

高等学校试用教材

普通化学

李博达 冯慈珍 合编

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

人民教育出版社

高等学校试用教材

普通化学

李博达 冯慈珍 合编

人民教育出版社

高等学校试用教材

普通化学

李博达 冯慈珍 合编

*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.75 字数 329,000

1982年9月第1版 1983年5月第1次印刷

印数 00,001—25,500

书号 13012·0785 定价 1.25 元

编写说明

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课，是培养又红又专高级工程技术人材所必需的课程，其教学内容应当在学生实际的水平上，运用辩证唯物主义和历史唯物主义观点阐明物质及其化学变化的规律，贯彻理论联系实际的原则，反映高等工业学校的特点。

本书是参考 1980 年 5 月高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《高等工业学校普通化学教学大纲(80 学时, 四年制试用草案)》编写的。本书沿用了编者 1962 年主编的《普通化学》(人民教育出版社出版)的体系，即理论部分宏观在前，微观在后，元素及化合物部分参照周期系分章叙述，通性与个性兼顾。

编写时，以马列主义、毛泽东思想为指导，努力贯彻理论联系实际的原则。在保证教学大纲基本要求的前提下，内容力求精简，由浅入深，通顺易懂，便于自学。

本书编写的起点力求与全日制、十年制学校高中化学课本相衔接(同时也考虑到全日制十年制学校高中物理课本内容)，中学课本中大字部分有些内容，为了承上启下，作了扼要叙述；中学课本中的小字部分，本书仍作为基本要求。

本书的理论部分，采取大集中、小分散。从一般化学平衡理论开始，讨论化学热力学的基础知识，以阐明化学反应中能量转化关系，化学反应进行的方向和进行的程度。在物质结构理论中量子力学基本概念部分，既注意到与大学普通物理学课程的分工，又考虑到对化学键本质及分子结构等方面的理解所必需的基本知识。

某些打*号的理论内容分散在元素及化合物部分。譬如，由氧分子结构引出分子轨道理论概念；由卤化银的溶解度、颜色引出离子极化作用。理论与叙述互相穿插，这也有助于了解对理论深广度的要求。

叙述部分力求应用理论知识来解释某些物质的一些性质，以巩固理论。理论来自事实，反过来又为事实服务，进而适当地结合工程实际。此外对能源(氢能源、燃料电池、太阳能电池等)，环境保护、生物高分子等等作了扼要的介绍。

教学大纲中打*号的内容，除有一部分未选入本书外，基本上列入小字部分。某些章节如价层电子对互斥理论，几种特殊的络合物，生物高分子化合物和化学与环境保护等可作为阅读资料。

为了培养读者自学能力，本书自第七章起，不再写出“本章小结”。

本书初稿于1981年秋季曾在华东交通大学、西南交通大学、天津大学、浙江大学等四校由邱金法、曹鑑秋、戎谊梅、王瑞英、胡宗烈、孙义毛等同志试用。

本书初稿由孙震涛、周志浩同志初审，周昕同志复审。审稿后，根据审稿和试用同志的意见，作了修改。不少兄弟学校及同志们对初稿也提出了珍贵意见。又胡宗烈同志为本书收集习题并作答案，在此一并致谢。

由于高等工业学校各类专业不同，学生的程度亦有差异，因此，使用本书时，对讲授内容希结合学生实际与专业类别灵活掌握。有些内容可不在课堂讲授而由学生自学。

由于编写人水平有限，缺点、错误及不当之处在所难免，希读者批评指正。

编 者

1982年6月

目 录

绪言	1
第 一 章 化学的一些基本定律与基本量	3
1-1 化学反应中的重量关系	3
1-2 气体定律	5
1-2.1 气体状态方程式 1-2.2 分压定律	
1-3 化学反应中的能量关系	10
1-3.1 焓与焓变 1-3.2 盖斯定律 1-3.3 标准生成热 1-3.4 键能	
1-4 热力学第一定律	17
1-4.1 热与功 1-4.2 状态与状态函数 1-4.3 热力学第一定律	
1-4.4 恒容与恒压条件下的化学反应热	
本章小结	24
复习思考题	25
习题	25
第 二 章 溶液	28
2-1 溶液浓度的表示法	28
2-2 稀溶液的通性	30
2-2.1 溶液的蒸气压下降 2-2.2 溶液的沸点上升与凝固点下降	
2-2.3 溶液的渗透压	
2-3 电解质溶液	38
2-3.1 阿仑尼乌斯电离理论 2-3.2 强电解质溶液理论的概念	
*2-3.3 酸碱质子理论与电子理论的概念	
本章小结	46
复习思考题	47
习题	48
第 三 章 化学反应速度与化学平衡	50
3-1 化学反应速度	56

3-1.1 化学反应速度的表示法	3-1.2 浓度对反应速度的影响	
3-1.3 温度对反应速度的影响	3-1.4 催化剂对反应速度的影响	
5-1.5 影响多相反应速度的因素		
3-2 化学平衡		61
3-2.1 化学平衡的建立和特征	3-2.2 平衡常数	3-2.3 浓度改变对化学平衡的影响
3-2.4 压力改变对化学平衡的影响	3-2.5 温度改变对化学平衡的影响	
本章小结		75
复习思考题		76
习题		77
第四章 自由焓与化学反应		80
4-1 化学反应的方向		80
4-1.1 变化的方向与极限	4-1.2 焓变与反应的方向	
4-2 混乱度与熵		83
4-2.1 混乱度与变化的方向	4-2.2 熵	
4-3 自由焓变与反应的方向		87
4-3.1 自由焓的概念	4-3.2 自由焓变与反应的方向	4-3.3 标准生成自由焓与标准自由焓变
4-3.4 自由焓与浓度(分压)的关系	4-3.5 自由焓与平衡常数	
本章小结		97
复习思考题		99
习题		99
第五章 溶液中的离子平衡		101
5-1 离子平衡		101
5-1.1 弱酸、弱碱的电离平衡	5-1.2 同离子效应与缓冲溶液	
*5-1.3 酸碱滴定		
5-2 多相离子平衡		112
5-2.1 溶度积	5-2.2 溶度积规则	5-2.3 分步沉淀
5-2.4 沉淀的溶解与转化		
本章小结		127
复习思考题		121
习题		121
第六章 电化学		124

6-1 原电池	124
6-2 电极电位	127
6-2.1 双电层理论 6-2.2 标准电极电位 6-2.3 电极电位的应用	
6-2.4 浓度对电极电位的影响	
6-3 自由焓变与原电池的电动势	137
6-3.1 自由焓变与电动势的关系 6-3.2 浓度对电动势的影响	
6-3.3 氧化还原反应的方向 6-3.4 氧化还原反应的程度	
6-4 电解	141
6-4.1 电解池与电解原理 6-4.2 分解电压与超电压 6-4.3 电极上 放电反应的一般规律	
6-5 化学电源	149
6-5.1 干电池 6-5.2 酸性蓄电池与碱性蓄电池 6-5.3 燃料电池	
本章小结	155
复习思考题	158
习题	158
第七章 原子结构与元素周期系	161
7-1 原子结构理论的初期发展	161
7-2 玻尔的氢原子结构理论	163
7-2.1 氢光谱 7-2.2 玻尔理论 7-2.3 四个量子数	
7-3 原子轨道与电子云	169
7-3.1 微观粒子的波粒二象性 7-3.2 原子轨道的含义 7-3.3 原子 轨道的图形 7-3.4 电子云的图形	
7-4 原子轨道的能级	179
7-5 核外电子分布规律与元素周期系	181
7-6 元素的基本性质与原子结构的关系	191
7-6.1 原子半径 7-6.2 电离能 7-6.3 电子亲合能	
复习思考题	199
习题	200
第八章 化学键、分子结构与晶体结构	202
8-1 化学键及其类型	202
8-1.1 离子键 8-1.2 共价键	
8-2 价键理论	207
8-2.1 价键理论要点 8-2.2 杂化轨道理论 8-2.3 σ 键与 π 键	

*8-3 价层电子对互斥理论	218
8-3.1 基本论点 8-3.2 分子的几何形状	
8-4 分子间力与氢键	221
8-4.1 偶极矩 8-4.2 分子间力 8-4.3 氢键	
8-5 晶体的基本类型	227
8-5.1 离子晶体 8-5.2 分子晶体与原子晶体	
复习思考题	233
习题	234
第九章 非金属元素	236
9-1 氢与稀有气体	236
9-1.1 氢 9-1.2 稀有气体	
9-2 卤素	242
9-2.1 单质 9-2.2 氢卤酸 9-2.3 卤化物 9-2.4 卤素的含氧酸及其盐	
9-3 氧与硫	254
9-3.1 氧分子结构与*分子轨道理论概念 9-3.2 氧化物及其水合物	
9-3.3 过氧化氢 9-3.4 硫化物	
9-4 氮、碳、硅、硼	269
9-4.1 氮、碳、硅、硼的价键 9-4.2 氮化硼 9-4.3 半导体与*太阳能电池 9-4.4 硅酸盐	
复习思考题	280
习题	281
第十章 金属元素	283
10-1 金属通论	283
10-1.1 金属的存在 10-1.2 金属的提取 10-1.3 金属的腐蚀及其防护 *10-1.4 电位-pH 图	
10-2 碱金属与碱土金属	298
10-2.1 单质 10-2.2 化合物	
10-3 锡、铅、铋、铊	301
10-3.1 单质 10-3.2 化合物	
10-4 过渡金属元素通性	303
10-4.1 物理性质 10-4.2 化学性质	
10-5 钛、铬、锰、钼、钨	307

10-5.1 钛及其主要化合物	10-5.2 钨及其主要化合物	10-5.3 钼及其主要化合物	10-5.4 常用氧化剂与还原剂	10-5.5 钨、钨	
10-6 镧系元素					318
10-6.1 价电子层结构与化合价	10-6.2 离子的颜色	10-6.3 原子半径与离子半径			
10-6.4 存在、*提取与*分离	10-6.5 用途				
10-7 锕系元素					323
10-7.1 通性	10-7.2 原子能核燃料	10-7.3 超铀元素的合成			
复习思考题					327
习题					327
第十一章 配位化合物					329
11-1 络合物中的化学键与空间构型					330
11-1.1 价键理论	*11-1.2 晶体场理论要点				
11-2 络合物在溶液中的状况					340
11-2.1 络离子的平衡	11-2.2 络离子平衡的移动				
11-3 螯合物					347
11-3.1 形成与定义	11-3.2 多基配位体				
11-4 几种特殊的络合物					351
11-4.1 羰基络合物	*11-4.2 其它几种特殊络合物				
11-5 络合物的应用					354
复习思考题					357
习题					358
第十二章 有机化合物					360
12-1 有机化合物概述					361
12-1.1 有机化合物的分类	12-1.2 有机化合物的特征				
12-2 有机反应					367
12-2.1 取代反应	12-2.2 氧化还原反应	12-2.3 加成反应与加聚反应		12-2.4 缩合反应与缩聚反应	
12-3 工程高分子化合物					378
12-3.1 高分子化合物概述	12-3.2 某些重要的高分子化合物				
*12-4 生物高分子化合物					386
12-4.1 蛋白质	12-4.2 核酸	12-4.3 腺苷三磷酸			
复习思考题					397
习题					397

*第十三章 化学与环境保护	399
13-1 环境保护的重要性	399
13-2 大气的污染及其防治	401
13-2.1 大气的组成 13-2.2 大气的污染物 13-2.3 大气污染的防治	
13-3 水的污染及其防治	409
13-3.1 水的污染 13-3.2 水污染的防治	
复习思考题	415
习题	415
习题答案	417
附表 1 常用的单位换算和常数	419
附表 2 一些物质的标准生成热、标准生成自由焓和 标准熵的数据	420
附表 3 标准电极电位	424
附表 4 国际原子量表(1981)	426

绪 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。它是人类在生活实践和生产活动中，日渐发展起来的。随着科学技术和生产的日益发展，化学的作用越来越重要。

例如，运用物质的组成和性质方面的知识，可以选择和合理的使用原材料；运用物质变化规律方面的知识，可以制备各式各样的产品。又70年代以来，在人类所面临的五大问题（能源、粮食、环境、人口与资源）中，诸如新能源的开发，环境的保护，肥料、农药的制造等等，都离不开化学这门学科。

又由于各学科之间的相互渗透日益增强，化学已经渗透到每个工程技术领域。工程技术上所面临的课题需要化学知识越来越深广。为此，高级工程技术人员必需掌握一定的化学知识。

化学这门学科由于研究的着重面不同，传统上分成四大分支，即无机化学、分析化学、有机化学和物理化学。随着科学的发展，化学又衍生出边缘科学，如光化学、生物化学、环境化学等等。

普通化学是整个化学学科的导言，它概括扼要地讲授化学的基本理论与基本知识。

在高等工业学校教学计划中，普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课，是培养又红又专高级工程技术人员所必需的课程。

本课程的教学目的是，使学生进一步掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能，了解这些理论和知识在工程上的应用，培养辩证唯物主义和历史唯物主义观点，培养用化学观点来分析 and 解决一些问题的能力，为今后学习和工作打下一定的化学基础，

以适应建设社会主义祖国的需要。

本课程讲课内容包括理论部分和叙述部分。前者主要是溶液、化学平衡、化学热力学、电化学、物质结构等；后者主要是元素及化合物，并相应地联系工程实际。

在内容安排上，基本理论是先宏观后微观，从一般化学平衡理论开始，进而讨论化学热力学的基础知识；物质结构理论联系周期系，并反映近代结构理论的基本知识。叙述部分仍参照周期系安排，并相应地穿插一些理论。

化学是一门实验的学科。实验是普通化学课程不可缺少的一个重要环节。通过实验课，巩固、加深、扩大所学的基本理论和基本知识，培养正确的基本实验技能，培养观察现象、分析现象和作出结论的能力以及培养严谨的科学工作态度。

现代科学技术的蓬勃发展，使科学知识在短时间内迅猛增长。就化学来说，按全世界化学文献计算，1907年为7975篇，而1977年达410137篇。面对这一现实，任何人即使日夜攻读，也难读完和记住现有的知识。至于将来从事工作所必需的很多知识，有待进一步学习。在学校所学习的，肯定是不够的，不能满足需要的。

为此，通过学习，除掌握知识外，更重要的是提高自学能力。掌握知识和提高自学能力是相互促进的。掌握知识是提高自学能力的基础，提高自学能力是掌握知识的重要条件。我们要培养“去分析怎样从不知到知，怎样从不完全的不确切的知识到比较完全比较确切的知识”（“列宁选集”人民出版社，2卷，100页，1960年）的主动活泼的学习风气。中国科学院前院长郭沫若曾经说过“教育的目的是养成自己学习，自己研究，用自己的头脑来想，用自己的眼睛来看，用自己的手来做的这种精神”。

第一章 化学的一些基本定律与基本量

【内容提要】 在定比定律的基础上提出当量和当量定律；介绍酸、碱和氧化剂、还原剂的当量和克当量及其计算方法。叙述气体状态方程式和分压定律。根据生成热数据，应用盖斯定律，作反应焓变的热化学计算；从化学反应的热效应引出键能的概念。从内能、热和功，提出热力学第一定律公式 $\Delta U = q - w$ ，并介绍在恒容条件下化学反应的热效应 $q_V = \Delta U$ 和恒压条件下化学反应的热效应即焓变 $\Delta H = q_p = \Delta U + p\Delta V$ 。

1-1 化学反应中的重量关系

质量守恒定律 在18世纪后半叶，由于在化学实验中使用了天平，化学研究在欧洲就开始从定性进入到定量研究。1748年俄国科学家罗蒙诺索夫(M. B. Ломоносов)通过大量实验，总结出关于化学反应的重量定律——质量守恒定律：参加化学反应的全部反应物的质量等于反应后所生成的全部生成物的质量。这个定律为精确地研究物质的组成提供了可能性。随后不久，有关化学反应中重量关系的其它定律也相继确立。诸如：定组成定律、当量定律等。

定组成定律 法国化学家普鲁斯特(J. L. Proust)在1799年创立了定组成定律：各种化合物都有一定不变的组成①。这个定律又叫做定比定律：元素按一定的重量比相互化合。

当量定律 1803年英国化学家道尔顿(J. Dalton)引入了元

① 组成一定、符合化合价规则的化合物叫做道尔顿(Dalton)体；组成不一定、不符合化合价规则的化合物叫做贝多莱(Berthollet)体。

素当量的概念。运用当量的概念可以把定组成定律写成：各元素相互化合时，其重量之比等于它们的当量之比。这就是当量定律。

当氢分别与氯、硫和氧化合时，它们的相当的量之比是 1:35.5、1:16 和 1:8。如令氢的当量为 1 (严格地说是 1.0079)，则氯、硫和氧的当量分别为 35.5、16 和 8。

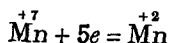
如以克当量计，则与 1 克当量氢(即 1 g 氢)分别化合的氯、硫和氧也是 1 克当量^①，即分别为 35.5、16 和 8 g。也可以说，1 mol 氢原子分别与 1 mol 氯原子、 $\frac{1}{2}$ mol 硫原子和 $\frac{1}{2}$ mol 氧原子化合。

关于化合物的当量也可用与氢反应(结合或置换)的相当的量来表示。如 1 个分子 HCl 可以被置换出 1 个氢原子，所以 HCl 的当量为 $1 + 35.5 = 36.5$ 。又如 1 个分子 H_2S 可以被置换出 2 个氢原子，所以 H_2S 的当量为 $\frac{2+32}{2} = 17$ 。

如以克当量计，则酸的克当量是与它提供 1 mol H^+ 所相当的量；碱的克当量则正好是同 1 mol H^+ 化合所相当的量。在酸碱反应中，酸与碱必定以相等当量数进行反应。

氧化剂、还原剂的克当量 在氧化还原反应中，氧化剂取得电子，还原剂失去电子。氧化剂(或还原剂)的克当量是氧化剂(或还原剂)得到(或失去)1 mol 电子所相当的量。

例如，高锰酸钾 $KMnO_4$ 在酸性介质中作氧化剂时，锰元素被还原为 Mn^{2+} ，相当于 1 mol $KMnO_4$ 得到 5 mol 电子

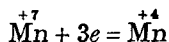


由于 $KMnO_4$ 的摩尔质量是 $158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以 $KMnO_4$ 的克当量 = $\frac{158}{5} = 31.6 \text{ g}$

① 可用符号 g.eq. 表示克当量。

在中性或弱碱性介质中, KMnO_4 作氧化剂被还原为 MnO_2 , 相当于 1 mol KMnO_4 得到 3 mol 电子



所以 KMnO_4 的克当量 = $\frac{158}{3} = 52.6 \text{ g}$

因此, 氧化还原当量和酸碱当量一样, 也要根据具体的反应来讨论。

在氧化还原反应中, 氧化剂与还原剂也必定以相等当量数进行反应。或者说, 氧化剂与还原剂的重量之比等于它们的当量之比。有关这方面的计算见第十章 5.4 节。至此, 可以把当量定律的定义推广为: 物质(元素与元素, 元素与化合物, 化合物与化合物)之间相互化合时, 它们的重量之比等于它们的当量之比。或者说, 物质以相等当量数进行反应。

1-2 气体定律

1-2.1 气体状态方程式

对气体加压, 则其体积缩小, 这说明气体具有压缩性。不仅压力对气体的体积有影响, 温度和气体的量对气体的体积也都有影响。

把气体的压力 p 、温度 T ①、摩尔数 n 和气体的体积 V 联系起来, 可以得到气体状态方程式:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中 R 叫做摩尔气体常数。

1 mol 任何气体在标准状态 ($p = 1 \text{ atm}$ 或 760 mmHg , $T =$

① 热力学温度或绝对温度 T 的单位名称是开尔文(Kelvin), 汉文符号开, 国际符号 K , $T = t + 273.15$ (t 表示摄氏温度)。

273.15 K)下占有 22.414 升体积(即气体的摩尔体积,通常简略为 22.4 升)。把这式数据代入式(1-1)得

$$1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ l} = 1 \text{ mol} \times R \times 273.15 \text{ K}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

如果压力单位用帕斯卡(汉文符号帕,国际符号 Pa, 1 atm = 1.0133 × 10⁵ Pa)体积单位用米³ (1 m³ = 1000 l), 则

$$R = \frac{1.0133 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.315 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

又功的单位焦耳,汉文符号焦,国际符号 J, 1 Pa · m³ = 1 J, 则

$$R = 8.315 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

又物质的摩尔数 n 等于其质量(W , 单位为克)除以其摩尔质量(M , 单位为克 · 摩⁻¹ 或 g · mol⁻¹), 即

$$n \text{ mol} = \frac{W \text{ g}}{M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

将上式代入式(1-1), 得

$$pV = \frac{W}{M} RT \quad (1-2)$$

例 1-1 在温度为 70°C, 压力为 720 mmHg (通常可简略“汞柱”二字)时, 400 ml 的丙酮蒸气重 0.744 g, 求丙酮的分子量。

解: 将压力单位改为大气压, 体积单位改为升, 代入式(1-2)

$$M = \frac{WRT}{pV}$$

$$\begin{aligned} \text{得 } M &= \frac{0.744 \text{ g} \times 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 70) \text{ K}}{\frac{720 \text{ mm}}{760 \text{ mm} \cdot \text{atm}^{-1}} \times \frac{400 \text{ ml}}{1000 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}}} \\ &= 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即丙酮的分子量等于 58 (按原子量计算为 58.08)。