



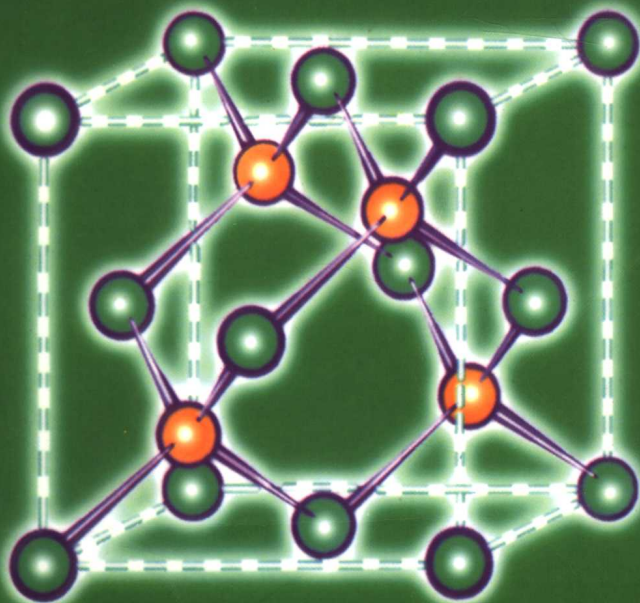
面向 21 世纪课程教材

Textbook Series for 21st Century

普通化学

(第 2 版)

赵士铎 主编



中国农业大学出版社

面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

普通化学

(第2版)

赵士铎 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/赵士铎主编. —2版. —北京:中国农业大学出版社,2003.9

ISBN 7-81066-636-3/O·33

I. 普… I. 赵… III. 普通化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第040670号

书 名: 普通化学(第2版)
作 者: 赵士铎 主编

策划编辑: 丛晓红

责任编辑: 丛晓红

封面设计: 郑川

责任校对: 王晓凤

出版发行: 中国农业大学出版社

社 址: 北京市海淀区圆明园西路2号 邮政编码: 100094

电 话: 发行部 010-62731190,2620,2633 读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618,2948 出版部 010-62733440

网 址: www.cau.edu.cn/caup Email: caup@public.bta.net.cn

经 销: 新华书店

印 刷: 莱芜市圣龙印务书刊有限责任公司

版 次: 2003年9月第2版 2005年6月第4次印刷

规 格: 787×980 16开本 19.25印张 351千字 彩页1

印 数: 16051~22050

定 价: 23.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主 编 赵士铎(中国农业大学)
副主编 董元彦(华中农业大学)
杨桂梧(内蒙古农业大学)
编 者 张荣华(北京林业大学)
贾之慎(浙江大学)
王伊强(东北农业大学)
孙 英(中国农业大学)
胡唐华(中国农业大学)
王春娜(北京农学院)
主 审 任丽萍(中国农业大学)
葛 兴(北京农学院)

责任编辑 丛晓红
封面设计 郑 川

第1版前言

本书是教育部《面向21世纪高等农林院校本科生化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践》研究课题成果之一,编写过程中得到中华农业科教基金和北京市高教委的大力资助。本书适用于高等农、林、水院校各专业本科生使用。

化学科学是现代生物科学的基础,化学系列课程,是农林院校本科生必修的重要基础课。为培养新世纪的合格生物、农、林科技工作者,编者多年来对农林院校《普通化学》课程改革做了大量尝试性的研究和实践,本书正是在此基础上编写而成的。编者力图在以下几方面有所突破:

1. 精简化学理论内容,力图做到够用即可;尽量避免公式的冗长推导和解释,有些内容仅做科普性的叙述,强调理论的应用。

2. 加强与农林科学有重要关系的元素化学内容,其中部分内容分散于各有关理论章节,力图做到以理论教学带动元素化学教学。实践证明,这种新的处理方法,一方面避免了理论部分教学的空洞和元素化学教学的枯燥,再将理论与实践有机结合起来,无论对学生知识的掌握,还是对学生应用理论分析问题、解决问题能力的培养均大为有益。

3. 注意化学科学发展的新动向,力图用新的观点对理论、概念进行叙述和定义。本书积极贯彻《量和单位国家标准》(1993),以力图保证概念的科学性。全国量和单位标准化技术委员会副主任委员刘天和教授对本书编写给予了大量指导,并亲自对有关章节进行了修改,在此,再次对刘天和教授表示诚挚的感谢。

4. 学生课后作业,是教学中的一极其重要的环节。本书正文简约,将部分内容放于习题中,引导学生经思考而掌握之,着意调动学生学习的积极性,利于对学生能力的培养,也给使用此书的教师充分发挥的余地,便于教学的组织。

参加本书编写的有:华中农业大学董元彦(第三、第十章)、内蒙古农业大学杨桂梧(第五、六、十一章)、浙江大学贾之慎(第四、八章)、北京林业大学张荣华(第七、九章)、中国农业大学赵士铎(第一、二章),全书由主编、副主编修改统稿完成。中国农业大学出版社和编辑丛晓红同志对本书的出版付出了极大的精力和艰辛,在此特致谢意。

像小儿“呀呀”学语,至长大回首,定觉幼稚可笑。本书的编写,是编者对普通化学课程改革的初步尝试,内中不足,万望同行专家和使用此书的同学不吝赐教,以待改进。

编者

1999年4月20日

第2版前言

本书于1999年出版发行,被很多农林院校选作教材,收到了良好的教学效果。但正如第1版前言所说,本书“仅是对普通化学课程改革的初步尝试”。4年来,我们收到使用过这本教材的同行专家和学生的很多中肯的批评和建议,也真切地意识到本书亟待修订,以适应教育的不断深入。感谢中国农业大学出版社又给了我们一次珍贵的机会,使本书第2版能够及时面世发行。

根据同行专家和学生的建议,第2版依然保持了原书精简理论、强调应用、加强元素化学内容等特点。除修正了原书中出现的错误外,我们还在以下几方面做了调整:

1. 考虑到现行分析化学课程的内容安排,本书增添了无机定性分析一章,以满足资源与环境、食品等专业的教学需求;考虑到有机化学课程的需要,增加了蒸馏、分馏原理等内容。

2. 加强了与生物科学、农业科学有关知识,如氨基酸的酸碱性、希土肥料等的讨论和介绍。

3. 根据课堂讲授内容应难、易相间安排的特点,对部分章节内容的先后顺序做了调整。

4. 避免文字过于艰涩,对一些学生不易理解的定义、原理,尽量通过示例进行说明和解释。

尽管想努力做好,但这次再版也只能算是我们对普通化学课程改革的又一次尝试。囿于编者水平,不足之处仍恳请同行赐教。

参加第2版编写工作的,除董元彦、杨桂梧、张荣华、贾之慎、赵士铎外,还请到了使用过原书的王伊强、王春娜、孙英、胡唐华几位同志。他们的加入为本书的编写带入了很多新思想、新方法、新内容。

特别感谢任丽萍、葛兴二位主审和中国农业大学出版社编辑丛晓红同志,她们为本书的出版付出了大量辛劳。

再次感谢所有同行和学生给予我们的支持和帮助。

编者

2003年4月20日

目 录

绪论.....	(1)
1 气体和溶液	(4)
1.1 气体	(5)
1.2 液体	(8)
1.3 分散系.....	(10)
1.4 溶液的组成标度.....	(11)
1.5 稀溶液的依数性.....	(15)
1.6 两挥发组分的溶液、蒸馏和分馏原理	(22)
1.7 胶体溶液.....	(24)
1.8 表面活性剂和乳浊液.....	(30)
习题	(32)
2 化学热力学基础.....	(34)
2.1 热力学基础知识.....	(35)
2.2 化学反应的摩尔热力学能[变]和摩尔焓[变].....	(40)
2.3 热化学定律.....	(42)
2.4 化学反应的自发性.....	(46)
2.5 吉布斯自由能.....	(50)
2.6 吉布斯-亥姆霍兹方程的应用	(53)
2.7 化学反应等温方程式.....	(57)
习题	(60)
3 化学平衡原理.....	(63)
3.1 标准平衡常数.....	(64)
3.2 多重平衡系统.....	(68)
3.3 化学平衡的移动.....	(69)
习题	(73)
4 化学反应速率.....	(75)
4.1 化学反应速率的概念.....	(76)
4.2 浓度对化学反应速率的影响.....	(78)

4.3 温度对化学反应速率的影响·····	(80)
4.4 反应速率理论简介·····	(82)
4.5 催化作用·····	(84)
习题·····	(87)
5 酸碱反应 ·····	(89)
5.1 酸碱质子理论·····	(90)
5.2 水溶液中的重要酸碱反应·····	(91)
5.3 酸碱平衡的移动·····	(97)
5.4 酸碱缓冲溶液·····	(104)
5.5 强电解质溶液简介·····	(108)
5.6 酸碱反应的生物学意义·····	(109)
习题·····	(111)
6 沉淀-溶解反应 ·····	(114)
6.1 难溶电解质的溶度积·····	(115)
6.2 影响沉淀生成和溶解的因素·····	(117)
6.3 分步沉淀与沉淀转化·····	(123)
6.4 沉淀反应在分析化学中的应用·····	(126)
习题·····	(127)
7 原子结构 ·····	(129)
7.1 微观粒子的特性·····	(130)
7.2 单电子原子的波函数及其结构·····	(135)
7.3 多电子原子的结构·····	(143)
7.4 原子结构与元素周期律·····	(149)
习题·····	(160)
8 化学键与分子结构 ·····	(162)
8.1 离子键与离子晶体·····	(163)
8.2 共价键的价键理论·····	(165)
8.3 分子轨道理论简介·····	(174)
8.4 分子的极性、分子间力和氢键·····	(177)
8.5 物性与结构简介·····	(184)
习题·····	(191)
9 氧化还原反应 ·····	(193)
9.1 基本概念·····	(194)

9.2 氧化还原反应与原电池	(197)
9.3 原电池电动势和电极电势	(199)
9.4 氧化还原反应的自发方向	(201)
9.5 氧化还原反应的标准平衡常数	(207)
9.6 电极电势图解及应用	(209)
9.7 常见重要氧化还原反应	(212)
习题	(225)
10 配位化合物	(229)
10.1 配位化合物的基本概念	(230)
10.2 配位化合物的价键理论	(235)
10.3 配位平衡	(238)
10.4 重要的配位化合物及其应用	(245)
习题	(247)
11 化学与食品、化学与环境	(249)
11.1 化学与食品	(250)
11.2 化学与环境保护	(254)
12 无机定性分析概论	(263)
12.1 概述	(264)
12.2 定性分析的化学反应	(266)
12.3 阴离子分析	(269)
12.4 阳离子分析	(274)
习题	(282)
附录	(283)
附录 I-1 SI 单位制的词头	(283)
附录 I-2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(283)
附录 II 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus	(284)
附录 III 弱酸、弱碱的离解常数 K^\ominus	(289)
附录 IV 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus(298\text{ K})$	(289)
附录 V-1 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus(298\text{ K})$	(290)
附录 V-2 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus(298\text{ K})$	(292)
附录 VI 常见配离子的稳定常数 K_f^\ominus	(294)
附录 VII 元素的第一电离能 I_1	(295)
参考文献	(296)

绪 论

化学科学是一门基础科学,是在原子水平上研究物质的组成、结构与性能以及转化规律的学科。化学与人类的文明进步息息相关。人类驾驭化学反应,获得了所需要的能量,还极大地丰富了绚丽多彩的物质世界:从与日常生活密切相关的各种金属材料、性能各异的各种高分子材料、药品、玻璃、水泥等,到现代农业须臾不可缺少的各种化学肥料、高效低毒的杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂,到火箭高能燃料、超高速计算机芯片材料,等等,无一不主要依赖于化学工作者的创造性劳动。据统计,已知化合物的数目已由1950年的200余万种猛增至如今的2000余万种。

化学科学既关系到国计民生,还与人类科学技术的进步密切相关。由于化学首先把物质结构揭示到分子、原子的水平,化学反应又普遍发生于包括生物体在内的大自然中,所以化学科学不但对物理学、天体物理学、地质学、冶金学等学科产生过极大影响,与生物科学联手,更对揭示生命的奥秘有着任何其它学科也无法替代的重要意义。现代生物学是分子水平的生物学,像光合作用的物质基础和机理、血红蛋白的输氧机理、神经对信号的快速传递机理等,都是靠化学家与生物学家共同努力才得以圆满解决的;蛋白质和DNA、RNA结构的测定更是依赖于化学家的聪明才智,化学家利用化学热力学原理测定蛋白质的二级结构,成功率可达90%。我国化学家于1965年在世界首次人工合成蛋白质牛胰岛素获得成功,取得了令世人瞩目的骄人成绩。所以,无怪诺贝尔奖金获得者、美国医学教授A Kornberg宣称,要“把生命理解成化学”。因此,化学原理和知识是现代生物学工作者、农林科技工作者必备的知识结构的重要组成部分。

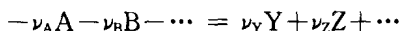
“普通化学”课程,介绍化学科学的基本理论和知识,是化学科学的导论。学习化学科学,最重要的是正确处理好理论和实际的关系。自然科学中,所谓理论,实际上是人类对自然界的某一侧面的抽象的描述;科学理论的发展,实际是人类对自然本质认识的逐渐接近。所以从一定意义上讲,一切科学理论都只是一种模型,是不全面的、近似的,有些已被或将被新的实验证明是错误的,正如此,科学才一步步得以发展、进步与完善。人类对原子结构认识的历史就是一个人类认识不断完善、对事物本质逐步接近的生动的过程。因此,要注意科学理论的适用局限性。如化学热力学仅适用于对含有大量分子的系统的研究,牛顿力学仅适用于对宏观物体运动

状态的描述,元素电离能和电极电势都可定量说明元素原子的氧化还原能力,但适用条件又大不相同,等等;要注意“实践才是检验真理的惟一标准”。化学反应是物质复杂的高级运动形式,影响化学反应的因素往往十分复杂,很多还未被人类完全认识,所以化学理论的分析、计算结果往往或多或少地存在误差,很多只能作为实际工作的参考和指导;理论的意义在于指导实践,因此学习化学,切忌脱离性质各异的化学物质和生动的化学反应。要注意积累重要的化学反应知识,否则,满腹经纶而对化学反应不甚了了,进得实验室而无措手足,终究是毫无意义的。

本书中经常遇到几个重要的基本概念,现介绍如下:

1. 化学反应方程式、化学计量数

化学反应的通式,一般可写为

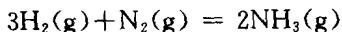


式中, ν 称为化学计量数。对于反应物, ν 取负值,对于生成物, ν 取正值。 ν 的SI单位为1。 ν 可为整数,也可为简分数。上式也可写为更简单的形式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

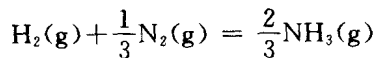
式中B既代表反应物,又代表生成物。

例如由氢气和氮气合成氨气的反应式,若写为:



则: $\nu(\text{H}_2) = -3, \nu(\text{N}_2) = -1, \nu(\text{NH}_3) = +2$ 。

若反应式写为:



则: $\nu(\text{H}_2) = -1, \nu(\text{N}_2) = -\frac{1}{3}, \nu(\text{NH}_3) = +\frac{2}{3}$ 。

2. 反应进度

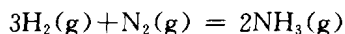
反应进度是用来表示化学反应进行程度的物理量。

对于化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 反应进度 ξ 的定义式为:

$$\Delta \xi = \nu_B^{-1} \cdot \Delta n_B$$

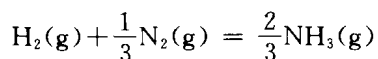
反应进度的SI单位为mol。

例如,对于反应:



若 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$, 即反应进度为 1 mol , 则 $\Delta n(\text{H}_2) = -3 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{N}_2) = -1 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = +2 \text{ mol}$, 即 $3 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 与 $1 \text{ mol N}_2(\text{g})$ 完全作用, 生成 $2 \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 。

对于反应:



若 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$, 即反应进度为 1 mol , 则 $\Delta n(\text{H}_2) = -1 \text{ mol}$, $\Delta n(\text{N}_2) = -\frac{1}{3} \text{ mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = +\frac{2}{3} \text{ mol}$, 即 $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$ 与 $\frac{1}{3} \text{ mol N}_2(\text{g})$ 完全作用, 生成 $\frac{2}{3} \text{ mol NH}_3(\text{g})$ 。由此可见, 在使用反应进度概念时, 必须指明反应式。

1 气体和溶液

【教学目标】

- 掌握理想气体状态方程式及其应用
- 掌握理想气体分压定律的应用
- 了解均相分散系、多相分散系概念
- 熟练掌握各种溶液的组成标度及有关计算
- 掌握稀溶液的通性、有关计算及应用
- 胶体溶液
 1. 了解胶体溶液的基本性质。
 2. 了解比表面、表面能概念,理解溶胶为热力学不稳定系统。
 3. 了解固体对溶液中离子的选择性吸附规律,了解胶团结构。
 4. 了解溶胶的稳定性、溶胶的保护和破坏。
- 了解表面活性物质和乳浊液的基本知识

物质在常温下有三种主要的聚集状态——气态、液态和固态。本章将简单介绍气体和液体溶液的重要性质。

1.1 气体

1.1.1 理想气体状态方程式

许多化学变化和生理生化过程,如物质的燃烧、生物的呼吸、植物的光合作用、生物固氮等,都是在空气中发生的。在科学研究和生产实践中,也常常利用气体参加的化学反应。所以对气体基本性质的了解具有重要的理论和实践意义。

我们称分子本身不占有体积、分子间没有相互作用力的气体为理想气体。理想气体是一种人为的气体模型,实际中它是不存在的。科学研究中所谓的各种“模型”,是指某种想象的构造或图形,它将实际问题简化,仅反映那些对真实系统行为有决定意义的重要特征,对解决实际问题有重要的指导意义。

在低压、高温条件下,气体分子自身的体积与气体体积相比可忽略;由于气体分子之间的距离相当大,分子间的作用力也明显减小而显得微不足道。因此,可把低压、高温下的实际气体近似看做为理想气体。

通过实验或根据理想气体分子运动论的推导,均可得到一极为重要的结论:理想气体的压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 之间的关系可用理想气体状态方程式来确定,即:

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

式中, R 称为摩尔气体常数。实验测得,在273.15 K,101.325 kPa时,理想气体的摩尔体积 $V_m = 0.022\ 414\ 10\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。依公式

$$pV_m = RT \quad (1-1')$$

可算得 $R = 8.314\ 5\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314\ 5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

【例 1.1】 某种碳氢化合物的蒸汽,在100℃及101.325 kPa时,密度 $\rho = 2.55\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;由化学分析结果知该化合物中碳原子数与氢原子数之比为1:1。试确定该化合物的分子式。

解: 设该化合物的摩尔质量为 M , 质量为 m 。

依据理想气体状态方程: $pV = nRT$

$$\text{得: } pV = \frac{m}{M}RT$$

$$\begin{aligned} \text{故: } M &= \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p} = \\ &= \frac{2.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.15 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa}} = \\ &= 77.89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为该化合物中碳原子数与氢原子数之比为 1 : 1, 设该化合物分子式为 $(\text{CH})_x$, 得:

$$M = x[M(\text{C}) + M(\text{H})] = x(12.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

解得: $x = 6$

故该化合物的分子式为 C_6H_6 。

1.1.2 道尔顿理想气体分压定律

实际工作中, 经常遇到两种或多种气体组成的多组分系统。若多种相互不发生化学反应的气体混合后, 分子本身的体积和相互作用力均可忽略不计, 则称之为理想气体混合物。理想气体混合物中各种组分气体好像单独存在一样, 均充满整个容器, 任一组分气体分子对器壁碰撞所产生的压力不会因其它组分气体的存在而有所改变。因此, 该压力(称为理想气体混合物中某组分气体分压力, 或简称分压 p_i)与该组分气体在相同温度下独占整个容器时所产生的压力相同:

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1-2)$$

而理想气体混合物的总压力 p 等于混合气体中各组分气体分压力之和:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum_i p_i \quad (1-3)$$

此规律最早于 1801 年由英国化学家道尔顿(Dalton)通过实验提出, 后经气体分子运动论证明, 故常称之为道尔顿理想气体分压定律。

根据式 1-2、式 1-3:

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (1-4)$$

式中 n 为混合气体总的物质的量。

结合式 1-3 和式 1-4, 可得:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或
$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p \quad (1-5)$$

式中 x_i 为某组分气体的摩尔分数。式 1-5 表明, 理想气体混合物中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压力的乘积。

在处理有气体参加的化学反应时, 常会涉及气体混合物中各组分气体分压的计算。例如用排水集气法收集气体时, 所得气体是含有水蒸气的混合物, 所以在计算有关气体的压力或物质的量时, 必须考虑水蒸气的存在。

【例 1.2】 在 25°C , $p = 99.43 \text{ kPa}$ 压力下, 利用排水集气法收集氢气 $V = 0.4000 \text{ L}$ 。计算在同样温度、压力下, 用分子筛除去水分后所得干燥氢气的体积 $V(\text{H}_2)'$ 和氢气物质的量 $n(\text{H}_2)$ 。已知 25°C 时水的饱和蒸气压 $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.17 \text{ kPa}$ 。

解: 实验过程中所收集的氢气实际上是氢气和水蒸气的混合物。根据分压定律可得混合物中氢气的分压力:

$$p(\text{H}_2) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = 99.43 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 96.26 \text{ kPa}$$

设经干燥后氢气的压力为 $p(\text{H}_2)'$ 。因为

$$p(\text{H}_2)V(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)'V(\text{H}_2)'$$

得干燥后氢气的体积 $V(\text{H}_2)'$:

$$V(\text{H}_2)' = \frac{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)'} = \frac{96.26 \text{ kPa} \times 0.400 \text{ L}}{99.43 \text{ kPa}} = 0.387 \text{ L}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)'V(\text{H}_2)'}{RT} = \frac{99.43 \text{ kPa} \times 0.387 \text{ L}}{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

与理想气体状态方程一样, 只有理想气体才严格遵守分压定律, 所以对于实际气体混合物, 只有在低压、高温条件下才能近似应用之。