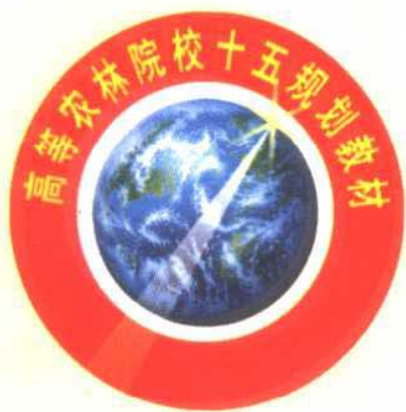




全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

普通化学

王伊强 李淑芝 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

普 通 化 学

王伊强 李淑芝 主编

中 国 农 业 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/王伊强,李淑芝主编. —北京:中国农业出版社,2003.7

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-08364-0

I. 普... II. ①王...②李... III. 普通化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 042631 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人:傅玉祥

责任编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2003 年 6 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 3 次印刷

开本:787mm×960mm 1/16 印张:19 插页 1

字数:336 千字

定价:26.30 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误,请向出版社发行部调换)

编写人员名单

主 编	王伊强(东北农业大学)
	李淑芝(沈阳农业大学)
副 主 编	康立娟(吉林农业大学)
	韩 梅(沈阳农业大学)
	冯志彪(东北农业大学)
参 编	李国权(中国人民解放军军需大学)
	于晓斌(吉林农业大学)
	邵铁华(东北农业大学)
	范海林(吉林农业大学)
主 审	李宝华(沈阳农业大学)

前 言

本教材是全国高等农业院校“十五”规划教材。适合于高等农业类院校各有关专业的本科生使用。

化学科学是现代生物科学的基础,普通化学是农业院校本科生必修的重要基础课之一。为了适应高等农业教育发展的需要,在本书的编写过程中,编者注意体现以下几方面的意图,并期望通过教学能有所收效。

1. 普通化学是大学第一学期开设的一门难度较大的课程。这期间,恰是学生认识和适应大学学习特点的时期。因此,本书在整体知识顺序的编排上考虑了这一因素,在注意知识的系统性的同时,把物质的聚集状态、溶液与胶体等内容放在了最前面。

2. 在具体内容的安排和问题的阐述方面,遵循由简单到复杂,由宏观到微观,由理论到应用的认识规律。对于较难的抽象理论,则本着深入浅出,既避免复杂的数学推导,又不失科学的严谨性的原则进行阐述。总体上,力求说理清楚,重点突出,便于自学。

3. 本书各章附有阅读参考资料和科学家简介。一是希望能激发学生学习化学的兴趣,引导学生主动摄取相关化学知识。二是通过科学家的生平和业绩的介绍,让学生在做人 and 做事方面受到启发和感染。

参加本书编写的有:东北农业大学王伊强(第九、十一章)、冯志彪(第十章)、邵铁华(第一章)、沈阳农业大学李淑芝(第三、四章)、韩梅(第二、五章)、吉林农业大学康立娟(第六章)、范海林(第七章)、于晓斌(第八章)、中国人民解放军军需大学李国权(第十二章)。全书由王伊强统稿、李宝华审稿。

由于编者水平所限,错误与不妥之处在所难免,恳请同行专家和使用此书的同学批评指正。

编者

2003年4月

目 录

前言

第一章 物质的聚集状态	1
第一节 气体	1
一、理想气体状态方程	1
二、气体分压定律	2
三、实际气体	5
第二节 液体	6
一、水	6
二、蒸气压	7
三、水的相图	10
第三节 固体	12
一、固体物质的分类	12
二、固体物质的特征	12
【阅读参考】等离子态和超高密度态	13
一、等离子态	13
二、超高密度态	14
【科学家简介】道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)	15
习题	16
第二章 溶液与胶体	17
第一节 溶液	18
一、溶液的组成标度	18
二、稀溶液的依数性	20
第二节 胶体溶液	25
一、溶胶	27
二、高分子溶液和凝胶	30
第三节 乳浊液	31
【阅读参考】	32

一、溶液凝固点下降情况的变化	32
二、反渗透技术	33
三、电泳的应用	33
四、磁性液体性质及应用	34
【科学家简介】拉乌尔(F. M. Raoult, 1830—1901)	35
习题	35
第三章 化学热力学基础	37
第一节 基本概念	37
一、系统与环境	37
二、状态与状态函数	38
三、过程与途径	39
四、热和功	39
五、反应进度	39
第二节 热力学第一定律	40
一、热力学能	40
二、热力学第一定律	41
第三节 化学反应热效应	42
一、热力学的标准状态	42
二、化学反应热	43
三、热化学方程式	45
四、化学反应热效应的计算	46
第四节 化学反应自发性	50
一、自发过程	50
二、焓变与自发反应	51
三、熵变与热力学第二定律	52
四、标准熵变及计算	53
第五节 吉布斯自由能和吉布斯自由能判据	55
一、吉布斯自由能变和反应的自发性	55
二、化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	57
三、吉布斯—亥姆霍兹公式的应用	57
【阅读参考】一种新能源——太阳能	59
一、太阳能发电	59
二、太阳能转换为化学能	60
三、太阳能集热器	60
四、采暖和制冷	60

【科学家简介】吉布斯(J. W. Gibbs, 1839—1903)	61
习题	62
第四章 化学平衡	64
第一节 标准平衡常数	64
一、化学平衡状态	64
二、标准平衡常数	65
第二节 吉布斯自由能变与化学平衡	67
一、吉布斯自由能变与化学平衡常数的关系	67
二、标准平衡常数的计算及应用	69
第三节 化学平衡的移动	72
一、浓度对化学平衡的影响	72
二、压力对化学平衡的影响	72
三、温度对化学平衡移动的影响	74
四、勒·夏特列原理	75
【阅读参考】化学平衡的移动对矿物岩石形成的影响	75
一、浓度的影响	75
二、压力的影响	75
三、温度的影响	76
【科学家简介】勒·夏特列(Le Chatelier, 1850—1936)	76
习题	77
第五章 化学动力学初步	79
第一节 化学反应速率	79
第二节 反应速率理论简介	81
一、碰撞理论	81
二、过渡态理论	82
第三节 影响化学反应速率的主要因素	83
一、浓度对化学反应速率的影响	83
二、温度对化学反应速率的影响	87
三、催化剂对化学反应速率的影响	88
【阅读参考】	91
一、链反应	91
二、爆炸与链反应	92
三、化学动力学在考古中的应用	93
【科学家简介】范特霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911)	94

习题	95
第六章 酸碱平衡	97
第一节 酸碱质子理论	97
一、酸碱概念	97
二、酸碱反应	98
第二节 水溶液中重要的酸碱反应	100
一、一元弱酸弱碱的离解平衡	101
二、多元弱酸弱碱的离解	104
第三节 酸碱平衡的移动	106
一、同离子效应	107
二、介质酸度对酸碱平衡的影响	107
三、盐效应	108
第四节 酸碱缓冲溶液	109
一、缓冲作用和缓冲溶液	109
二、缓冲容量和缓冲范围	111
三、缓冲溶液的配制	112
第五节 强电解质溶液简介	114
【阅读参考】	115
一、缓冲作用在生命中的意义	115
二、酸雨的威胁与防治	115
【科学家简介】阿仑尼乌斯(S. Arrhenius ,1859—1927)	116
习题	116
第七章 沉淀溶解平衡	119
第一节 难溶电解质的溶度积	119
一、沉淀溶解平衡和溶度积常数	119
二、溶度积和溶解度的相互换算	120
三、溶度积规则	121
第二节 影响沉淀生成和溶解的因素	122
一、同离子效应对沉淀反应的影响	122
二、酸碱反应对沉淀—溶解平衡移动的影响	123
三、氧化还原、配位反应对沉淀—溶解平衡移动的影响	126
第三节 分步沉淀与沉淀转化	126
一、分步沉淀	126
二、沉淀的转化	127

第四节 沉淀反应在分析化学中的应用	128
一、利用沉淀反应进行离子鉴定	128
二、利用沉淀反应进行离子分离	128
三、利用沉淀反应进行重量分析	129
四、利用沉淀反应进行滴定分析	129
习题	129
第八章 原电池和氧化还原反应	131
第一节 氧化还原反应的基本概念	131
一、氧化数	131
二、氧化还原反应与氧化还原电对	132
三、氧化还原反应式的配平	133
第二节 原电池和电极	135
一、原电池的构造及工作原理	136
二、电极的种类	136
三、原电池的表示方法	137
第三节 原电池电动势与电极电势	138
一、原电池电动势	138
二、电极电势	138
第四节 氧化还原反应的自发方向	141
一、氧化还原反应的摩尔吉布斯自由能与电极电势	141
二、能斯特方程	142
三、电极电势的应用	147
第五节 元素标准电极电势图及其应用	149
一、元素标准电势图	150
二、元素电势图的应用	150
【阅读参考】	151
一、化学电源	151
二、电解	152
二、金属的电化学腐蚀与防腐	153
【科学家简介】能斯特(W. H. Nernst, 1864—1941)	155
习题	155
第九章 原子结构	158
第一节 微观粒子的特性	158
一、能量变化的不连续性——量子化	160

二、微观粒子的波粒二象性	161
三、测不准关系与概率分布——波粒二象性的统计解释	163
第二节 量子力学对核外电子运动状态的描述	164
一、波函数、概率密度	164
二、轨道和电子云图形	167
三、电子运动的径向特点与角度特点	170
四、四个量子数	172
第三节 多电子原子的结构	174
一、多电子原子轨道能级	174
二、基态原子的核外电子排布	177
第四节 原子结构与元素周期律	179
一、周期表的结构	179
二、影响元素性质的结构因素	181
三、元素重要性质的周期性变化	184
【阅读参考】	191
一、波函数角度部分的图形	191
二、3d 轨道的能量高于 4s 吗	192
三、原子的量子数	193
【科学家简介】卢瑟福(Ernest Rutherford, 1871—1937)	193
习题	194
第十章 化学键与分子结构	196
第一节 离子键	196
一、离子键的形成和特点	197
二、离子的特征	198
第二节 共价键的价键理论	201
一、H ₂ 分子的形成和价键理论的基本要点	201
二、共价键的特点	203
三、共价键的类型	204
四、键参数	205
第三节 杂化轨道理论	207
一、杂化轨道理论基本要点	207
二、杂化轨道基本类型	208
第四节 价层电子对互斥理论	212
一、价层电子对互斥理论的基本要点	212
二、用价层电子对互斥理论判断分子构型的一般原则和实例	214

第五节 分子的极性、分子间力和氢键	215
一、分子的极性	215
二、分子间力	216
三、氢键	218
第六节 晶体	220
一、晶体与非晶体	220
二、晶体的基本类型	221
【阅读参考】	222
一、晶格能是影响离子化合物的重要因素	222
二、离子极化及其对化合物性质的影响	222
【科学家简介】鲍林(Linus Pauling)	224
习题	225
 第十一章 配位化合物	 227
第一节 配位化合物基本概念	227
一、配位化合物的含义	227
二、配位化合物的组成	228
三、配位化合物的命名	229
四、螯合物	230
第二节 配位化合物结构的价键理论	231
一、价键理论要点及其应用示例	231
二、外轨型和内轨型配位化合物	234
第三节 配位平衡	234
一、配位化合物的稳定常数	235
二、配位平衡的计算	236
【阅读参考】	245
一、配合物的异构现象	245
二、分析化学中的配合物	246
三、动物体中的配合物	247
【科学家简介】维尔纳(Alfred Werner, 1866—1919)	248
习题	249
 第十二章 单质和无机化合物选述	 252
第一节 元素概念	252
一、元素、核素和同位素	252
二、元素的生物学意义	253

第二节 单质的物理性质	254
一、主族元素单质的物理性质	254
二、副族元素单质的物理性质	258
第三节 单质的化学性质	260
一、主族元素单质的化学性质	260
二、副族元素单质的化学性质	262
第四节 无机化合物的化学性质	263
一、化合物的溶解性	263
二、含氧酸及其盐的氧化还原性	264
三、含氧酸及其盐的热稳定性	266
四、化合物的酸碱性	267
第五节 重要无机化合物选述	269
一、钾和钠的化合物	269
二、硼、碳、硅的化合物	269
三、氮、磷、砷的化合物	271
四、氧和硫的化合物	273
五、卤素化合物	275
【阅读参考】环境的化学污染	276
一、大气的污染	276
二、水体污染	278
三、土壤的污染	278
四、环境污染的防治	279
习题	279
附录	280
附录 I - 1 SI 单位制的字头	280
附录 I - 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	280
附录 II 某些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能、标准熵	281
附录 III 一些常见弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数 $K^{\ominus}$	285
附录 IV 常见难溶电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ (298 K)	286
附录 V - 1 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (298 K)	287
附录 V - 2 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (298 K)	289
附录 VI 一些常见配离子的稳定常数 (298 K)	290

元素周期表

第一章 物质的聚集状态

【教学基本要求】

1. 理解理想气体概念、理想气体状态方程和气体分压定律,并能进行有关计算;了解实际气体的范德华方程式。
2. 掌握水的性质和饱和蒸气压的概念;了解水的相图;了解水在自然界中的作用。
3. 了解克劳修斯—克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程式。
4. 了解固体的分类和固体物质的特征。

人们日常接触的物质并不是单个的原子或分子,而是它们的聚集状态。在通常的温度与压力条件下,物质的聚集状态有气态、液态和固态三种;相应地形成了三类物质:气体、液体和固体。

气体的基本特征是分子间的平均距离比分子的直径要大得多,所以分子间的相互作用力较小,因而气体分子热运动能克服分子间的作用力而充满任何形状的容器,并表现出较大的可压缩性。

固体的基本特征是组成固体的分子(或原子、离子)间距离很小,分子之间的吸引力很大。因此,固体有一定的形状和体积,且很难被压缩。

液体的性质介于固体和气体的性质之间。其分子间的距离比气体分子间距离小,而比固体分子间的距离大;液体分子间的吸引力比气体分子间的吸引力大,而比固体分子间的吸引力小。因此,液体有一定的体积,而无一定的形状,较难被压缩。

物质的三种聚集状态中,气体的性质最为简单,人们对它的研究也最早,认识也比较清楚,固体次之,这是因为在固体中的分子(或原子)具有一定的排列位置,自从人们掌握了 X 射线衍射技术之后,对固体的认识就有了强有力的手段。而介于气、固之间的液体,人们对它的认识则相对较少。

第一节 气 体

一、理想气体状态方程

假设有一种气体,它的分子只是一个具有质量的、不占有体积的几何点,并

且分子间没有相互吸引力,分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失,这种气体我们称之为**理想气体**。

理想气体只是一种理想模型,实际并不存在。它的制定仅仅是为了处理问题的方便,使一些理论有所依据。实际气体只有在某些特定条件下才接近于理想气体,这就要求分子之间的距离足够远,以保证分子本身占有的体积与气体所处容器的体积相比可以忽略不计;分子的运动速度足够快,以至于分子之间的相互作用对于分子运动状态的影响小到可以忽略的程度。通常说,实际气体只有在高温低压下才接近于理想气体状态,才能按理想气体模型处理,就是这个道理。

用来描述气体状态的物理量有温度 $T(\text{K})$ 、压力 $p(\text{Pa})$ 、体积 $V(\text{m}^3)$ 和物质的量 $n(\text{mol})$ 。这些物理量之间不是孤立的,而是互相联系和互相制约的,它们之间的关系可用方程式:

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

表示。式(1-1)为理想气体状态方程,其中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,称为摩尔气体常数。

在应用式(1-1)时,我们也常用它的一些变换形式:

$$p \frac{V}{n} = RT \quad pV = \frac{m}{M}RT \quad p = \frac{n}{V}RT$$

上面三式中, m 是气体的质量, M 是气体的摩尔质量。

根据理想气体状态方程式,可以进行一系列的计算与讨论。

【例 1-1】 在温度为 27°C ,压力为 99.4 kPa 时,某气体 27.3 mL ,质量为 0.168 g ,求该气体的相对分子质量。

解: 设某气体的摩尔质量为 M ,已知 $m = 0.168 \text{ g}$, $p = 99.4 \text{ kPa}$, $T = 300 \text{ K}$, $V = 27.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$,代入公式(1-1),经变换有:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.168 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{99.4 \times 10^3 \text{ Pa} \times 27.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 154.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则该气体的相对分子质量为 154.4 。

需要指出,理想气体状态方程式是在温度不太低(不低于 0°C)、压力不太高(不高于 101.325 kPa)的实验条件下总结出来的。因此它只能近似地反映实验条件范围内的客观事实,具有一定的局限性和近似性。但在通常温度和压力下,把实际气体当作理想气体处理,应用理想气体状态方程,不会带来大的偏差。

二、气体分压定律

在日常生活和工业生产中所遇到的气体,往往是几种气体的混合物。例如

我们最熟悉的空气中含有氮气、氧气、水蒸气和各种稀有气体。烟道废气中含有二氧化碳、氧气、氮气和水蒸气等。在低压下,混合气体可以当成理想气体来处理。

一般情况下,各种气体能以任意比例混合。如果把几种互不发生化学反应的气体放在同一容器内,每种气体都像其单独存在一样,均匀地充满整个容器中,占据与混合气体相同的体积。

混合气体中的某组分气体单独存在,并具有与混合气体相同温度和体积时所产生的压力,称为该组分气体的分压力。

1801年,英国科学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)通过实验,提出了混合气体分压定律:混合气体的总压力等于其中各组分气体的分压力之和。该经验定律称为道尔顿分压定律,其数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum_{i=1}^n p_i \quad (1-2)$$

式中, $p_{\text{总}}$ 为气体混合物的总压力; i 代表混合气体中的任一组分; p_i 为任一组分的分压力。

假定某容器中混合气体的各组分均是理想气体,各组分物质的量分别为 $n_1, n_2, \cdots, n_i$, 混合气体的温度为 T , 容器的体积为 V 。根据理想气体状态方程,各组分分压为:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-3)$$

由道尔顿分压定律可知:

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_1 + p_2 + \cdots + p_i \\ &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

$$p_{\text{总}} V = \sum_{i=1}^n n_i RT \quad (1-4)$$

可以看出,理想气体状态方程同样也适用于多组分的混合气体,只是此时的 n 是混合气体的各组分物质的量之和。

式(1—3)和(1—4)相除,得:

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

式(1—5)是道尔顿分压定律的另一种表达形式。

利用道尔顿的分压定律,可求混合气体中任一组分的分压。

【例 1—2】 在 298.15 K, 10.0 L 的容器中含有 1.00 mol N_2 和 3.00 mol H_2 , 设气体为理想气体,试求容器中的总压和两种气体的分压。

解: $n_{\text{总}} = n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2) = 1.00 \text{ mol} + 3.00 \text{ mol} = 4.00 \text{ mol}$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = \frac{4.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 991.5 \text{ kPa}$$

由:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}}$$

得:

$$p(\text{N}_2) = \frac{1.00 \text{ mol}}{4.00 \text{ mol}} \times 991.5 \text{ kPa} = 247.9 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = 991.5 - 247.9 = 743.6 \text{ kPa}$$

【例 1-3】 一容器中含 4.4 g 二氧化碳、16 g 氧气和 14 g 氮气, 在 20 °C 时的总压力为 200 kPa。计算: (1) 二氧化碳、氧气和氮气的分压各是多少? (2) 该容器的体积是多少?

解: (1) 各组分的物质的量为:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4.4}{44} = 0.10 \text{ mol} \quad n(\text{O}_2) = \frac{16}{32} = 0.50 \text{ mol} \quad n(\text{N}_2) = \frac{14}{28} = 0.50 \text{ mol}$$

混合气体的物质的量为:

$$n_{\text{总}} = n(\text{CO}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) = 0.10 \text{ mol} + 0.50 \text{ mol} + 0.50 \text{ mol} = 1.10 \text{ mol}$$

由 $p_i = x_i p_{\text{总}}$ 知各组分的分压为:

$$p(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = \frac{0.10 \text{ mol}}{1.10 \text{ mol}} \times 200 \text{ kPa} = 18.2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = p(\text{N}_2) = \frac{0.50 \text{ mol}}{1.10 \text{ mol}} \times 200 \text{ kPa} = 90.9 \text{ kPa}$$

(2) 三种气体都充满整个容器, 故该容器的体积可以用其中某一组分的物质的量及其分压的数据计算。

$$V = \frac{n(\text{CO}_2) RT}{p(\text{CO}_2)} = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{18.2 \times 10^3 \text{ Pa}} = 1.35 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

为了方便起见, 人们还提出了分体积的概念: 某一组分气体的分体积是指, 在同样温度下, 当该组分气体具有与总压力相同的压力时占有的体积。由理想气体状态方程同样可以证明, 同温同压下, 混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这就是分体积定律。数学表达式为:

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots + V_i = \sum_{i=1}^n V_i$$