

何大刚 石振球 施宪法 编著

普通化学



同济大学出版社

普 通 化 学

何大刚 石振球 施宪法 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

《普通化学》是高等院校教学中的一门基础课程。本书在参照大纲要求的同时，结合土建、机电等类专业的特点，使课程的针对性更强。全书共分 8 章，其中基础理论部分 5 章，元素及其化合物部分 3 章。用小字排印的节或小节为参考教材，供选学和自学用。

作者在每章中都提出了重点、难点和小结，还附了思考题、习题以及习题答案。本书可作为高等院校工科类专业的函授教材，同时也适用读者自学。

责任编辑 姚焯铭

封面设计 王肖生

普 通 化 学

何大刚 石振球 施宪法 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

常熟文化印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张:13 插页:4 字数:338千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数:1—5000

定价:3.20元

ISBN 7-5608-0556-6/O·64 科技新书目: 219—268

前 言

本书在经过多次试用的基础上,按照1985年11月工科化学课程教学指导委员会普通化学课程教学指导小组提出的《基本要求》,结合土建类、机电类等专业的特点,加强了课程的针对性。在理论部分增加了胶体化学的基本知识,适当降低对有些离子平衡运算的要求;叙述部分既考虑到周期系的系统性,又突出了材料化学的有关内容。

为了体现函授教学的特点,编者力求内容精练,深度和广度适中,文字通俗易懂,便于自学。并编写了学习指导(基本要求、重点与难点、本章小结)及阶段测验作业。

本书由何大刚编写第二、五、八章,石振球编写第一、三、六章,施宪法编写第四、七章。

江玉和教授等对本书的初稿提出了许多积极的建议,谨致谢意。

由于编者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正。

编 者

1988年11月

目 录

第一章 化学反应基本规律	1
§ 1-1 化学反应速度.....	2
§ 1-2 化学平衡.....	9
§ 1-3 焓.....	17
§ 1-4 熵.....	26
§ 1-5 自由焓.....	29
第二章 溶液化学	45
溶 液	
§ 2-1 溶液的一般概念.....	46
§ 2-2 溶液的浓度.....	47
§ 2-3 稀溶液的依数性.....	49
酸、碱和离子平衡	
§ 2-4 酸和碱.....	56
§ 2-5 酸碱平衡.....	59
§ 2-6 沉淀-溶解平衡.....	69
§ 2-7 有关离子平衡的计算.....	74
胶 体	
§ 2-8 分散体系.....	79
§ 2-9 胶体的特性.....	80
§ 2-10 胶团的结构.....	84
§ 2-11 溶胶的稳定性和聚沉.....	85
§ 2-12 凝胶.....	88
第三章 电化学与金属腐蚀	97
§ 3-1 原电池.....	98
§ 3-2 电极电位.....	101

§ 3-3	自由焓变与原电池的电动势	113
§ 3-4	电解	118
§ 3-5	化学电源	124
§ 3-6	金属腐蚀与防护	129
第四章	原子结构与周期系	145
§ 4-1	氢原子光谱和玻尔原子模型	146
§ 4-2	量子力学对氢原子结构的说明	151
§ 4-3	多电子原子中的电子排布	165
§ 4-4	元素性质的周期性变化与原子结构的关系	177
第五章	分子结构与晶体结构	196
§ 5-1	离子键	197
§ 5-2	共价键	199
§ 5-3	分子的几何构型	212
§ 5-4	分子间作用力	220
§ 5-5	晶体的内部结构	225
§ 5-6	合金	236
§ 5-7	离子的极化	240
第六章	主族元素及其化合物	252
§ 6-1	卤素	253
§ 6-2	氧与硫	259
§ 6-3	氮与碳	267
§ 6-4	硅	274
第七章	过渡金属及配位化合物	292
§ 7-1	金属概论	293
§ 7-2	配位化合物的组成、分类和命名	303
§ 7-3	配合物中的化学键	314
§ 7-4	配离子在溶液中的稳定性	335
§ 7-5	配合物的某些应用	348
第八章	有机高分子化合物	358
§ 8-1	高分子化合物的基本概念	358

§ 8-2 高分子化合物的合成.....	360
§ 8-3 高分子化合物的结构和性能.....	363
§ 8-4 几种重要的高分子合成材料.....	370
习题答案	392
附录 1 我国法定计量单位	396
附录 2 常用的单位换算和常数	399
附录 3 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的 数据	400
附录 4 国际原子量表(1979)	404

第一章 化学反应基本规律

本章介绍化学反应速度和反应级数。用活化能的概念阐明浓度、温度和催化剂对反应速度的影响。由质量作用定律引出平衡常数表达式。通过 K_c 、 K_p 的有关计算，明确平衡常数的意义和浓度、总压力、温度对平衡移动的影响。简明地介绍热力学状态函数焓、熵、自由焓的概念。应用盖斯定律，作反应焓变、熵变、自由焓变的计算。用自由焓变判断反应进行的方向。从标准自由焓变计算反应平衡常数。

学习指导

一、本章基本要求

1. 了解化学反应速度和反应级数的概念。
2. 掌握浓度等因素对反应速度的影响。
3. 熟练掌握有关化学平衡的计算，掌握平衡移动原理。
4. 了解热力学状态函数焓、熵、自由焓等的概念。
5. 掌握盖斯定律及有关计算。
6. 掌握在等温、等压条件下，用 ΔG 及 ΔG° 判断反应能否进行的三种情况。
7. 掌握温度对自由焓变的影响和 ΔG° 与平衡常数的关系。

二、重点与难点

重点

1. 化学平衡的计算。这部分内容不仅是本章的重点，而且与第二章、第三章和第七章的部分内容有密切联系，学生务必熟练掌握。

2. 热力学的一些基本概念及有关计算,特别是 ΔH 和 ΔG 的有关计算。

难点

1. 热力学的一些基本概念。热力学的概念较抽象,宜多阅读、多思考。熵的概念尤为抽象,但它不是本章的重点。

2. 热力学的有关计算。热力学中的公式较多,应用时必须注意条件。

研究一个化学反应常会考虑两个方面的问题:(1)反应能否自发进行?能不能从理论上加以判断?反应进行的程度又如何?(2)如该反应可以自发进行,则反应进行的快慢如何?这两个问题对理论研究和生产实践都有重要意义。

上列第一个问题属于化学热力学和化学平衡的研究范围,后一个问题则属于化学动力学的研究范围。本章将先对反应速度和化学平衡作一初步介绍,然后简要介绍化学热力学的基本概念,利用标准生成焓、标准熵及标准生成自由焓的数据,判断反应能否自发进行并计算平衡常数。

§ 1-1 化学反应速度

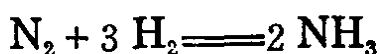
化学反应有些进行得很快,几乎在一瞬间就能完成。例如炸药爆炸、酸碱中和反应等。但是,也有一些反应进行得很慢,例如,氢和氧的混合气体在室温下可以长久保持不发生显著的变化,水泥的水化过程长达数十年之久。即使是同一反应,在不同的条件下,反应速度也不相同。例如,钢铁在室温时氧化较慢,高温下的钢铁则迅速氧化。在生产实践中常常需要采取措施来增大反应速度,以便缩短生产时间。也有一些不利的反应(如金属腐蚀等),则要设法抑制其进行。因此必须掌握化学反应速度的变化规律。

一、化学反应速度的表示法

化学反应速度可用单位时间内反应物浓度的减小（或生成物浓度的增加）来表示。浓度常用摩·升⁻¹(mol·l⁻¹)、时间常用秒(s)表示。

$$v = \frac{-\Delta C_{\text{反应物}}}{\Delta t}$$

对于一个各反应物、生成物系数不相同的反应，如果用不同物质的浓度变化来表示反应速度时，其数值不相同。例如，某给定条件下，氮与氢在密闭容器中合成氨，各物质的浓度变化如下



起始时浓度(mol·l⁻¹) 1.0 3.0 0

2秒后浓度(mol·l⁻¹) 0.8 2.4 0.4

以 N₂ 的浓度变化表示合成氨的反应速度 v_{N_2} ，则

$$v_{\text{N}_2} = \frac{-\Delta C_{\text{N}_2}}{t} = \frac{1.0 - 0.8}{2} = 0.1 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

以 H₂ 的浓度变化表示其反应速度 v_{H_2} ，则

$$v_{\text{H}_2} = \frac{-\Delta C_{\text{H}_2}}{t} = \frac{3.0 - 2.4}{2} = 0.3 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

因此，用具体数值表示某一反应速度时，宜注明是以哪种物质的浓度变化来表示的。

由于反应物的浓度随着反应进行不断减小，反应速度也将随着不断减小。上例中所计算的反应速度实际上是该段时间内的平均反应速度。而真正的反应速度应指在某一瞬间的反应速度，即瞬时反应速度*。

*瞬时反应速度可用浓度对时间的导数来表示，

$$v = \frac{-dC_{\text{反应物}}}{dt}$$

**物体中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相。相与相之间有明确的界面隔开。反应物和生成物都在同一相中的反应称均相反应(如气相反应)。

二、浓度对反应速度的影响

先讨论均相反应**中浓度与反应速度的影响。

质量作用定律由实验得出。在一定条件下,对一些简单的化学反应来说,反应速度与反应物浓度(以方程式中该物质的系数为指数)的乘积成正比。这称为**质量作用定律**。对反应



$$v = k[A]^x[B]^y$$

上述方程式称为反应速度方程式,又称作质量作用定律表达式。上式中的比例常数 k 称为**反应速度常数**。 k 的物理意义是各反应物浓度都等于 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时反应速度的大小。对于某一给定的反应, k 值与反应物的浓度无关,而只随温度而变。

对于有气态物质参数的反应来说,压力对反应速度也有影响。根据 $PV = nRT$ 或 $P = \frac{n}{V} RT$,可以看出,当温度一定时,气体的

压力和浓度成正比。加大压力,就增大了气体的浓度,反应速度也就加快。压力对液态和固态物质的影响很小,可以忽略。

反应速度方程式中各反应物浓度项指数的总和($x + y$)称为**反应级数**。例如,根据实验结果



$$x = 1,$$

一级反应。



$$x + y = 1 + 1 = 2,$$

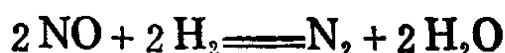
二级反应。



$$x + y = 2 + 1 = 3,$$

三级反应。

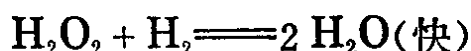
应当指出,上述反应速度的规律性仅适用于那些一步完成的简单反应——**基元反应**。对于一些较复杂的非基元反应来说,整个反应过程由几个基元反应组成。这种情况下,反应速度取决于其中最慢的一步,因而质量作用定律应该表示此最慢一步的关系。例如,对下列反应



由实验测出此反应的速度方程式为

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

经研究认为这个反应是按下列连续变化的过程分两步进行的



在这两个反应中，第一个反应进行得慢，所以总的反应速度就取决于第一个反应的速度。按照质量作用定律，其速度正是和氢浓度的一次方成正比。这和实验结果是吻合的。

由此可见，反应级数要由实验测定，不能仅从化学方程式中的系数来推断。

三、温度对反应速度的影响

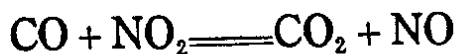
温度对化学反应速度的影响很显著。反应速度一般随温度的升高而增大，但对不同的反应，增大的程度不同。实验指出，温度每升高 10°C ，反应速度通常增加到原来的 $2\sim 4$ 倍。

当反应物浓度为定值时，改变温度，反应速度会随着改变。这就是说，反应速度常数 k 是随着温度改变而改变的。温度升高， k 值一般增大。

1887 年瑞典化学家阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)总结得出了温度与反应速度常数的定量关系

$$\lg k = A - \frac{B}{T}$$

式中： k 是反应速度常数； T 是绝对温度； A 和 B 都是常数。以反应



为例，表 1-1 列出了这个反应在 $600\sim 800\text{ K}$ 之间的反应速度常数。

用上表的数据，以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，可得一条直线。如图 1-1

表 1-1 温度对反应 $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ 速度常数的影响

温 度 (K)	600	650	700	750	800
速度常数 $k(\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0.028	0.22	1.30	6.0	23

所示。从图中的截距和斜率可求得 A 和 B 。

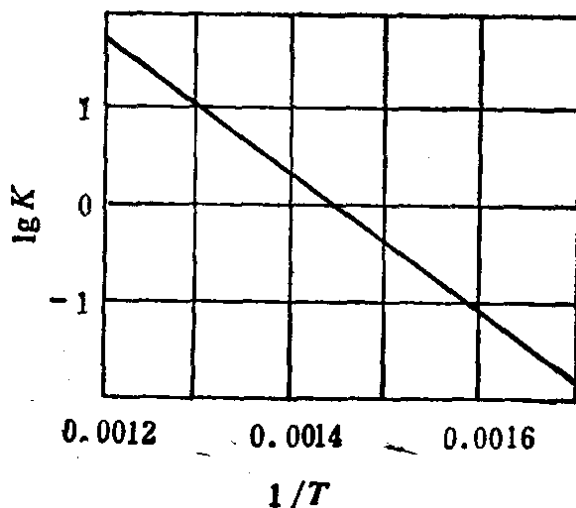


图 1-1 $\lg k$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系

以后的研究指出，常数 B 和反应的活化能 E_a 有关。上式可改写为

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

该式称为阿仑尼乌斯公式。式中，气体常数 $R = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

四、反应的活化能

上面的讨论不仅表明了浓度、温度对反应速度的影响，而且从阿仑乌斯公式可看出活化能与反应速度常数密切有关。现在进一步从气体分子运动理论来讨论气体反应的情况。

发生反应的先决条件是反应物分子间的相互碰撞。但并非每一次碰撞都能发生反应。那么怎样的碰撞才能起反应呢？

在反应过程中，反应物原子间的化学键需先减弱以致破裂，然

后再与其它原子形成新的化学键,生成新物质。在这过程中,只有具有所需足够能量的反应物分子(或原子)的碰撞才有可能发生反应。这种能够发生反应的碰撞叫做**有效碰撞**。

根据气体分子运动理论,在任何给定的温度下,体系中各分子具有的动能是不同的,但分子能量的分布却有一定的规律,因而体系中分子具有一定的平均能量。对许多反应来说,在通常情况下,大多数分子的动能不够大,它们间的碰撞不能发生化学反应。只有少数能量足够高的分子才有可能发生有效碰撞,从而发生反应。这种分子称为**活化分子**。通常把活化分子所具有的最低限能量与分子平均能量之差称为**活化能** E_a 。

现代反应速度理论认为:当反应物的活化分子相互碰撞或彼此接近时,先形成“活化络合体”

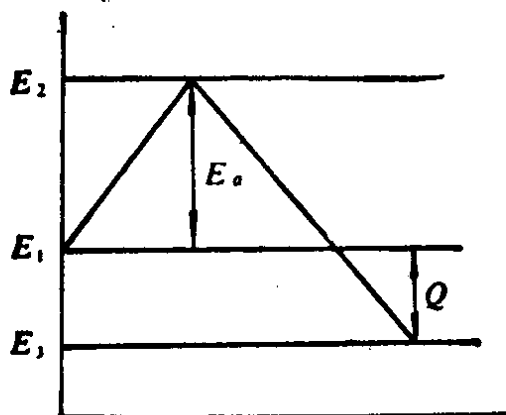
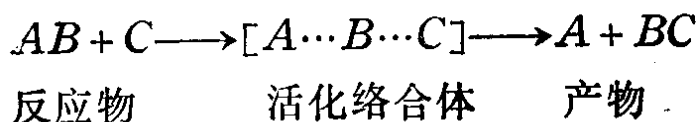


图 1-2 活化能示意图

这种“活化络合体”能量高,不稳定,寿命短促,一经生成就很快转变成产物。

图 1-2 简单表示出反应体系中的活化能。 E_1 表示反应物分子的平均能量, E_2 表示活化分子所具有的最低限能量, E_3 表示产物分子的平均能量,则 $E_2 - E_1$ 表示反应活化能 E_a 。 $E_3 - E_1$ 表

*关于活化能定义,迄今尚无统一看法。有人把“活化络合体”的平均能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能。

示反应的热效应 Q 。图中表示 $Q < 0$ (放热反应)。

一般化学反应的活化能在 $60 \sim 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。可以预料,反应的活化能愈小,反应速度愈大。

通过上述讨论可以说明浓度、温度和催化剂对反应速度的影响:

(1) 当反应物浓度增加时,单位体积内分子总数增多,活化分子数相应也增多,单位时间内有效碰撞次数也增多,因此,反应速度就加快。

(2) 当温度升高时,反应物分子运动速度增加,使单位时间内分子间的碰撞次数增加。但更为重要的是分子的能量增加了,使活化分子所占的百分数大大增加。温度即使升高不多(如几十度)往往会使活化分子的百分数成倍、成十倍地增加。因此升高温度常能使反应速度迅速地增加。

(3) **催化剂**是能增加化学反应速度,而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。催化剂能改变反应的历程,降低反应的活化能,从而大大增加了活化分子的百分数,明显增加反应速度。

五、多相反应

在两相之间或多相之间发生的反应称多相反应。在日常生活和工业生产中有许多反应是多相反应。例如,煤粉燃烧,石灰石煅烧成石灰,水泥生产和水化过程等等。

在多相反应的质量作用定律表达式中,通常不包括固态物质或液态纯物质的浓度(这些浓度是常数,可并入反应速度常数内)。例如,对煤的燃烧:



其反应速度方程式通常为

$$v = k[\text{O}_2]$$

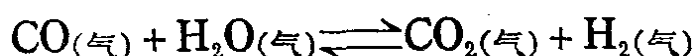
多相反应过程比单相反应(均相反应)复杂。气体或液体在固体表面上的反应可以认为包括下列五个步骤:

- (1) 反应物分子向固体表面扩散;
- (2) 反应物分子被吸附在固体表面上;
- (3) 反应物分子在固体表面上发生反应,形成生成物;
- (4) 生成物分子从固体表面上解吸;
- (5) 生成物分子通过扩散离开固体表面。

从上列几个步骤可以看出,对多相反应而言,除了反应物度的浓度、温度等因素影响反应速度外,接触面积和扩散作用也都会影响反应速度 例如,同样化学成分的水泥,如果磨得更细,就可使水泥水化反应速度加快,水泥强度也随之快速增长。

§ 1-2 化学平衡

在同一条件下,既能向一个方向进行,又能向相反方向进行的反应称为**可逆反应**。对于这种反应,在化学方程式中用两个相反的箭头(\rightleftharpoons)来代替等号(---)例如。

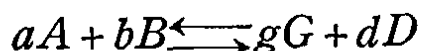


我们把从左向右进行的反应称为正反应,把从右向左进行的反应称为逆反应。几乎所有的化学反应都是可逆的,只是程度不同而已*。

对于一个可逆反应,当通过适当步骤,使其正反应速度和逆反应速度相等,这时反应物和生成物的浓度不再随时间改变,这种状态称为**化学平衡**。体系在平衡状态时,尽管反应物和生成物的浓度保持不变,外观上反应“停顿”了,但是正、逆反应仍在继续进行,只不过在单位时间内每一种物质生成多少也就消耗多少。所以化学平衡是一种动态平衡。

一、平衡常数

总结许多化学平衡的实验结果,对任一可逆反应



在一定温度下达到平衡时,生成物浓度以反应分子系数为指数的乘积与反应物浓度以反应分子系数为指数的乘积之比值是一个常数。

$$K_c = \frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

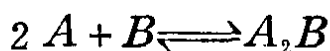
K_c 称为在该温度下反应的**浓度平衡常数**,简称平衡常数。上式称

* 某些反应由于一个方向(正反应)进行的程度远远大于相反方向(逆反应)进行的程度,这种情况下可称为不可逆反应。

为化学平衡常数表达式。

这可由质量作用定律导出,并可证明 K_0 和反应历程无关。

例如



(1) 如果是基元反应,则按质量作用定律可写出

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}}[A]^2[B]$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}[A_2B]$$

达到平衡时,

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

则

$$k_{\text{正}}[A]^2[B] = k_{\text{逆}}[A_2B]$$

即

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} = K_0$$

(2) 如果反应历程为



则在平衡时可分别写出

$$K_1 = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[A_2B]}{[AB][A]} \quad (4)$$

由(3)式得

$$[AB] = K_1[A][B] \quad (5)$$

由于在同一系统中,各物质的浓度只能有一个数值,所以可把(5)式代入(4)式,得

$$K_2 = \frac{[A_2B]}{[A]} \cdot \frac{1}{K_1[A][B]}$$

或

$$\frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} = K_1K_2 = K_0$$

对于气体反应,可用平衡时各组分气体的分压来写出压力平