室 1980 年编写的《普通化学讲义》的基础上修改而成。原讲义于 1981 年 9 月在本院开始试用。后根据试用中发现的问题,经任课教师多次讨论,作过三次修改。在修改过程中认真地考虑了高等学校工科普通化学教材编审小组所提出的宝贵意见,力求使本书符合地质类专业的教学实际和教学需要,反映地质类专业的教学特点。

本书第一至五章为宏观理论部分;第六至第九章为微观结构部分;第十、十一章为元素及其化合物部分。第四章热力学简介,对有物理化学后续课的,可以不讲授,不影响其他内容的讲授和学习。书中小号字排印部分,供学生根据情况自学。全书的内容还可由任课教师根据专业需要适当取舍。每一节后附有复习题,帮助学生课外复习及思考。每一章末附有习题,其中标有*号者为难题,可灵活选择。

本书全部采用国际单位制,正文中所用到的单位,列入附录 1。

第一、二、三、四、五及十章由张永巽同志执笔,第六、七、八、九及十一章由张惟宽同志执笔。书中可能有错误及不当之处,希教师及学生们批评指正。

工科普通化学教材编审小组的同志及审阅过原稿的其他同志对本书提出了不少宝贵意见,在此一并致谢。

编 者

1985, 6

目 录

第一章 化学反应速度与化学平衡	1
§ 1-1 体系与相	1
§ 1-2 化学反应速度	2
§ 1-3 反应速度方程	6
§ 1-4 反应的半衰期	13
§ 1-5 反应进程中的过渡态	16
§ 1-6 影响反应速度的因素	19
浓度对反应速度的影响	19
温度对反应速度的影响	20
催化剂对反应速度的影响	23
不均匀体系的反应速度	24
§ 1-7 化学平衡	25
§ 1-8 经验化学平衡常数	26
浓度平衡常数(K_c)	26
气体状态方程	29
道尔顿分压定律	30
压力平衡常数(K_p)	32
§ 1-9 化学平衡的移动	40
浓度对化学平衡的影响	40
体系压力对化学平衡的影响	42
体系温度对化学平衡的影响	44
本章习题	47
第二章 电离平衡	53
§ 2-1 弱电解质的电离平衡和电离常数	53
§ 2-2 电离平衡的移动	58
§ 2-3 多元弱酸的电离平衡	61

§ 2-4	强电解质的电离	64
§ 2-5	水的电离和缓冲溶液	66
	水的电离	66
	缓冲溶液	68
§ 2-6	盐类的水解	74
	强碱弱酸盐	74
	强酸弱碱盐	76
	弱酸弱碱盐	77
	多元弱酸盐	79
	金属离子的水解	80
	影响水解的因素	82
§ 2-7	酸碱的质子理论	84
	质子理论的基本概念	84
	共轭酸碱对的电离常数和水的离子积的关系	87
	调平效应	89
	从质子理论看盐类的水解	90
§ 2-8	路易斯的酸碱理论	93
	本章习题	94
第三章	沉淀溶解平衡和配位化合物的电离平衡	98
§ 3-1	难溶电解质的沉淀溶解平衡	98
	溶度积	98
	溶度积和溶解度之间的换算	101
§ 3-2	沉淀的生成和溶解	103
	溶度积规则	103
	共同离子效应	105
	溶液的 pH 值对难溶电解质的沉淀和溶解的影响	108
§ 3-3	分步沉淀	115
§ 3-4	难溶化合物的转化	116
§ 3-5	络合物的电离平衡	119
	本章习题	127

第四章 热力学简介	130
§ 4-1 热力学研究的对象.....	130
§ 4-2 热与功.....	132
§ 4-3 热力学第一定律.....	134
§ 4-4 恒容(体积不变)过程中的热量.....	138
§ 4-5 恒压(压力不变)过程中的热量.....	138
§ 4-6 热化学.....	143
热化学方程.....	143
盖斯定律.....	144
生成热.....	146
§ 4-7 热力学第二定律.....	148
§ 4-8 熵.....	149
§ 4-9 自由焓.....	154
§ 4-10 标准生成自由焓与标准自由焓变.....	156
§ 4-11 标准自由焓变与平衡常数的关系.....	158
本章习题.....	160
第五章 氧化还原反应和电极电位	162
§ 5-1 氧化还原反应的基本概念.....	162
氧化数.....	162
氧化还原反应.....	164
氧化还原反应方程式的配平——离子-电子法.....	165
§ 5-2 原电池.....	168
§ 5-3 原电池的电动势(ϵ)和电极电位(E).....	173
原电池的电动势和标准电动势.....	173
电极电位.....	174
§ 5-4 影响电极电位的因素.....	179
能斯特公式.....	179
pH 对电极电位的影响.....	184
浓差电池.....	185
§ 5-5 电极电位的应用.....	186

氧化剂和还原剂的相对强弱和氧化还原反应进	
行的方向	186
氧化还原反应进行的程度	190
§ 5-6 原电池的电动势、自由焓变与电池反应平衡常	
数的关系	192
§ 5-7 电极电位与 pH 值的关系(E -pH 图)	193
§ 5-8 元素的标准电极电位图	201
本章习题	204
第六章 原子结构	207
§ 6-1 玻尔氢原子理论	207
光谱	207
氢光谱	209
玻尔理论	210
§ 6-2 波和粒子二象性	215
光的二象性	215
实物微粒的二象性	216
§ 6-3 量子力学的基本假设	222
§ 6-4 氢原子的状态	225
氢原子波函数的数学表示式	228
§ 6-5 波函数的图形表示	230
几率密度图	230
波函数图	232
电子云径向分布函数	234
波函数和电子云的角度分布图	236
§ 6-6 多电子原子 电子自旋	237
屏蔽效应	237
量子数的意义	239
原子的能级	241
§ 6-7 原子内电子的排布	244
§ 6-8 原子的电子层结构与周期律	250
电子层结构与周期表	250

电子层结构与化合价·····	252
§ 6-9 原子半径·····	255
§ 6-10 原子的电离能 电子亲合能 电负性·····	259
电离能·····	259
电子亲合能·····	262
电负性·····	262
本章习题·····	265
第七章 共价键和分子结构 ·····	267
§ 7-1 共价键的键能、键长和键角·····	267
键能·····	267
键长和键角·····	270
§ 7-2 价键理论(电子配对法)·····	272
§ 7-3 分子轨道理论·····	278
§ 7-4 其他的分子轨道·····	281
§ 7-5 由原子轨道组成分子轨道的条件·····	285
§ 7-6 简单双原子分子的电子层结构·····	288
§ 7-7 原子轨道的杂化·····	295
不等性杂化·····	300
§ 7-8 大 π 键·····	302
§ 7-9 分子的极化和分子间力·····	305
分子的极性·····	305
分子间力·····	308
§ 7-10 氢键·····	311
§ 7-11 价电子对互斥理论·····	314
本章习题·····	322
第八章 晶体结构 ·····	324
§ 8-1 晶体及其特性·····	324
§ 8-2 晶体按键型的分类·····	328
§ 8-3 离子半径·····	332
§ 8-4 离子晶体的晶格能·····	336

§ 8-5	离子极化	338
§ 8-6	固体的能带理论	341
	本章习题	346
第九章	配位化合物(络合物)的结构	347
§ 9-1	络合物的定义和空间结构	347
§ 9-2	络合物结构的价键理论	352
§ 9-3	晶体场理论	357
	晶体场理论的要点	357
	正八面体场	358
	络合物的能量	360
	正四面体场和正方形场	361
§ 9-4	轨道分裂参数 $\Delta(10D_q)$	364
§ 9-5	络合物的自旋态	367
§ 9-6	晶体场稳定化能	369
	络合物的生成能	371
	晶格能	373
§ 9-7	络合物的吸收光谱和颜色	374
§ 9-8	姜-泰勒效应	381
	本章习题	384
第十章	周期表中的主族元素	386
§ 10-1	金属元素与非金属元素	387
	单质的晶体类型和物理性质	388
	A 族元素单质的化学性质	389
§ 10-2	主族金属元素	391
	金属元素在自然界的存在和单质的制备方法	391
	金属元素的氧化数	393
§ 10-3	主族金属元素的氧化物	396
§ 10-4	主族金属元素的氯化物	399
§ 10-5	主族金属元素的硫化物	405
§ 10-6	非金属元素	409

非金属元素在自然界的存在和单质的制备方法	410
单质的分子结构	411
非金属元素的氧化数	414
§ 10-7 非金属元素的氢化物	416
§ 10-8 非金属元素的氧化物	419
非金属元素氧化物的制备方法	419
非金属元素氧化物的性质	420
§ 10-9 非金属元素形成的含氧酸	425
§ 10-10 含氧酸盐	430
硼酸盐	430
碳酸盐	431
硅酸盐	433
§ 10-11 稀有气体	438
本章习题	441
第十一章 过渡元素 镧系和铜系	443
§ 11-1 过渡元素的一般性质	443
物理性质	443
化学性质	445
§ 11-2 过渡元素的氧化数	446
§ 11-3 氧化物和含氧酸盐	449
§ 11-4 卤化物	452
§ 11-5 硫化物	454
§ 11-6 钛、钒、铬、锰	457
在自然界的存在状态	457
氧化数	457
钛及其化合物	458
钒及其化合物	459
铬及其化合物	460
锰及其化合物	463
§ 11-7 铁、钴、镍	465
§ 11-8 铜与锌	470

§ 11-9	第二和第三过渡系元素	473
	在自然界的存在形式	473
	常见的氧化数	474
	金属的活泼性	475
	氧化物和含氧酸根	475
	卤化物	476
§ 11-10	硬软酸碱原理	476
§ 11-11	镧系元素	480
§ 11-12	铜系元素	483
§ 11-13	原子核反应	485
	本章习题	489
附录 1	国际单位制	491
附录 2	物理常数	494
附录 3	一些物质的标准生成热、标准生成自由焓和 标准熵的数据	495
附录 4	元素的常见氧化数或化合价	
附录 5	电离能、电子亲和能、电负性	
附录 6	原子半径	
附录 7	离子半径	
	元素周期表	

第一章 化学反应速度与化学平衡

化学反应速度与化学平衡是两个不同但又相互有关的问题。化学反应速度是研究在给定条件下化学反应进行的快慢问题；化学平衡是研究在给定条件下化学反应进行的程度问题。对地质现象来说，过去常认为，在漫长的岁月中化学反应早已到达平衡。因而化学反应速度的研究居于次要地位。随着人类对自然界认识的加深，现在关于化学反应速度的理论——化学动力学理论——已经成为地质科学上的基础理论之一。

§ 1-1 体系和相

在讨论化学反应速度和化学平衡时，必然要涉及到体系与相。如果对这两个概念认识不清，将会导致对化学反应速度和化学平衡上一些概念的错误认识。

在科学研究上，为了研究的方便，常把某一部分物质人为地与其它部分划分开来，作为研究的对象，这一部分物质就叫做体系。例如，一杯水、一瓶气体、一块固体等都可以看做是一个体系。体系以外的其它部分，叫做环境。例如，一瓶气体，如果我们只研究其中的气体时，气体就是体系，而瓶子以及瓶子以外的其它物质就是环境。

体系中物理性质和化学性质相同，而和其它部分以一定界面分隔开来的任何均匀部分叫做相。只含有一个相的体系叫做单相体系或均匀体系，例如，糖水、汽油、空气等都是单相体系。含有两个或两个以上的相的体系叫做多相体系或不均匀体系，例如，一杯水中浮有一块冰，上面还有水蒸汽，就是一个含有固、液、气三个相的多相体系。

体系中物理性质、化学性质和组成相同的各部分是一个相,而不是几个相。例如,水中漂着几块冰,形成一个体系,冰块彼此之间有一定的界面,冰块和水之间也都以一定的界面相隔开,这些冰块是一个相,而不是几个相。固态物质的机械混合形成一个体系时,有几种物质就是几个相。

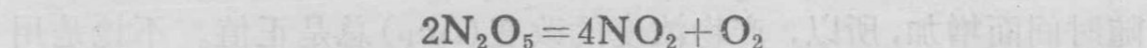
§ 1-2 化学反应速度

化学反应有快有慢。有些化学反应可在瞬间完成,例如,酸碱中和反应,氯化钡与硫酸钠生成硫酸钡的反应等。有些反应却进行得很慢,例如,室温下一块铁从生锈到完全锈蚀要很长时间;又如,地下深处有些地质现象可能百万年还不能完成。所以,测定反应速度和改变反应速度是生产上一个重要的问题。测定反应速度、改变反应条件以改变反应速度是化学动力学的一部分重要内容。

测定反应速度时,要求在不同时刻测出反应物(或生成物)的浓度。测定反应物浓度的方法一般分为化学方法和物理方法。前者是用化学分析的方法,测定反应进行中不同时刻反应物(或生成物)的浓度。这种方法的优点是能够直接得到各个时刻的浓度绝对值,但实验操作比较麻烦。后者是测定与物质浓度有关的某一个物理量。为了这个物理量的变化能够准确地反映出物质浓度的变化,最好是选择与浓度变化呈线性关系的物理量,例如,压力、体积、电导、电动势等。这种方法的优越性是取样少,或不必取样,可以不中断反应而进行测定。

化学反应速度是用单位时间(秒,分,小时)内反应物浓度的减少或产物浓度的增加来表示的。单位时间内反应物浓度减少得越多或产物浓度增加得越多,反应就进行得越快。物质的浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本书中用 c_A 或 $[A]$ 表示的是同一物质 A 的浓度。如果时间单位用秒,反应速度的单位则是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。例如, 25°C

时,反应:



在 CCl_4 中进行,在不同时刻实验测定的 N_2O_5 的浓度列于表1-1。

表 1-1 298K, 在 CCl_4 溶液中 N_2O_5 的分解速度

时间 s	时间变化 $\Delta t/\text{s}$	N_2O_5 浓度 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	N_2O_5 浓度的降低 $-\Delta c_{\text{N}_2\text{O}_5}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	平均反应速度 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0	0	2.10	—	—
100	100	1.95	0.15	1.5×10^{-3}
300	200	1.70	0.25	1.3×10^{-3}
700	400	1.31	0.39	0.99×10^{-3}
1000	300	1.08	0.23	0.77×10^{-3}
1700	700	0.76	0.32	0.45×10^{-3}
2100	400	0.62	0.14	0.35×10^{-3}
2800	700	0.43	0.19	0.27×10^{-3}

在表 1-1 中, $\Delta t = t_2 - t_1$, 即反应的时间间隔。如果用 Δc_{R} 表示反应物浓度的改变, 则 $\Delta c_{\text{R}} = c_2 - c_1$ 。从表 1-1 中可知, 由开始到第 100s 时, 即 $\Delta t = (100 - 0)\text{s}$, 反应物 N_2O_5 的浓度由 $2.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变为 $1.95 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。浓度的改变 Δc_{R} 是

$$\Delta c_{\text{R}} = c_2 - c_1 = 1.95 - 2.10 = -0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

这就是说, 反应由开始进行到第 100 s 时, 反应物浓度减少了 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可以算出这 100 s 内平均的反应速度:

$$\frac{\Delta c_{\text{R}}}{\Delta t} = \frac{-0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{100 \text{ s}} = -1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

式中的负号表示反应物的浓度是减少了。反应速度是用正值表示的, 因此应当用 $-\Delta c_{\text{R}}/\Delta t$ 来表示反应速度。这样, 前 100s 内的平均反应速度是

$$-\frac{\Delta c_{\text{R}}}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

在一个反应中, 反应物的浓度总是随时间而减少的。如果反应物不止一种, 不管测定的是哪一种反应物的浓度, 都是随时间而

减少, Δc_R 总是负值。这是一方面。另一方面, 产物的浓度则总是随时间而增加, 所以, 产物浓度的改变 (Δc_P) 总是正值。不论是用单位时间内反应物浓度的改变, 还是用产物浓度的改变来表示反应速度, 反应速度总是正值, 所以平均反应速度是

$$\text{平均反应速度} = -\frac{\Delta c_R}{\Delta t}$$

或
$$\text{平均反应速度} = \frac{\Delta c_P}{\Delta t}$$

从表 1-1 中可以看出, 反应速度开始时较快, 随着反应物浓度的降低, 反应速度逐渐变小。

例 1 根据表 1-1, 计算在下列时间间隔内的平均反应速度。

(1) 0—100s; (2) 0—300s; (3) 100—700s。

解 0—100s 的平均反应速度 (前面已经算出) 是 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

0—300s 的平均反应速度:

$$\Delta c_R = (1.70 - 2.10) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = -0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta t = (300 - 0) \text{ s} = 300 \text{ s}$$

$$\text{平均反应速度} = -\frac{\Delta c_R}{\Delta t} = -\frac{-0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{300 \text{ s}}$$

$$\approx 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

100—700s 的平均反应速度:

$$\Delta c_R = (1.31 - 1.95) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = -0.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta t = (700 - 100) \text{ s} = 600 \text{ s}$$

$$\text{平均反应速度} = -\frac{\Delta c_R}{\Delta t} = -\frac{-0.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{600 \text{ s}}$$

$$\approx 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

从表 1-1 第 3 行和这个例题可以看出, 随着反应的进行, 反应物的浓度逐渐变小。反应速度和反应物的浓度有关, 因此随着反

应的进行，反应速度也在变小。为了尽可能准确地测出某一时刻的反应速度，就需要在尽可能短的时间间隔内来测量。也就是说，应该使 Δt 尽可能的小，从而使测出的反应速度是在那一指定时刻的反应速度(瞬时反应速度)，而不是在一段时间内的平均反应速度。当 Δt 趋近无限小时， $\Delta c/\Delta t$ 则用 dc/dt 表示。这样，一个化学反应的瞬时速度(v)可以定义如下：

$$\text{速度}(v) = -\frac{dc_R}{dt} \quad \text{或} \quad \text{速度}(v) = \frac{dc_P}{dt}$$

表 1-1 列出的反应速度是在不同时间间隔内的平均反应速度($-\Delta c_R/\Delta t$)。某一指定时刻的反应速度(瞬时反应速度) $-dc_R/dt$ (或 dc_P/dt)则可根据表 1-1 中的数据用做图法求得。以反应物的浓度为纵坐标，时间为横坐标，根据表 1-1 中第 3 行和第 1 行的数据做图，可得图 1-1。如果要知道第 500s 时的反应速度，可在

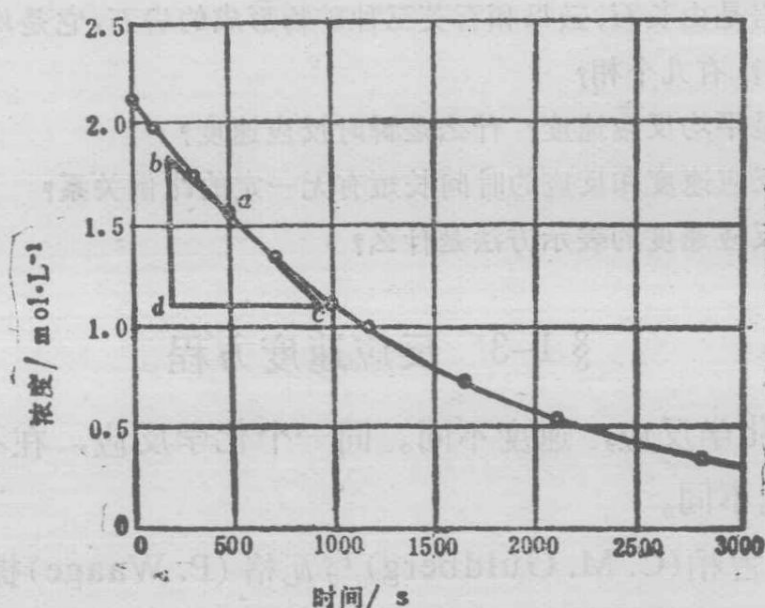


图 1-1 反应物浓度和时间的关系

横坐标上标有 500s 的地方，画一条平行于纵坐标的直线，这条直线交曲线于 a 点，过 a 点做曲线的切线，在切线上取任意两点 b 和 c ，通过 b 和 c 画两条直线分别平行于纵坐标和横坐标并相交于 d