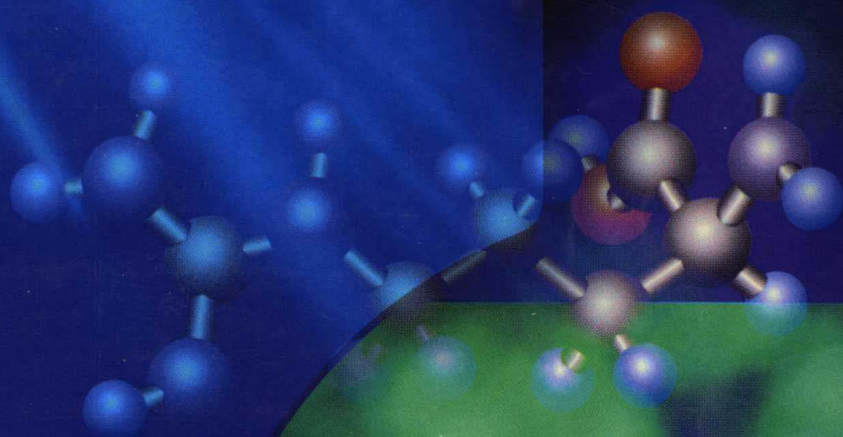




普通高等教育“九五”国家教委重点教材

大学基础化学

北京大学《大学基础化学》编写组



高等教育出版社

普通高等教育“九五”国家教委重点教材

大学基础化学

北京大学《大学基础化学》编写组

高等教育出版社

内容提要

本书为高等教育“九五”国家教委重点教材，是北京大学多年来生物类、医学类化学课程教学改革和教材建设的结晶。

全书将原属于无机化学、分析化学、物理化学与结构化学的基本内容融于一体，统一安排、调整各学科内容，删除不必要的重复，使它们重新组成一个适应生物类教学需要的有机整体。依据学科的发展，适当结合生物学和医学的特点，内容推陈出新，增加了耗散结构、生物电化学、生物体系中常用的结构分析方法等章节。内容适当分层次，便于不同学校、不同专业学生选用。

本书可作为高等学校生物类、医学类各专业的教材，也可供农林类、环境类专业选用。

图书在版编目 (CIP) 数据

大学基础化学/北京大学《大学基础化学》编写组编.
北京: 高等教育出版社, 2003.6
ISBN 7-04-011965-X

I. 大… II. 北… III. 化学-高等学校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 022561 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	化学工业出版社印刷厂		
开 本	787×1092 16 开	版 次	2003 年 6 月第 1 版
印 张	39.25	印 次	2003 年 6 月第 1 次印刷
字 数	970 000	定 价	41.00 元
插 页	1		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

根据教育部“高等教育面向21世纪教学内容与课程体系改革研究”推荐的方案，对生物类、医学类、环境科学类等专业的化学基础课程拟设置为：(1) 基础化学，(2) 有机化学，(3) 仪器分析三门课程，统称B类化学课程。为逐步落实这一设想，北京大学化学学院的有关教师在多年实践的基础上经反复讨论，编写了这本“大学基础化学”课程教材。

“大学基础化学”是生物类学科各专业一年级新生的入门化学课程，它包括原分属于无机化学、分析化学、物理化学与结构化学的基本内容。本教材力图基本保持各分支学科内在的系统性，将内容作统一的安排、调整，删去不必要的重复，将它们重新组成一个有机的整体，从而把原需三学期讲授的课程内容减为两学期完成。实验课的学时也作相应的调整。这样就缩减了学时，为学生学习其他课程提供了可能。

本教材的总体安排为：第1章以物质的状态及其变化为主题，对中学物理及化学的有关知识加以归纳及提高，第2、3、4章在讲述化学热力学原理的基础上，使学生对化学反应过程中的能量关系，化学反应方向及限度等问题有所了解，利用这些宏观规律来认识化学变化，学会用化学平衡与相平衡的观点来处理实际问题。在第5、6、7、8章中重点讨论水溶液中的化学平衡，将原分析化学中的酸碱滴定、沉淀滴定、络合滴定和氧化还原滴定作为平衡体系的具体延伸与应用分散于各相关的章节中，使学生尽早以定量的标准进行化学实践，使他们认识到“量”的概念的重要性与严格性，并能把普通化学与分析化学的学习有机地结合在一起。在第9、10、11、12章中介绍物质的微观结构与性质，使学生了解微观粒子的基本特征和原子结构的基本图像与规律，化学键理论与分子结构、性质的关系，以及晶体结构和分子光谱的原理及应用，继而在第13章中结合元素周期律对元素及其化合物的结构、组成、性质及相应的变化作一些介绍，这样使学生能用化学热力学和结构化学的知识学习各元素与化合物的性质，起到举一反三的作用。书中将化学动力学、表面与胶体化学、化学测量的误差与数据处理等相对独立的内容安排在第14、15、16章，教师可根据授课的需求在顺序上作灵活处理。

为适应不同专业和不同学校的需要，本书中带*号的章节可作为机动的内容，有关章节中的小字部分供学生参考，但不作要求，使学习的内容有回旋的余地。

本书努力按照生物类学科的特点与需要来组织教材的内容，在阐明化学原理的同时，适当结合生物体系的特点，增加了耗散结构、生物电化学，某些元素的生理功能，生物体系结构常用分析方法，两亲分子有序组合体等内容。教材力图做到简明扼要，避免内容过多过细。

由于本课程对高等数学中的部分基础知识有一定要求（包括对微积分基本公式的使用等），而课程又安排在一年级，因此在本书附录中将有关的数学概念及公式列出，使学生了解在热力学与动力学推导中曾使用过这些基本公式的结果即可，至于对它们的深入了解，可留待高等数学课程中去进一步完成。

书中各章之后附有参考读物，使学有余力者可适当扩大知识面，有关的习题可根据课程的要求与学生的学时情况作出适当选择，便于学生对课程内容更好的理解与应用。

参加本书编写工作的执笔者是华彤文(第1章),高月英(第2、3、4章),赵凤林(第5、6、7、8、16章),李俊然(第5、6、7、8、13章),程虎民(第9、10、11、12章),戴乐蓉(第8、14、15章)。他们都曾分别参与有关基础课教材《普通化学原理》(第二版)(华彤文、杨骏英、陈景祖、刘淑珍编著,北京大学出版社,1993年);《定量化学分析简明教程》(第二版)(彭崇慧、冯建章、张锡瑜、李克安、赵凤林编,北京大学出版社,1997年);《物理化学(生物类)》(高月英、戴乐蓉、程虎民编,北京大学出版社,2000年);《无机化学(生物类)》(孙淑声、王连波、赵钰琳、李俊然编,北京大学出版社,1999年)的编写工作。本书参考和选择了上述教材中部分相关内容,并参考了严宣申、王长富编写的《普通无机化学》(第二版)(北京大学出版社,1999年)的部分内容,将其综合,并重新组织与编写,最后由戴乐蓉统稿。

在编写过程中,华彤文、高盘良、陈景祖、周公度、李克安等教授审阅过有关章节、并予以指导,在此对他们以及上述基础课原教材所有编著老师对本书的支持与贡献表示衷心的感谢。

本书是所有过去与现在参与以上教材建设教师的共同成果。参与编写和审阅本书的教师旨在教学体系改革的实践中作一些新的尝试与探索,能否达到预期的效果,有待进一步的实践。由于编者水平的限制,一些错误与问题难免出现,恳请有关专家、教师与同学批评指正。

编者 2003 年 2 月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 82028899 转 6897 (010)82086060

传真：(010) 82086060

E-mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社法律事务部

邮编：100011

购书请拨打读者服务部电话：(010)64054588

责任编辑	耿承延
封面设计	李卫青
责任绘图	杜晓丹
版式设计	胡志萍
责任校对	朱惠芳
责任印制	孔源

目 录

<p>第 1 章 物质的状态及其变化..... 1</p> <p>§ 1-1 理想气体状态方程..... 1</p> <p>§ 1-2 实际气体和 van der waals (范德华) 方程 3</p> <p>§ 1-3 气体分压定律 5</p> <p>§ 1-4 气体分子动理论 7</p> <p>§ 1-5 分子的速率分布和能量 分布 9</p> <p>§ 1-6 凝聚态——液体、固体 和液晶..... 11</p> <p>§ 1-7 气体的液化·临界现象 14</p> <p>§ 1-8 液体的蒸发·蒸气压 15</p> <p>§ 1-9 液体的凝固·固体的 熔化 17</p> <p>小结 18</p> <p>思考题 19</p> <p>习题 19</p> <p>第 2 章 化学热力学 21</p> <p>§ 2-1 热力学的一些基本概念 22</p> <p>2.1.1 系统和环境 22</p> <p>2.1.2 状态和状态函数 22</p> <p>2.1.3 过程和途径 23</p> <p>§ 2-2 热力学第一定律 24</p> <p>2.2.1 热力学能、热和功 24</p> <p>2.2.2 热力学第一定律及其数学表 达式 25</p> <p>§ 2-3 功与过程 26</p> <p>2.3.1 体积功 26</p> <p>2.3.2 可逆过程 28</p> <p>§ 2-4 热与焓..... 30</p> <p>2.4.1 简单变温过程 30</p> <p>2.4.2 相变过程 30</p> <p>2.4.3 焓 31</p> <p>§ 2-5 热力学第一定律对理想气体的</p>	<p>应用 32</p> <p>2.5.1 理想气体的热力学能和焓—— Gay-Lussac - Joule (盖·吕萨克 - 焦耳) 实验 32</p> <p>2.5.2 理想气体的 C_p 和 C_v 之差 33</p> <p>§ 2-6 热化学..... 34</p> <p>2.6.1 化学反应的热效应 34</p> <p>2.6.2 反应进度 35</p> <p>2.6.3 热化学方程式 36</p> <p>§ 2-7 Hess (盖斯) 定律 38</p> <p>§ 2-8 几种热效应 39</p> <p>2.8.1 生成焓 39</p> <p>2.8.2 燃烧焓 41</p> <p>§ 2-9 反应热与温度的关系—— Kirchhoff (基尔霍夫) 定律 42</p> <p>§ 2-10 热力学第二定律 43</p> <p>2.10.1 自发变化的共同特征——不可 逆性 44</p> <p>2.10.2 热力学第二定律的几种表述 45</p> <p>2.10.3 熵变的定义及其计算 45</p> <p>§ 2-11 热力学第二定律的本质—— 熵的统计意义..... 48</p> <p>2.11.1 熵与热力学概率 48</p> <p>2.11.2 熵增加原理 49</p> <p>§ 2-12 热力学第三定律和标准熵 51</p> <p>2.12.1 热力学第三定律 51</p> <p>2.12.2 标准熵 51</p> <p>2.12.3 化学反应标准熵变的计算 52</p> <p>§ 2-13 Gibbs (吉布斯) 自由能与 Helmholtz (亥姆霍兹) 自由能 53</p> <p>§ 2-14 热力学函数之间的一些重 要关系式 54</p> <p>2.14.1 封闭系统的热力学基本公式 54</p> <p>* 2.14.2 对应系数关系式 55</p>
--	---

§ 2-15 ΔG 的计算	56	3.7.3 沸点升高	84
2.15.1 等温简单状态变化过程的 ΔG	56	3.7.4 渗透压	85
2.15.2 等温等压下相变过程的 ΔG	57	3.7.5 生物体内的渗透功	88
2.15.3 混合过程的 ΔG	57	§ 3-8 非理想溶液及其各组分的化	
2.15.4 化学反应的 ΔG	57	学势	88
§ 2-16 温度和压力对 ΔG 的影响	58	3.8.1 非理想溶液中溶剂的化学势	89
2.16.1 温度对 ΔG 的影响——Gibbs -		3.8.2 非理想溶液中溶质的化学势	89
Helmholtz 公式	58	§ 3-9 电解质溶液	91
2.16.2 压力对 ΔG 的影响	60	3.9.1 Arrhenius 的电离学说	91
* § 2-17 耗散结构简介	60	3.9.2 强电解质的活度与活度系数	92
2.17.1 自然科学中的自组织现象	61	* 3.9.3 离子平均活度系数的理论	
2.17.2 耗散结构形成的条件	62	计算	94
2.17.3 应用	63	§ 3-10 大分子溶液及其渗透压	95
小结	64	3.10.1 大分子溶液	95
参考文献	65	3.10.2 大分子溶液的渗透压	96
思考题	65	3.10.3 Donnan (陶南) 平衡	97
习题	65	§ 3-11 相律	98
第 3 章 溶液与相平衡	68	3.11.1 相平衡中的几个重要概念	99
§ 3-1 溶液	68	3.11.2 相律的推导	100
3.1.1 溶液的浓度	68	§ 3-12 单组分系统的相平衡	101
3.1.2 溶解度	70	3.12.1 Clapeyron 方程	101
§ 3-2 偏摩尔量	71	3.12.2 单组分系统的相图	103
3.2.1 偏摩尔量的定义	72	§ 3-13 二组分系统的相图及其	
3.2.2 偏摩尔量的集合公式	73	应用	105
§ 3-3 化学势	74	3.13.1 二组分理想系统的 $p-x$ 图和	
3.3.1 化学势的定义	74	$T-x$ 图	105
3.3.2 化学势在相平衡中的应用	74	3.13.2 二组分非理想系统的 $p-x$ 图和	
* 3.3.3 化学势与温度、压力的关系	75	$T-x$ 图	107
§ 3-4 理想气体的化学势	75	小结	108
§ 3-5 理想溶液各组分的化学势	76	参考文献	109
3.5.1 Raoult (拉乌尔) 定律及理想溶液的		思考题	109
定义	76	习题	109
3.5.2 理想溶液各组分的化学势	77	第 4 章 化学平衡	112
§ 3-6 稀溶液及其各组分的化		§ 4-1 化学反应的方向和限度	112
学势	78	4.1.1 化学势在化学变化中的应用	112
3.6.1 Henry (亨利) 定律与稀溶液	78	4.1.2 化学反应等温式	114
3.6.2 稀溶液中各组分的化学势	80	§ 4-2 化学反应平衡常数表示式	116
§ 3-7 稀溶液的依数性	81	4.2.1 气相反应	116
3.7.1 蒸气压降低	82	4.2.2 溶液反应	117
3.7.2 凝固点降低	82	4.2.3 复相反应	119

4.2.4 平衡常数的测定	120	5.4.3 缓冲溶液的选择和配制	149
4.2.5 平衡常数的应用	122	§ 5-5 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	151
§ 4-3 标准生成 Gibbs 自由能	123	5.5.1 强酸、强碱的滴定	151
4.3.1 标准状态下反应 Gibbs 自由能的变化值	123	5.5.2 一元弱酸、弱碱的滴定	155
4.3.2 标准生成 Gibbs 自由能	125	5.5.3 一元弱酸与强酸或一元弱碱与强碱混合体系的滴定	158
* 4.3.3 溶液中物质的标准生成 Gibbs 自由能	125	5.5.4 多元酸、多元碱的滴定	158
§ 4-4 化学平衡的移动	127	§ 5-6 终点误差	159
4.4.1 浓度 (或分压) 对化学平衡的影响	127	5.6.1 强酸、强碱滴定的终点误差	160
4.4.2 温度对平衡常数的影响	128	5.6.2 弱酸、弱碱滴定的终点误差	160
* § 4-5 多重平衡	130	* 5.6.3 终点误差公式	161
* § 4-6 多结合位的平衡	131	§ 5-7 酸碱滴定法的应用	162
* § 4-7 反应的偶联	133	5.7.1 酸碱标准溶液的配制与标定	162
小结	134	5.7.2 酸碱滴定法应用示例	164
参考文献	134	* § 5-8 非水溶剂中的酸碱滴定简介	165
思考题	135	5.8.1 非水溶剂的性质与作用	165
习题	135	5.8.2 非水滴定的应用	166
第 5 章 酸碱平衡与酸碱滴定	137	小结	167
§ 5-1 酸碱质子理论	137	参考文献	167
5.1.1 酸碱的定义	137	思考题	168
5.1.2 酸碱的强弱	138	习题	168
5.1.3 水的自偶解离平衡	139	第 6 章 配位平衡与络合滴定	170
5.1.4 共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系	140	§ 6-1 配位化合物的组成与命名	170
§ 5-2 弱酸、弱碱水溶液中 H^+ 浓度的计算	140	6.1.1 配位化合物的组成	170
5.2.1 弱酸、弱碱水溶液 pH 的计算	140	6.1.2 简单配合物与螯合物	172
5.2.2 两性物质溶液 pH 的计算	141	6.1.3 配位化合物的命名	174
5.2.3 混合酸、混合碱溶液 pH 的计算	143	§ 6-2 配位化合物的异构现象	175
§ 5-3 酸度对弱酸、弱碱形体分布的影响	144	6.2.1 结构异构	175
5.3.1 一元弱酸溶液中各种形体的分布	144	6.2.2 空间异构	176
5.3.2 多元酸溶液中的形体分布	146	§ 6-3 配位平衡及其移动	177
* 5.3.3 复杂体系溶液中的形体分布	147	§ 6-4 络合滴定的基本原理	180
§ 5-4 缓冲溶液	148	6.4.1 氨羧配位剂与 EDTA	180
5.4.1 弱酸 (碱) 与它的共轭碱 (酸) 共存时溶液 pH 的计算	148	6.4.2 配合物的副反应系数与条件 (稳定) 常数	181
5.4.2 缓冲溶液的缓冲能力和缓冲范围	149	6.4.3 金属指示剂	186
		6.4.4 滴定曲线与终点误差	187
		§ 6-5 混合离子的选择性滴定	190

6.5.1 控制酸度进行分步滴定	190	8.1.3 氧化还原方程式的配平	224
6.5.2 使用掩蔽剂提高滴定的选择性	192	§ 8-2 电解质溶液的导电性质	225
§ 6-6 络合滴定法的应用	194	8.2.1 电解质溶液的电导	225
6.6.1 络合滴定中缓冲剂的应用	194	8.2.2 离子的迁移	228
6.6.2 滴定方式及应用	195	* 8.2.3 电导测定的应用	230
6.6.3 标准溶液的配制和标定	197	§ 8-3 电池的电动势和电极电势	232
* § 6-7 配位化合物在生化、医药中的应用	198	8.3.1 化学电池	232
小结	199	8.3.2 化学电池的热力学	235
思考题	199	8.3.3 电极电势	237
习题	200	§ 8-4 电动势与电极电势的应用	244
第 7 章 沉淀溶解平衡及其分析应用	202	8.4.1 判断氧化还原反应的方向和进行的程度	244
§ 7-1 沉淀溶解平衡	202	8.4.2 元素标准电极电势图的应用	247
7.1.1 沉淀溶解平衡常数——溶度积	202	8.4.3 电池电动势的计算	248
7.1.2 溶度积与溶解度	203	8.4.4 求难溶盐类的溶度积	250
§ 7-2 沉淀溶解平衡的移动	205	* 8.4.5 电解质活度系数的测定	250
7.2.1 沉淀的生成	205	§ 8-5 电势分析法	251
7.2.2 沉淀的溶解	207	8.5.1 参比电极与指示电极	251
§ 7-3 分步沉淀	211	8.5.2 直接电势法	253
7.3.1 分步沉淀的可能性	211	§ 8-6 氧化还原滴定	254
7.3.2 分步沉淀的控制	212	8.6.1 条件电势及其影响因素	254
§ 7-4 沉淀滴定法	213	8.6.2 氧化还原滴定曲线与指示剂的选择	255
7.4.1 Mohr (莫尔) 法——铬酸钾作指示剂	213	8.6.3 氧化还原滴定前的预处理	257
7.4.2 Volhard (佛尔哈德) 法——铁铵矾作指示剂	214	8.6.4 氧化还原滴定方法	257
7.4.3 Fajans (法扬司) 法——吸附指示剂	215	* § 8-7 生物电化学	262
§ 7-5 重量分析法	215	8.7.1 生物氧化	263
7.5.1 沉淀重量法的分析过程	216	8.7.2 细胞膜电势	264
7.5.2 沉淀的形成	216	小结	265
7.5.3 沉淀的纯度	217	参考文献	266
7.5.4 沉淀的条件和称量形的获得	218	思考题	266
小结	219	习题	267
思考题	219	第 9 章 原子结构	270
习题	220	* § 9-1 氢原子光谱与 Bohr 理论	270
第 8 章 氧化还原与电化学基础	222	§ 9-2 微观粒子运动的波粒二象性	273
§ 8-1 氧化还原反应	222	9.2.1 光的波粒二象性	273
8.1.1 氧化还原的基本概念	222	9.2.2 De Broglie 假说与实物微粒的波粒二象性	273
8.1.2 氧化数	223	9.2.3 微观粒子波动性的统计解释	274

§ 9-3 Schrödinger 方程	275	思考题	341
§ 9-4 单电子原子体系	276	习题	341
9.4.1 单电子原子的 Schrodinger 方程	276	第 11 章 晶体结构	342
9.4.2 氢原子的波函数和电子云图像	278	§ 11-1 晶体结构的周期性与点阵	342
9.4.3 四个量子数	285	§ 11-2 晶体结构的对称性	345
§ 9-5 多电子原子的结构与周 期律	288	* 11.2.1 晶体的对称元素与对称操作	345
9.5.1 屏蔽效应	288	11.2.2 晶胞与晶胞参数	347
9.5.2 钻穿效应	288	11.2.3 晶系与空间点阵型式	349
9.5.3 核外电子的排布	290	11.2.4 晶面指标与晶面间距	349
9.5.4 元素周期表	291	* 11.2.5 晶体的点群与空间群	351
§ 9-6 元素基本性质的周期性变化 规律	294	§ 11-3 晶体的 X 射线衍射效应	352
§ 9-7 原子光谱	298	11.3.1 X 射线的产生	352
小结	298	11.3.2 Bragg (布拉格) 方程	353
参考文献	299	* 11.3.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	355
思考题	299	* § 11-4 单晶结构测定简介	355
习题	300	11.4.1 衍射强度的收集	355
第 10 章 分子结构	301	11.4.2 电子密度函数	357
§ 10-1 双原子分子的结构	301	11.4.3 结构生物学简介	358
* 10.1.1 氢分子离子 (H_2^+) 的结构	301	§ 11-5 晶体化学概述	358
10.1.2 分子轨道理论	303	11.5.1 晶体的基本类型	358
* 10.1.3 H_2 分子的结构	311	11.5.2 离子极化与键型变异	361
10.1.4 Lewis 结构和价键理论	313	小结	363
§ 10-2 多原子分子的结构	315	参考文献	364
10.2.1 价电子对互斥理论	316	思考题	364
10.2.2 杂化轨道理论	319	习题	364
§ 10-3 离域 π 键与共轭分子的 性质	324	第 12 章 分子光谱	366
§ 10-4 配合物的结构	326	§ 12-1 紫外-可见光谱	367
10.4.1 配合物的价键理论	326	12.1.1 多原子分子的紫外-可见光谱	367
10.4.2 晶体场理论	329	12.1.2 应用	369
10.4.3 配合物的颜色与吸收光谱	331	§ 12-2 红外光谱	372
* 10.4.4 生物体内的配合物	333	12.2.1 红外光谱的基本原理	373
§ 10-5 分子间作用力	337	12.2.2 影响红外吸收峰位置的因素	376
10.5.1 van der Waals 力	337	12.2.3 红外光谱的应用	378
10.5.2 氢键	338	§ 12-3 Raman (拉曼) 光谱	378
10.5.3 疏水基团相互作用	339	* § 12-4 荧光光谱	381
小结	340	12.4.1 基本原理	382
参考文献	340	12.4.2 荧光与分子结构的关系	383
		12.4.3 应用	383
		* § 12-5 旋光色散与圆二色性	384

12.5.1 旋光色散	384	13.4.3 盐	451
12.5.2 圆二色性	384	13.4.4 Bi(V)、Pb(IV)的氧化性与 Sb(III)、Sn(II)的还原性	454
12.5.3 旋光产生的分子基础	385	13.4.5 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Al^{3+} 的分离与 鉴定	455
* § 12-6 核磁共振(NMR)与电 子自旋共振(ESR)	386	13.4.6 p区元素与环境污染	455
12.6.1 核磁共振	387	§ 13-5 过渡元素	456
12.6.2 电子自旋共振	389	13.5.1 生物体内钒等d区元素的某些 功能	456
小结	391	13.5.2 d区元素通性	457
参考文献	392	13.5.3 铬及其化合物	457
思考题	392	13.5.4 锰及其化合物	460
习题	393	13.5.5 铁、钴、镍及其化合物	463
第 13 章 元素化合物及定性分析	395	13.5.6 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子的 性质比较与分离鉴定	468
§ 13-1 s区元素	396	* 13.5.7 稀土和镧系元素	469
13.1.1 钾、钠、钙、镁在生物体内的 某些功能	396	§ 13-6 常见离子与常用试剂的 反应	471
13.1.2 单质的物理化学性质	396	§ 13-7 分析化学中常用的分离 方法	475
13.1.3 氢氧化物	397	13.7.1 沉淀分离法	475
13.1.4 盐类	398	13.7.2 溶剂萃取分离法	475
13.1.5 锂、铍的特性	398	13.7.3 离子交换分离法	477
13.1.6 s区常见阳离子及 NH_4^+ 的分离与 鉴定	399	13.7.4 色谱法	478
§ 13-2 ds区元素	400	13.7.5 挥发与蒸馏分离法	481
13.2.1 铜、锌在生物体内的某些功能 ..	400	小结	481
13.2.2 单质的物理化学性质	401	参考文献	481
13.2.3 重要化合物	401	思考题	482
13.2.4 铜、汞不同氧化态的稳定性及 相互转化	407	习题	483
13.2.5 ds区常见阳离子的分离与鉴定 ..	410	第 14 章 化学动力学	488
§ 13-3 p区非金属元素	410	§ 14-1 化学反应速率方程	488
13.3.1 卤素及硒在生物体内的某些 功能	411	14.1.1 化学反应速率表示法	488
13.3.2 卤素及其化合物	411	14.1.2 化学反应的速率方程	489
13.3.3 氧、硫及其化合物	420	§ 14-2 具有简单级数反应的速率 公式	491
13.3.4 氮、磷及其化合物	431	14.2.1 一级反应	491
13.3.5 碳、硅、硼及其化合物	440	14.2.2 二级反应	493
13.3.6 p区非金属元素的氢化物、含氧 酸及含氧酸盐的某些通性	447	* 14.2.3 三级反应	494
§ 13-4 p区金属元素	449	14.2.4 零级反应	495
13.4.1 金属的活泼性	449	14.2.5 反应级数的测定	496
13.4.2 氧化物和氢氧化物	450		

§ 14-3 复杂反应	498	15.3.2 润湿作用	540
14.3.1 对峙反应	499	15.3.3 乳化作用	541
14.3.2 平行反应	500	15.3.4 增溶作用	541
14.3.3 连续反应	501	§ 15-4 两亲分子的有序组合体	543
14.3.4 稳态近似和决速步骤	502	15.4.1 不溶性表面膜	543
§ 14-4 反应速率与温度的关系	504	15.4.2 囊泡与脂质体	545
14.4.1 Arrhenius (阿累尼乌斯) 公式	504	15.4.3 溶致液晶	546
14.4.2 活化能的概念及从实验求活化能	505	§ 15-5 胶体分散体系的性质	546
* § 14-5 基元反应速率理论	507	15.5.1 胶体的动力性质	547
14.5.1 碰撞理论	507	15.5.2 胶体的光学性质	550
14.5.2 过渡态理论	509	15.5.3 胶体的流变性质	551
§ 14-6 溶液中的反应	512	15.5.4 胶体的电学性质	553
14.6.1 扩散控制反应	512	§ 15-6 胶体的稳定性	558
14.6.2 溶剂对反应速率的影响	513	15.6.1 胶体的稳定性理论	558
14.6.3 离子强度的影响 (原盐效应)	513	15.6.2 溶胶的聚沉	560
§ 14-7 催化反应	514	15.6.3 大分子化合物的保护作用与敏化作用	561
14.7.1 催化作用及其特征	514	小结	562
14.7.2 酶催化	515	参考文献	562
14.7.3 酸碱催化	517	思考题	563
§ 14-8 光化学	518	习题	563
14.8.1 光化学基本定律	519	第 16 章 化学测量的误差与数据处理	566
14.8.2 光合作用	519	§ 16-1 测量误差的产生与表征	566
14.8.3 空气光化学	520	16.1.1 误差的产生及减免办法	566
小结	521	16.1.2 误差的表征	567
参考文献	521	* § 16-2 分析数据的统计处理	569
思考题	522	16.2.1 随机误差的分布	569
习题	522	16.2.2 平均值的置信区间	570
第 15 章 胶体与界面化学	525	16.2.3 显著性检验	572
§ 15-1 胶体分散体系	525	16.2.4 异常值的检验	574
15.1.1 分散体系的分类及特性	525	§ 16-3 有效数字及分析结果的表示	574
15.1.2 质点的形状与大小	526	小结	576
15.1.3 表面与界面	527	思考题	576
§ 15-2 界面吸附	530	习题	577
15.2.1 气-液界面	530	习题答案	578
* 15.2.2 固-气界面	533	附录	584
* 15.2.3 固-液界面	536	I 数学复习	584
§ 15-3 表面活性剂及其作用	537	I-1 对数	584
15.3.1 表面活性剂的结构及其溶液的物化性质	537	I-2 线性方程	584

I - 3 函数展开式·····	584	V - 2 金属配合物的稳定常数·····	596
I - 4 微分·····	585	V - 3 难溶化合物的溶度积 (25℃) ·····	598
I - 5 积分·····	587	VI ·····	599
II 单位和换算因子·····	588	VI - 1 原子半径 r ·····	599
II - 1 SI 基本单位和常用的导出单位 ···	588	VI - 2 元素的电负性 χ ·····	600
II - 2 SI 单位制的词头 ·····	588	VI - 3 元素的第一电离能 I_1 ·····	601
II - 3 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算 ·····	589	VI - 4 主族元素的第一电子亲和 能 E_{ea} ·····	602
III 一些常用的物理化学常数 ·····	589	VI - 5 Goldschmidt 离子半径和 Pauling 离子 半径·····	602
IV 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus ·····	590	VI - 6 有效离子半径 r_e ·····	603
V 一些物质的相关常数 ·····	594	外国人名译音表 ·····	604
V - 1 弱酸、弱碱在水溶液中的解离 常数 (25℃) ·····	594	索引 ·····	606

第 1 章

物质的状态及其变化

化学是研究物质的组成、结构、性质及化学变化规律的科学。物质是由大量分子^①组成的，分子是具有各种物理、化学性质的最小微粒。分子永不停息地做无规则运动，分子之间存在相互作用的引力和斥力。随温度和压力条件不同，分子间的作用力不同，物质存在的状态也就不同。气态、液态和固态是物质存在的三种状态，其中气体性质比较简单，对它研究最早，也最透彻。对固体的研究次之，现已形成了固体物理及固体化学等分支。液体的性质比较复杂，人们对它的认识尚肤浅。

在化学的发展过程中，气体的研究占有相当重要的地位。例如，气态物质分子量的测定对确定和统一原子量极其重要，而准确的原子量是发现元素周期律的关键。又如，氢光谱研究是建立现代原子结构理论的重要实验根据之一。当今的科研、生产实际工作中也经常遇到各式各样有关气体的问题，如化肥生产需用高压气体氮气和氢气。使用 X 射线衍射仪或电子显微镜都需高真空系统（如 10^{-3} kPa），这时所涉及的是稀薄气体或低压气体。动物靠吸进氧气呼出二氧化碳气维持生命，生命的存在不能离开氧气。学化学和用化学者必须掌握气体的基本知识。此外，研究简单的气态物质所得的概念对认识固体和液体也是很重要的。本章主要内容为气体定律及气、液、固三态的相互变化。

§ 1-1 理想气体状态方程

温度 (T)、压力 (p) 和体积 (V) 是描写一定量气体状态的 3 个参量、中学物理已介绍过它们之间的关系式是：

$$\frac{pV}{T} = \text{恒量}$$

又知 1 mol 任何气体在 101.3 kPa 和 273 K 时，体积为 22.4 L，那么该恒量等于 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，对 n 摩尔气体，则恒量等于 8.31 的 n 倍。多数情况用三位有效数字，8.31 是一个值得牢记的数字，它的单位是 $\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，符号为 R ，叫做摩尔气体常数（恒量）。

$$\text{对 1 mol 气体 } \frac{pV}{T} = R = \frac{101.33 \text{ kPa} \times 22.414 \text{ L}}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

^① 组成物质的微粒，可以是分子，也可以是原子或离子。参见本书第 10 章，按中学化学和物理的定义，这里暂把构成物质的微粒统称为分子。

$$\begin{aligned} \text{对 } n \text{ mol 气体} \quad & \frac{pV}{T} = nR \\ \text{或} \quad & pV = nRT \end{aligned} \quad (1.1-1)$$

这个方程式普遍适用于一切气体，但限于稀薄气体，即温度不太低，压力不太高的“理想气体”，所以该式叫做理想气体状态方程或理想气体定律。这个方程式中除 R 之外，其他 4 个物理量都是变量，它以形式简单、变量多和应用广泛而著称。当今中学生已熟悉它了，但是在人类认识自然规律的长河中，这是经历了两个多世纪来许多科学家的认真观察归纳总结取得的成果。在当今的科学实验、工农生产和日常生活中经常会用到这个状态方程式。

【例题 1.1】 市售便携式淡蓝色氧气钢瓶，体积一般为 10 L，在室温 20 °C，瓶中压力为 8.5 MPa 时，估算瓶中氧气的质量是多少？

解：在 $pV = nRT$ 式中 p 、 V 、 T 都已知，则可计算氧气的 n 值

$$n = \frac{8500 \text{ kPa} \times 10 \text{ L}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}} = 35 \text{ mol}$$

已知 O_2 的摩尔质量为 $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以 O_2 的质量 = $35 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1120 \text{ g} = 1.12 \text{ kg}$

从这个简单的例题不只是要求了解理想气体定律的应用，还应该注意两点：一是计算结果只是“约值”，只是“估算”，也就是不精确的，因为钢瓶中的压力还是相当高，气体偏离理想状态较大，但我们在此只要求知道大约是 1.1 kg 即可，所以利用这个理想的简单的方程式估算一个不很理想的体系是可以的。二是要注意各物理量的单位必须与 R 的单位相匹配，否则会引起严重错误。当 R 用 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 时，那么 8.5 MPa 必须先换成 8500 kPa，或者压力用 8.5 MPa 时， R 值则应该用 $0.00831 \text{ MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当阅读古今中外各类参考资料和书刊时，还可能见到其他单位的 R 值，可参照物理单位进行必要的换算^①，常见的几种 R 值如下：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.99 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

【例题 1.2】 在 20 世纪 60 年代初，人们发现化学惰性的氙 (Xe) 在高温高压条件下能和化学性质很活泼的氟 (F_2) 起反应，生成多种氟化氙 XeF_x 。实验测定在 80.0 °C，15.6 kPa 时，某种气态氟化氙试样的密度为 $0.899 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试确定这种氟化氙的分子式。

解：气态物质的密度不难测定，知道了气体的密度，就可利用状态方程计算摩尔质量，然后即可确定分子式。设氟化氙摩尔质量为 M ，密度为 d ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)，质量为 m (g)， R 选用 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

① $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101.3 \text{ kPa} = 0.1013 \text{ MPa}$

$1 \text{ kPa} \cdot \text{L} = 1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$

$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p} = d \frac{RT}{p} \\
 &= \frac{0.899 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 80) \text{ K}}{15.6 \text{ kPa}} \\
 &= 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

已知相对原子质量 Xe 为 131 F 为 19

所以 $131 + 19x = 169$ $x = 2$

这种氟化氙的分子式为 XeF_2 。

摩尔质量是一种物质的特征数据, 凡是气态物质或者容易气化的物质都可以用气体密度法测定之。摩尔是一重要的化学概念, 当它与物理量 p 、 V 、 T 联系在一个方程式里 ($pV = nRT$) 之后, 在处理化学问题时是十分有用的。

§ 1-2 实际气体和 van der Waals (范德华) 方程

理想气体定律是由 17 世纪的 Boyle (玻义耳) 定律和 18 世纪的 Charles (查理) 定律于 19 世纪中由 Clapeyron (克拉贝龙) 综合而得出的, 到 20 世纪初又从分子运动理论得到阐明论证 (见本章 1.4 节), 可以说理想气体定律既有实验根据, 又有理论解释, 但应用于实际气体时还是有偏差的。例如实验测定 1 mol 乙炔气在 20°C 、 0.101 MPa 时体积为 24.1 L , 乘积 $pV = 24.1 \times 0.101 = 2.42 \text{ MPa} \cdot \text{L}$; 而在 20°C 、 8.42 MPa 时其体积为 0.114 L , 乘积 $pV = 8.42 \times 0.114 = 0.960 \text{ MPa} \cdot \text{L}$ 。这两个乘积彼此相差很多, 只能说这种气体不符合 Boyle 定律了, 或者说它不是理想气体^①。实际气体与理想气体相比都有一定的偏差。偏差的大小取决于气体本身的性质以及温度、压力条件, 一般地说: 凡沸点低的气体在较高温度与较低压力时这种偏差就小, 如 O_2 的沸点是 -183°C , H_2 的沸点是 -253°C , 它们在常温常压时, 摩尔体积值与理想值之间偏差仅在 0.1% 左右; 而 SO_2 的沸点是 -10°C , 在常温常压时摩尔体积的偏差就大得多, 约为 2.4% 。我们常用压缩系数 Z 表示实际气体的实验值与理想值的偏差

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

其中 p 、 V 、 T 都是实测值。若气体为理想气体, 则 $Z = 1$, 如图 1.1 中虚线所示; 若有偏差, 则 $Z > 1$ 或 < 1 。图 1.1 表示几种气体在不同温度、压力的压缩系数。

由图 1.1 可见, 当气压接近于零 (即压力很低时), 各种气体的性质都接近于理想状态。随压力升高各种气体偏离理想状态情况不同, CO_2 偏离最多,

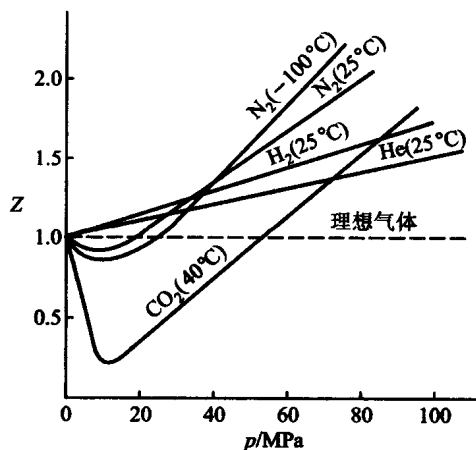


图 1.1 1 mol 气体的压缩系数

^① 试用后面介绍的 van der Waals 方程 (1.2-1) 式进行计算, 并比较之。