

高等学校教学参考书

《普通化学》 学习指导书

(第二版)

浙江大学普通化学教研组编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

《普通化学》 学习指导书

(第二版)

高等教育出版社

高等学校教学参考书

《普通化学》

学习指导书

(第二版)

浙江大学普通化学教研组 编

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

杭州新华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 9.75 字数 231,000

1981年12月第1版

1990年3月第2版 1990年3月第1次印刷

印数 0,001—2,400

ISBN 7-04-002023-9/O·772

定价 2.35元

编写和使用说明

编写本书(第二版)旨在帮助高等学校工科学生、函授学生及自学青年在学习浙江大学编写的《普通化学》(第三版)教材过程中,理解、掌握教材中的主要内容。编写中参考了1987年国家教委批准的《普通化学课程教学基本要求》(参考学时范围:70~80学时)。本书亦可供一般高等工业学校普通化学课程教学参考。

本书以《普通化学》(第三版)章次为序,每章分成四部分。第一部分为目的要求,提出对各章教学的基本要求。第二部分为学习提要,原则上按教材的顺序分节分段编写。根据各章的目的要求,对一些基本概念和必须掌握的定义、公式和内容等作了扼要的叙述,突出重点。为便于学生学习和复习,公式的编号与教材中的编号一致。第三部分为例题解析,考虑到学生学习中可能出现的某些疑难问题、易混淆的概念以及运算中易发生的错误,通过对一些典型例题的解答和分析,进行解题方法的指导或对问题进行剖析说明与解答。这样,既有利于学生对重点内容的理解、巩固和消化,又有助于做好复习思考题和习题的练习。第四部分为习题与自我检查题。根据教学的基本要求,推荐《普通化学》教材中68个习题供学生练习,其余习题可因人而异自行选择。自我检查题是检查学生对各章的一些重要概念、物质性质、化学反应和化学计算等方面掌握的程度,相当于各章的测验题。

对于《普通化学》教材中的小字部分及选读部分,本书大都未予提及,个别内容则用小字或标有*号,供学习有余力的学生选读,以扩大知识面或加深对某些内容的理解。

学习时可先通读本书各章的目的要求。然后按章节顺序,对照本书的学习提要部分,阅读《普通化学》教材。学习中要联系实

例,理解基本概念、理论要点、重要规律、运算原则后,再研读各章例题解析部分,以加强对一些问题的理解和剖析能力。在此基础上做出各章中所建议或教师指定的习题,培养提高分析、解决问题的和运算能力。最后在进一步复习的基础上,做自我检查题(除查阅必要的数外,应能不看教材解题);在本书最后附有答案,用于查对。

关于普通化学课程各章教学时数和习题数的安排,建议如下:

各 章 内 容	教学时数	习 题 数
绪言	0.4	/
第一章 热化学	2.6~3.6	6
第二章 化学反应的方向、程度与速率	8~9	11
第三章 溶液与离子平衡	5~6	10
第四章 氧化还原与电化学	6~7	11
第五章 原子结构与分子结构	6~7	8
第六章 周期系主族元素与晶体结构	6~7	8
第七章 副族元素与配位化合物	5~6	8
第八章 有机化合物	5~6	6
机动	2~3	/
合计	46~55	68

实验内容[参见浙江大学编写的《普通化学实验》(第二版)]及时数分配的安排,建议如下:

实 验 内 容	实验时数
分析天平的使用	2~2.5
化学反应焓变的测定	2~2.5
反应级数(或化学平衡常数)的测定	2~2.5
电解质溶液	2~2.5
醋酸离解度和离解常数的测定	2~2.5
氧化还原与电化学	2~2.5
主族元素	2~2.5
副族元素和配位化合物	2~2.5
草酸含量的测定(设计或考查)	2~3
合计	18~23

若条件许可,亦可适当自行调整或增加一些应用实验如:塑料电镀、水的软化和净化处理、含铬废水的处理、钢铁中锰含量的测定、气体分析、废定影液中金属银的回收等。

本书由合肥工业大学孔荣贵和西安交通大学何培之审稿。审稿后再作了修改。

参加本书编写工作的系教材原编者,李明馨(第一、二章)、刘湘兰(第八章)、张瑜(第四章)、周庭午(第五章)、王明华(第六章)、周永秋(第三章)、陈林根(第七章)。全书由李明馨负责修改。统稿。

由于编者水平有限,书中难免有不妥之处,希读者批评指正。

浙江大学普通化学教研组

1988年6月

目 录

第一章 热化学	1
I. 目的要求	1
II. 学习提要	2
§1-1 反应的热效应	2
一、反应热的测量	2
二、反应热的计算和盖斯定律	4
§1-2 化学反应中的能量守恒	5
一、能量守恒定律	6
二、 q_p 、 q_V 、 ΔH 、 ΔU 之间的相互关系	7
§1-3 标准生成焓和标准焓变	8
一、物质的标准生成焓	8
二、298.15K 时反应标准焓变的计算	9
III. 例题解析	13
IV. 习题与自我检查题	22
第二章 化学反应的方向、程度与速率	24
I. 目的要求	24
II. 学习提要	25
§2-1 化学反应的方向和吉布斯函数变	25
一、化学反应的方向和自发过程	25
二、自发过程的影响因素和熵变	26
三、自发过程的判断和吉布斯函数变	29
§2-2 化学反应进行的程度和化学平衡	36
一、化学平衡和平衡常数	36
二、化学平衡的移动	45
§2-3 化学反应速率	47
一、浓度的影响和反应级数	48
二、温度的影响和阿仑尼乌斯公式	51

三、反应的活化能和催化剂	54
III. 例题解析	59
IV. 习题与自我检查题	75
第三章 溶液与离子平衡	78
I. 目的要求	78
II. 学习提要	79
§3-1 稀溶液的通性	79
一、溶液的蒸气压下降	79
二、溶液的沸点上升和凝固点下降	80
三、渗透压	81
四、稀溶液定律及其适用范围	82
§3-2 可溶电解质和单相离子平衡	83
一、强电解质的电离和有效浓度	83
二、弱电解质的电离平衡	83
三、酸碱质子理论的酸、碱概念和酸碱共轭关系	86
四、缓冲溶液	88
§3-3 难溶电解质和多相离子平衡	91
一、溶度积和溶解度	91
二、沉淀的生成和溶解、溶度积规则	92
三、沉淀的转化	94
四、分步沉淀	94
§3-4 胶体的聚沉和保护	95
一、胶体的稳定性	95
二、胶体的聚沉和保护	96
III. 例题解析	96
IV. 习题与自我检查题	110
第四章 氧化还原与电化学	114
I. 目的要求	114
II. 学习提要	115
§4-1 原电池和电极电势	115

一、原电池	115
二、电极电势	117
三、原电池的电动势与吉布斯函数变	120
四、浓度的影响和能斯特方程式	121
§4-2 电极电势的应用	125
一、比较氧化剂与还原剂的相对强弱	125
二、判断氧化还原反应进行的方向	126
三、氧化还原反应进行程度的衡量	128
§4-3 电解	128
一、电解过程中的定量关系	129
二、分解电压和超电势	130
三、电解池中的电极产物	131
四、电解的应用	133
§4-4 金属的腐蚀及其防止	134
一、腐蚀的分类	134
二、金属腐蚀的防止	135
§4-5 化学电源	135
III. 例题解析	137
IV. 习题与自我检查题	148
第五章 原子结构与分子结构	151
I. 目的要求	151
II. 学习提要	152
§5-1 氢原子轨道和电子云	152
一、微观粒子的波、粒二象性	153
二、波函数和原子轨道	155
三、几率密度和电子云	159
§5-2 多电子原子结构和周期系	160
一、原子核外电子分布和有效核电荷	160
二、原子核外电子分布和元素周期系	166
§5-3 元素性质的周期性递变和原子结构的关系	167
一、原子半径	167

二、电离能、电子亲和能和电负性	168
§5-4 化学键	169
一、价键理论	170
二、杂化轨道理论	171
三、分子轨道理论	173
§5-5 共价分子间的相互作用力	174
一、分子的极性和偶极矩	174
二、共价分子间的相互作用力	175
三、分子间相互作用力对物质性质的影响	177
III. 例题解析	178
IV. 习题与自我检查题	184
第六章 周期系主族元素与晶体结构	187
I. 目的要求	187
II. 学习提要	188
§6-1 主族元素单质的性质和晶体结构	188
一、物理性质和晶体结构	188
二、化学性质	193
§6-2 主族元素无机化合物的物理性质和晶体结构	195
一、卤化物的物理性质和晶体结构	198
二、氧化物的物理性质和晶体结构	198
三、硅酸盐的物理性质和晶体结构	200
§6-3 主族元素无机化合物的化学性质	201
一、氯化物的水解	202
二、氧化物及其水合物的酸碱性	205
三、碳酸盐的热稳定性和热分解	207
四、硅酸盐的水解和胶体性质	209
III. 例题解析	210
IV. 习题与自我检查题	215
第七章 副族元素与配位化合物	218
I. 目的要求	218

II. 学习提要	219
§7-1 副族元素通论	219
一、副族元素单质的物理性质	219
二、副族元素单质的化学性质	220
三、副族元素过渡型化合物	222
四、希土元素及其化合物	224
§7-2 配位化合物的组成和结构	225
一、配位化合物的组成和命名	225
二、配位化合物的价键理论和空间构型	228
三、晶体场理论	231
§7-3 配位化合物的稳定性和应用	232
一、配离子的离解平衡	232
二、配离子反应中的平衡移动	235
三、配位化合物的应用	236
III. 例题解析	239
IV. 习题与自我检查题	247
第八章 有机化合物	249
I. 目的要求	249
II. 学习提要	250
§8-1 碳的特殊规律	250
一、碳化合物种类众多的原因	250
二、碳化合物的同分异构体	251
§8-2 有机化合物的重要反应	257
一、有机化学反应的分类	257
二、有机化合物反应中的几个重要规律	258
§8-3 高分子化合物的合成	266
一、加聚反应	266
二、缩聚反应	270
§8-4 高分子化合物的结构和性能	273
一、弹性和塑性	273
二、机械性能	274

三、电绝缘性	275
四、溶解性	276
五、化学稳定性	277
§8-5 高分子化合物的应用	277
一、工程塑料	278
二、离子交换树脂	278
三、合成橡胶	280
III. 例题解析	281
IV. 习题与自我检查题	285
自我检查题答案	289

第一章 热 化 学

I. 目 的 要 求

化学是一门研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。化学反应发生时,伴随有能量的变化,且通常多以热能形式放出或吸收;这就是化学反应的热效应。燃料燃烧所产生的热能和化学反应中所发生的能量转换与利用都是能源的重要课题。本章着重讨论如何用实验方法测量化学反应的热效应和如何从理论上计算化学反应的热效应这两个问题。

通常反应热效应的测量是使反应在一能耐高压的密闭容器内发生而进行的,但日常的化学反应却往往在敞口容器中发生。两者条件不同,前者是等容条件,后者是等压条件。对于涉及气体的化学反应,等容条件下反应热效应(q_v)与等压条件下反应热效应(q_p)有所不同。

根据化学反应中的能量守恒定律,可知反应系统的内能变化(ΔU)和焓变(ΔH)在数值上分别等于等容反应热(q_v)和等压反应热(q_p)。而根据能量守恒定律和气体状态方程式,则可求得 ΔU 与 ΔH 的相互换算关系式,从而得出 q_v 与 q_p 的相互换算关系式。

利用物质的标准生成焓($\Delta H_{f,298}^\circ$)的数据,根据盖斯定律,可以计算 298.15 K 时反应的标准焓变 (ΔH_{298}°),在数值上也就是 298.15 K 时标准条件下的等压反应热效应。

本章学习的具体要求可分为以下几点:

一、了解用弹式量热计测量等容反应热(q_v)的方法,熟悉 q_v

的实验计算法。

二、联系化学反应的能量守恒定律和气体状态方程式，掌握 q_p 、 q_v 、 ΔH 、 ΔU 之间的相互换算。

三、联系盖斯定律，掌握用 298.15 K 时物质的标准生成焓 ($\Delta H_{f,298}^\circ$) 的数据计算 298.15 K 时反应的标准焓变 (ΔH_{298}°) 的方法。

*四、根据专业情况，适当了解能源中的矿物燃料的燃烧反应的热效应及其有关问题。

II. 学 习 提 要

§1-1 反应的热效应

一、反应热的测量

系统——研究的对象。

环境——系统以外的物质。

例如，要研究一种酸与一种碱在水溶液中的反应，可取一定量的该酸溶液和碱溶液，放在一只容器中，进行研究。通常就把该酸溶液和碱溶液或者说含有该酸和碱的水溶液作为系统，而溶液以外的周围物质如容器、溶液上方的空气、实验桌等作为环境。

1. 简易量热计

反应的热效应——化学反应发生时所放出或吸收的热量，简称反应热。

例如，上述酸与碱在水溶液中发生中和反应，会放出热量，使水溶液的温度升高。若容器是完全密闭并绝热的，且只有此水溶液（及测量温度用的温度计），则该反应所放出的反应热 q 在数值上等于水溶液所吸收的热量；但放热用负号表示，吸热用正号表

示。

$$q = -c_s \times m_s \times \Delta T \quad (1-1)$$

式中 c_s ——水溶液的比热, 单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

m_s ——水溶液的质量, 单位为 g ;

ΔT ——系统终态温度 $T_2(\text{K})$ 与始态温度 $T_1(\text{K})$ 之差, 即 $T_2 - T_1$ 。

但实际上式(1-1)的情况是理想的, 因为反应的系统是不可能完全绝热的。而且对于涉及气体的反应或者反应热很大会使系统达到高温的反应来说, 上述简易量热计和式(1-1)均不适用。

2. 弹式量热计

反应物置于一耐高压的密闭钢弹内, 而钢弹则为一定量的水所淹没。反应所放出的反应热 q 在数值上等于水和钢弹组件 (包括内部所有的物质) 所吸收的热量 (分别用 $q_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 q_b 表示)。

$$\begin{aligned} q &= -(q_{\text{H}_2\text{O}} + q_b) \\ &= -(c_{\text{H}_2\text{O}} \times m_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta T + C_b \times \Delta T) \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中 $c_{\text{H}_2\text{O}}$ —— H_2O 的比热, 室温时为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ —— H_2O 的质量, 单位为 g ;

C_b ——钢弹组件的总热容, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (可藉一已知反应热值的样品而求得)。

例一 联氨 (N_2H_4) 是一种火箭燃料, 室温时呈液态, 燃烧时会发生大量热。它的燃烧反应热可藉弹式量热计来测量。将 $0.500 \text{ g } \text{N}_2\text{H}_4(l)$ 在盛有 $1210 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ 的弹式量热计的钢弹内 (通入 O_2) 完全燃烧尽。系统的温度由 20.18°C 上升至 21.82°C 。已知钢弹组件在近此室温时的总热容 C_b 为 $848 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算在此条件下所测得的反应热。

解: $\text{N}_2\text{H}_4(l) + \text{O}_2(g) = \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

对于 $0.500 \text{ g } \text{N}_2\text{H}_4$ 来说,

$$\begin{aligned}
 q &= -(c_{\text{H}_2\text{O}} \times m_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta T + C_b \times \Delta T) \\
 &= -\{4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1210 \text{ g} \times (21.82 - 20.18) \text{ K} \\
 &\quad + 848 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (21.82 - 20.18) \text{ K}\} \\
 &= -9690 \text{ J} = -9.69 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

注意:

(1) 式 (1-2) 中的 q 是指一定量反应物在给定条件下的反应热效应;显然,其值与所用反应物的质量有关。上例所测得的热值 -9.69 kJ 是对 $0.500 \text{ g N}_2\text{H}_4$ 而言的,也可用 $-9.69 \text{ kJ}/0.500 \text{ g (N}_2\text{H}_4\text{)}$ 表示。若要以 $1 \text{ mol N}_2\text{H}_4$ 计,则可乘以 N_2H_4 的摩尔质量 $M_{\text{G}} = 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,即

$$q = \frac{-9.69 \text{ kJ}}{0.500 \text{ g}} \times 32.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(读者试比较本例与教材例 1-1 的计算结果。)

(2) 用弹式量热计所测得的 q 是在恒容条件下的反应热效应,即等容反应热(q_v)。如果反应中没有气态物质参加或生成,或者反应前后气体分子总数没有发生改变,则所测得的 q 可以认为是恒压条件下的反应热效应,即等压反应热(q_p)。上例反应前后气体分子总数没有发生改变,因此所测得的反应热效应 q_v 即可认为也是 q_p 。

二、反应热的计算和盖斯定律

盖斯定律——反应的热效应只与物质的始态和终态有关,而与变化的途径无关。

盖斯定律是盖斯(Г. И. Гесс 即 G. H. Hess)对在恒压条件下反应热效应实验测量结果分析的总结。据此,可计算有关反应热效应 q 。例如,在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 298.15 K 下, 1 mol C (碳)完全燃烧生成 CO_2 ,可以有两种途径:

途径(一) 一步反应, 即将 1 mol C 直接完全燃烧成 CO_2 ,
 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, 其反应热效应为

$$q_{(1), 298} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (可测定)}$$

途径(二) 分步反应, 先假设 1 mol C 不完全燃烧但均成为 CO, $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$, 其反应热效应为

$$q_{(2), 298} = ? \text{ (难以直接测定)}$$

然后再由 CO 完全燃烧成为 CO_2 , $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$,
其反应热效应为

$$q_{(3), 298} = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (可测定)}$$

根据盖斯定律, 可得

$$q_{(1), 298} = q_{(2), 298} + q_{(3), 298}$$

$$q_{(2), 298} = q_{(1), 298} - q_{(3), 298}$$

$$= (-393.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述计算表明, 碳不完全燃烧生成 CO 的反应热 $q_{(2)}$ 只有碳完全燃烧生成 CO_2 的反应热 $q_{(1)}$ 的 $\frac{1}{4}$ 多一些。

但上述盖斯定律的计算方法需设计出不同的途径, 较为麻烦。为了简化, 可以根据这一定律的原则, 用另一种更简捷的方法来计算反应热, 在 § 1-3 中将介绍用物质的终态和始态的焓值直接计算反应的焓变(相应于等压反应热 q_p)的计算式(1-10)。

§1-2 化学反应中的能量守恒

系统的状态——系统一切性质的总和。

例如, 对某一气体(如 CO_2)的状态, 可用给定的压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)来描述。