

高等学校教材

普通化学

(1981年修订本)

浙江大学普通化学教研组 编

高等教育出版社

高等学校教材

普通化学

(1981年修订本)

浙江大学普通化学教研组 编

高等教育出版社

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日,上级同意恢复“高等教育出版社”。本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

高等学校教材
普通化学
(1981年修订本)

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
上海商务印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13 2/16 插页 1 字数 316,000

1978年3月第1版

1981年1月第2版 1984年2月第12次印刷

印数 1,550,001—1,750,000

书号 13010·0147 定价 1.25 元

修 订 说 明

根据当前化学教学形势发展的需要,我教研组对 1978 年 2 月编写的工科《普通化学》一书作了较大的修改和充实,主要原则是:

(1) 基本肯定并保持 1978 年版《普通化学》的体系和主线。

(2) 注意与 1980 年中学化学教学大纲(全日制十年制学校)和教材相衔接,避免不必要的重复,并删减一些偏于专业的或与后继课程相重复的内容。

(3) 充实、提高一些内容,主要是下列三方面:引入化学热力学并提及动力学的一些基本知识;充实、提高了对一些现代物质结构理论基本要点的介绍;加强某些定量计算,初步引入一些分析化学的知识。

全书仍分九章。1978 年版《普通化学》的第一章改为物质的聚集状态与溶液,第七、八两章改为第七章单质与无机化合物,新增绪言及第八章络合物。对于某些加深或加宽的内容,用小号字排印,供教师选用或学生自学;涉及到小号字部分的复习思考题、习题等则用 * 号标出。书末增加习题答案及一些附表。

本书修订初稿于 1979 年夏完成,同年秋在浙江大学热能、内燃、低温等专业试用;后又参考 1980 年 5 月工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《普通化学》(80 学时)教学大纲,作了修改。

书稿经天津大学冯慈珍、傅恩淮,西安交通大学谢启新等同志主审,参加审稿的有工科化学教材编审委员会普通化学、无机化学编审小组的编委以及北京工业学院、成都科技大学、哈尔滨工业大学、长沙国防科技大学、合肥工业大学、太原工学院和昆明工学院等单位代表。审稿后,根据审稿意见作了修改。不少兄弟院校也

对本书的修订提供了许多建设性意见。在此一并谨致谢意。

参加本书编写工作的有李博达(编写绪言及第八章)、陈克(编写第五、六章)、李明馨(编写第二、七章)、刘湘兰(编写第一、九章)、陈时淇(编写第三章)、张瑜(编写第四章及习题答案)等同志。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正!

浙江大学普通化学教研组

1981年1月

目 录

绪言	1
第一章 物质的聚集状态与溶液	3
§ 1-1 物质的聚集状态	3
§ 1-2 气体定律	8
§ 1-3 稀溶液的通性	13
本章小结	26
复习思考题	27
习题	28
第二章 化学反应速度与化学平衡	30
§ 2-1 化学反应速度	31
§ 2-2 化学平衡	46
§ 2-3 焓、熵和自由焓	60
本章小结	73
复习思考题	75
习题	78
第三章 电解质溶液	82
§ 3-1 电解质的电离	82
§ 3-2 同离子效应和缓冲溶液	88
§ 3-3 盐类的水解	94
§ 3-4 酸碱的质子理论	101
§ 3-5 酸碱指示剂和酸碱滴定	104
§ 3-6 多相离子平衡	108
本章小结	120
复习思考题	122
习题	123

第四章 氧化还原与电化学	126
§ 4-1 氧化还原反应	126
§ 4-2 原电池和电极电位	135
§ 4-3 电解	150
§ 4-4 金属腐蚀及其防止	160
§ 4-5 化学电源	166
本章小结	170
复习思考题	171
习题	172
第五章 原子结构与周期系	176
§ 5-1 氢原子结构	177
§ 5-2 多电子原子结构和周期系	193
§ 5-3 元素性质的周期性递变和原子结构的关系	204
本章小结	212
复习思考题	214
习题	216
第六章 化学键与晶体结构	219
§ 6-1 化学键	219
§ 6-2 分子间力和氢键	234
§ 6-3 晶体的内部结构	240
本章小结	252
复习思考题	254
习题	255
第七章 单质与无机化合物	257
§ 7-1 单质的物理性质和晶体结构	257
§ 7-2 单质的化学性质	268
§ 7-3 无机化合物的物理性质和晶体结构	278
§ 7-4 无机化合物的化学性质	289
本章小结	311

复习思考题	313
习题	315
第八章 络合物	318
§ 8-1 络合物的概念	318
§ 8-2 络合物的化学键和空间构型	323
§ 8-3 络合物在溶液中的状况	333
§ 8-4 络合物的应用	340
本章小结	342
复习思考题	343
习题	344
第九章 有机化合物	347
§ 9-1 有机化合物的分类、命名和结构	348
§ 9-2 有机化合物的重要反应	358
§ 9-3 高分子化合物的合成	372
§ 9-4 高分子化合物各论	377
§ 9-5 高分子化合物的结构和性能	385
本章小结	391
复习思考题	392
习题	394
习题答案	397
附表 1 一些基本物理常数	400
附表 2 单位换算	400
附表 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	401
附表 4 一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数	404
附表 5 一些常见物质的溶度积	405
附表 6 一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由焓和标准	

熵的数据	406
附表 7 标准电极电位	407
附表 8 国际原子量表	409

绪 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。

研究化学的经典方法是从观察和记述现象开始。人们为了探求现象的本质、发生的原因和条件,就必须进行实验。并在观察和实验的基础上,提出假说、理论或定律。理论和定律不可能是绝对准确的,而只是接近于真实,其接近的程度主要取决于当时的科学技术水平。但是理论和定律的近似性,并不削弱其实际意义。

在科学技术和生产中,化学起着重要的作用。例如,运用物质结构和性质方面的知识,有利于选择和使用原材料;运用化学变化规律方面的知识,可以制备各部门所需要的各式各样的产品。又当前人类关心的五大问题(能源、粮食、环境、人口和资源)中,诸如能源与资源的开发、粮食的增产、环境的保护、化害为利、化废为宝等等,都离不开化学知识。

随着科学技术和生产的发展,各门学科之间的相互渗透也日益增强,并出现了许多边缘学科。人们面临的课题,往往需要综合运用各门学科的知识才能解决。化学是一门基础科学,为此,科技工程人员需要了解掌握的化学知识也越来越深广。

在高等工科学校教学计划中,普通化学是一门基础课,是培养又红又专高级工程技术人才所必需的课程。

本课程的教学目的是:使学生掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能;了解这些理论、知识和技能在工程上的应用;培养分析和解决一些化学实际问题的能力;培养辩证唯物主义观点;为今后学习和工作打下一定的化学基础以适应四个现代化的

需要。

本课程讲课内容包括化学基本理论和单质、化合物部分。前者主要是化学平衡、溶液、电化学、物质结构等；后者主要是单质、无机化合物、络合物、有机化合物等。

在内容安排上，基本理论是先宏观后微观，从一般化学平衡理论开始，进而讨论化学热力学的基础知识，并在离子平衡和电化学平衡中加以应用。物质结构理论联系周期系，并反映近代结构理论的基础知识。单质和化合物以通性为主，并阐述结构和性质的关系。基本理论与叙述部分适当地穿插，以加强相互联系。

通过学习，应该掌握知识，而更重要的是提高自学能力，如阅读能力、解题能力等。掌握知识和提高自学能力是相互促进的。掌握知识是提高自学能力的基础，提高自学能力又是掌握知识的重要条件。为此，应该独立思考，深入钻研，而辅以同学间的相互切磋。

普通化学实验是本课程不可缺少的一个重要环节。通过实验课加深理解、巩固并扩大所学习的基本理论和基本知识，训练基本操作技能，并培养独立地观察现象、分析现象和作出结论的能力以及科学工作方法。

第一章 物质的聚集状态与溶液

内容提要 介绍物质的几种主要聚集状态与物理性质的关系，着重阐明气体状态方程式和分压定律。应用相平衡的观点，解释浓度对稀溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压的影响。

各种物质都是由微观粒子（如分子、原子、离子等）聚集而成。由于微观粒子间作用力的差别，物质的聚集状态也有所不同。常见的聚集状态有气态、液态和固态三种，在特定的环境条件下，物质还可以其它聚集状态（如等离子体等）形式存在。下面将分别介绍物质的几种主要聚集状态及其与物质物理性质的关系。

§ 1-1 物质的聚集状态

任何物质总是和它周围的其它物质相联系着的，为了科学研究的需要，常常把被研究的对象和周围的物质（环境）隔离开来，这种被研究的对象叫做体系。体系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。例如一杯浮着冰块的水，包含着水的液相和固相，加上水面空气和水蒸气所形成的气相，一共有三个相。一个相并不一定是一种物质，气体混合物或溶液虽然是由几种物质组成，但由于其内部是完全均匀的，所以属于单相体系（只包含一相的体系）。聚集状态相同的物质在一起，并不一定是单相体系。例如几种不相溶的液体互相接触时，

呈现出分层的界面,因此属于多相体系(包含两相或多于两相的体系)。在固体混和物中除能形成固溶体(固体溶液)以外,基本上是有多少种物质就形成多少相,因此固体混和物总是多相体系。把极细的铁粉和硫黄粉混和起来,尽管肉眼看来很均匀,但在显微镜下仍可观察到两相组分之间的相界面。

在物质的气、液、固三态中,液态和固态也叫做凝聚态或凝聚相,从宏观的性质来看,固体(通常指晶体)具有一定的形状和体积,既不易变形,又不易压缩;液体的形状可随容器的形状而改变,但体积不能轻易作较大的改变,其压缩性很小;气体能自由地扩散,均匀地充满整个空间,又能压缩到较小的容器(如钢瓶)中运输和贮存。

气、液、固三态物理性质的不同可以从微观结构来解释,如图1-1所示。

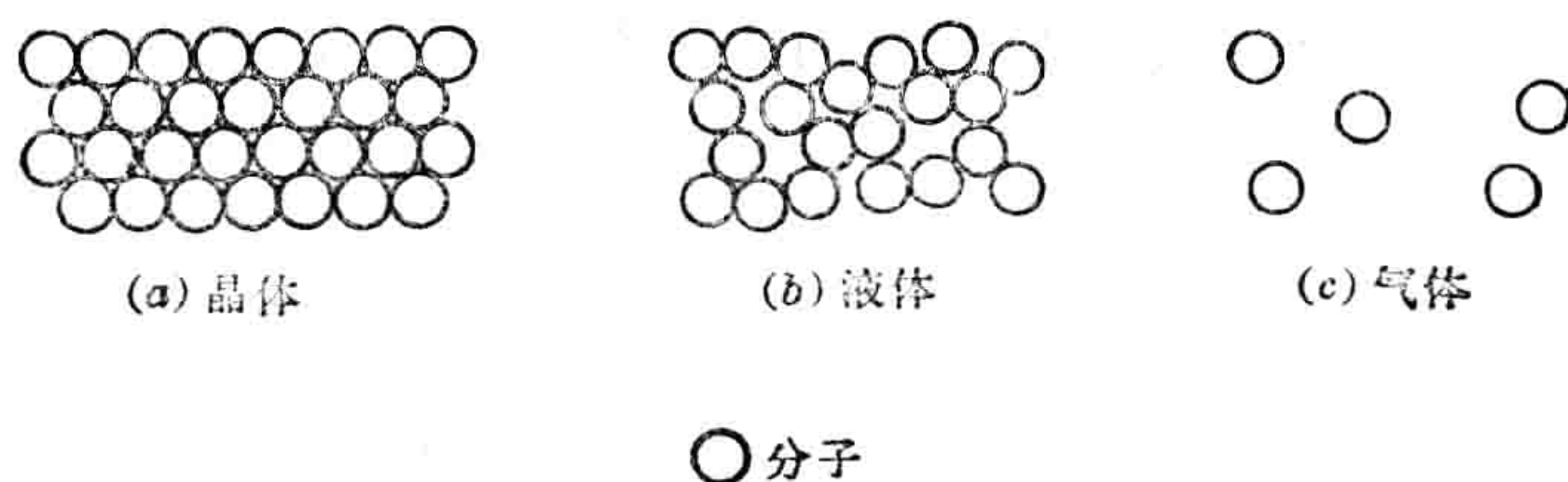


图1-1 三种聚集状态比较的示意图

气体分子之间相距很远,其分子间的距离要比分子本身大几千倍,因此分子间的引力很小,分子可以自由地高速运动。例如在常温常压下,氢气分子平均每秒移动200000厘米,虽然气体分子的运动速度很快,但由于分子之间及分子与器壁之间的碰撞,使每个分子移动的距离受到限制。在通常情况下,氢分子平均移动 1.6×10^{-5} 厘米就会与另一个氢分子相撞,氢分子每秒钟碰撞的次数多达 $200000 / 1.6 \times 10^{-5}$ 次,即 1.2×10^{10} 次。由于气体分子间的互相碰撞,其运动方向也在不断地改变,因此气体没有一定的形状,能

很快地充满在整个容器中。而且一种气体能在另一种气体中运动，进行相互扩散。气体压力的产生就是气体分子对器壁碰撞的结果。此外，由于气体密度很小，分子间的空隙很大，使气体具有压缩性。

组成固体的微粒，紧密地堆积在一起，不能自由移动，只能在一定的位置上作热振动。温度越高，振动越剧烈，仅仅偶尔有微粒能克服结合力而变换位置或挣脱出来。由于这些微粒在距离很近时能产生强的斥力，所以固体是不易压缩的。而微粒间的结合力则使固体不易改变形状。

由图 1-1 可以看出，液体中组成微粒间的距离比气体小得多，而接近于固体。因此，当固体熔化时，一般密度仅减小 10~15%。而当液体气化时，一般密度要减小 99.0~99.9%。在液体中某些区域的微粒几乎是紧密地堆积着，而在另一些区域，由于堆积的不规则性，产生一些空缺。因为液体的分子是在不停地滑动，这些空缺就不可能有固定的大小和形状，它们也随之而不停地产生、消灭、移动或变化。但总的来说，液体中由于空缺的存在，增大了分子间的平均距离，因而减小了密度，又由于空缺给分子提供了活动的空间，所以使液体具有流动性和扩散性。

固体又可分为晶体和非晶体两大类。绝大多数的固体物质是晶体，例如矿石、金属、合金及许多无机化合物和有机化合物等。晶体是由微粒（分子、原子、离子）在空间有规律地排列而成。因此，晶体一般都有一定的几何外形和固定的熔点。此外，晶体的某些物理性质在不同的方向上是不同的，晶体的这种特征叫做各向异性。例如测试石墨晶体的电导率时发现，在与石墨层平行方向上的电导率数值要比垂直方向的大 10^4 倍，说明石墨晶体在不同方向的导电性不同。又如，在云母片上涂一层均匀的蜡，以烧热的金属丝接触一点，在点的周围，蜡熔化的形状呈椭圆形，说明云母片在

不同方向的导热速度不同。此外,晶体容易沿某一平面裂开,这种现象叫做解理。例如方解石(CaCO_3)可以裂成小菱面体;食盐可以碎成小立方体;云母可以撕成薄片等。显然,晶体的解理性也是一种各向异性。

非晶体如玻璃、沥青、松香等,也叫做无定形物质。它们没有固定的熔点,只有软化的温度范围。当温度升高时,它慢慢变软,直到最后成为流动的熔融体。其实无定形物质就可看成是一种在凝固点以下的温度存在的液体,即过冷液体。因此无定形固体和液体类似,其内部微粒的排列没有象晶体那样严格的规律性,但由于微粒的堆积较紧密,微粒本身的形状就会造成一定程度的规律性。微粒若为带电的离子,则每个离子将优先被异号电荷的离子所包围,使规律性有所增强。图 1-2 为氧化铝晶体与非晶体结构的比较。只有内部微粒具有严格的规则结构的物质才是各向异性的,因此无定形物质和液体都是各向同性的,气体也是各向同性的。

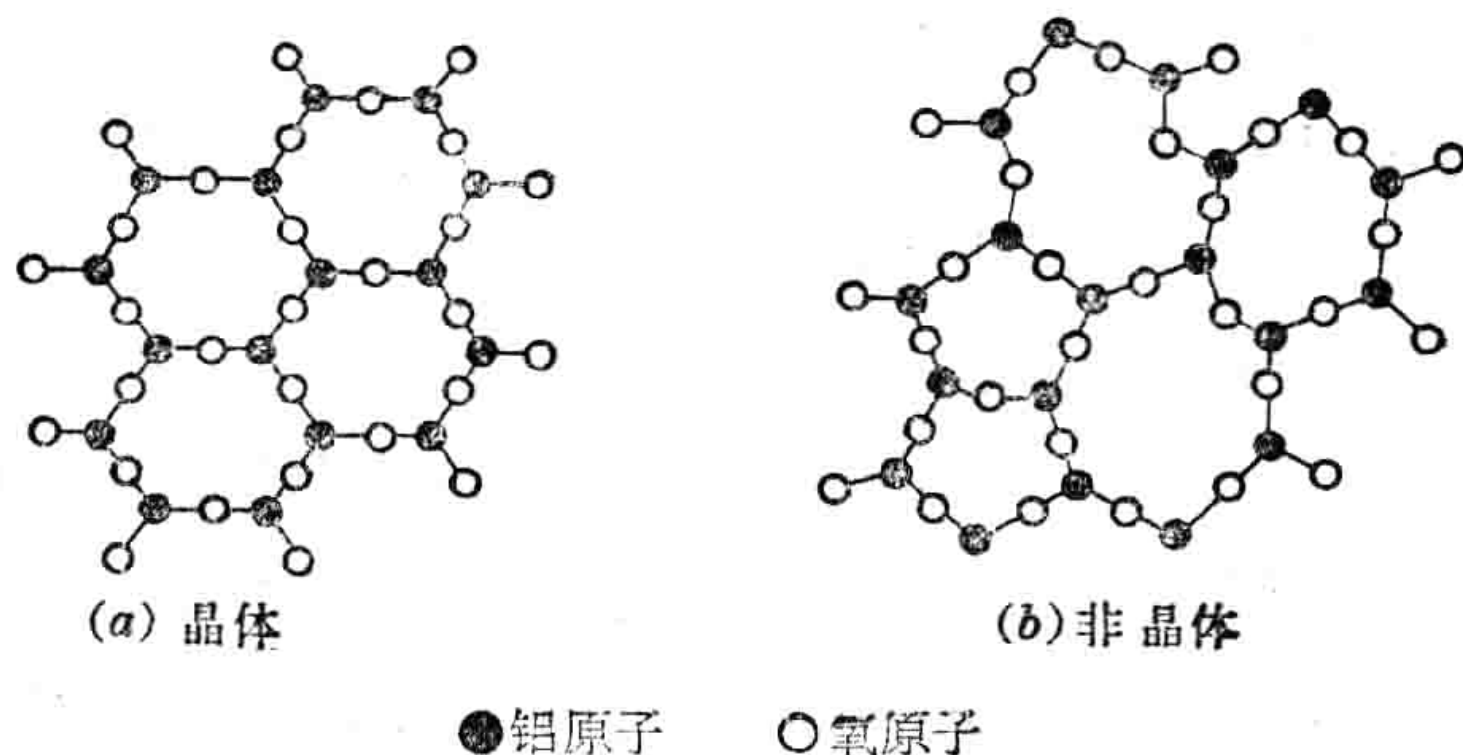


图 1-2 固体氧化铝中原子的排列(平面图)

某些固体虽然没有晶体那样三维空间的规则结构,但是具有一维或二维空间的规则结构,这样的固体也是各向异性的。例如许多天然生物组织中的物质如橡胶、蚕丝、头发和纤维等。当拉伸时其分子能排成彼此平行的行列,表现出各向异性。事实上,应用电、机械或其它力的作用,往往能使物质内部的微粒排列整齐,从

而导致宏观上的各向异性。

虽然一般说来，液体是各向同性的，但也有例外。当分子的大小在不同的方向差别很大时，在某些情况下，这种分子倾向于彼此平行排列，其结果就产生了各向异性，这种液相叫做液晶（液态晶体）。例如，有一些较长分子的有机化合物①，当受热由晶体向液体转化的过程中，能生成液晶，其分子排列的规则程度介于晶体与液体之间。因此它们既象水和油那样可以倾流，又象水晶那样从不同方向看去透光程度不同。图 1-3 为一种液晶（向列液晶）的分子排列与晶体和液体分子排列的对比，可见液晶分子排列是介于有秩序与无秩序之间的。



(a)晶体 (b)各向异性的向列液晶 (c)各向同性的液体

图 1-3 晶体、向列液晶和液体分子排列的对比

某些化合物有多种不同的液晶相，每种液晶可以呈现独特的颜色。当温度改变时，由于液晶不同相之间的转变，导致颜色的显著改变，可用来测定物质表面温度的微小变化，广泛地应用于金属表面探伤、电子计算机、彩色电视、全息照像及医学等方面。

在我们生存的地球及类似的星球中，物质主要以固、液、气三态存在。然而，物质的变化是无穷无尽的，宇宙的空间也是广漠无垠的，随着科学的发展，人们还在不断地探索并发现新的物态。例如，气体在高温和电磁场的作用下，其组成的原子就会电离成带电的离子和自由电子；由于它们所带的电荷符号相反，数目相等，这种状态叫做等离子态。根据温度的不同，等离子体可分为两类：太阳表面的氢等离子体、地球大气上层的电离层等属于高温等离子体，它们的温度可以从几千度到几十万度以上；在生产和日常生活中看

① 如甲亚胺化合物（亚胺基） $\text{N}-\text{H}$ ，其通式为 $x-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-y$ ， x 表示烷氧基（ $-\text{OR}$ ）， y 表示烷基（ $-\text{R}$ ）或酰氧基（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ ）。

到的焊接电弧、日光灯、闪电等属于低温等离子体,它们的温度可以从常温到几千度。等离子态是一种暂时的平衡状态,在一定的条件下,当这些带电的质点相互碰撞而重新结合时,将放出大量的能量,工业生产上可利用这种能量来加工、焊接和冶炼金属,还可以把这种能量直接变为电能来发电。

§ 1-2 气 体 定 律

在物质的三态中,唯有气体能通过测量其压力(P)、体积(V)和绝对温度(T)^① 来确定其质量的多少。这四者的关系,可用气体状态方程式来表示。

一、气体状态方程式

气体状态方程式的表达式为

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

因为摩尔数 n 等于质量 W 被摩尔质量 M_G 除的商,所以

$$PV = \frac{W}{M_G} RT \quad (1-2)$$

式中 R 是比例常数,叫做摩尔气体常数,其数值随压力和体积的单位不同而改变。如果体积以升(l)、压力以大气压(atm)为单位,已知1摩尔(mol)气体在273.15K和1大气压所占的体积为22.414升,代入式(1-1)中,

$$1(\text{atm}) \times 22.414(\text{l}) = 1(\text{mol}) \times R \times 273.15(\text{K})$$

$$R = \frac{1(\text{atm}) \times 22.414(\text{l})}{1(\text{mol}) \times 273.15(\text{K})} = 0.08206(\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

如果体积以米³为单位(1米³ = 10³升);压力以帕斯卡为单位(中文符号帕,国际符号 Pa, 1大气压 = 1.0133 × 10⁵帕),计算可

① 绝对温度 T 的单位名称是开尔文,中文符号开,国际符号 K, $T = 273.15 + t$ (t 表示摄氏温度)。