



普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材

全国高等农业院校优秀教材

普通化学

第三版

郑先福 孟 磊 主编



首批全国优秀出版社



中国农业出版社

普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材（NY-1-0084）
全国高等农业院校优秀教材

普通化学

PUTONG HUAXUE

第三版

郑先福 孟 磊 主编

中国农业出版社
北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材。全书共 12 章, 主要包括化学反应基本原理、物质结构基础、化学四大平衡、农业中重要的化学元素、化学与环境保护等。每章配有化学学科最新科技信息的拓展阅读, 学习者可通过扫描书中二维码获取章后习题答案、思政案例、科学家介绍等数字化资源。

本书可以作为高等农林院校非化学专业本科生的基础课教材, 也可供自学者参考。

第三版编写人员名单

主 编 郑先福 孟 磊

副主编 谢黎霞 赵士举 丁德刚 曹占奇

编 者 (按姓氏音序排列)

曹占奇 邓丽华 丁德刚 金 秋

刘 琦 孟 磊 史力军 吴璐璐

谢黎霞 赵士举 郑先福

第三版前言

本教材第二版作为普通高等教育农业部“十三五”规划教材、全国高等农林院校“十三五”规划教材、中华农业科教基金教材建设研究项目，于2017年出版以来，在高等农科类相关教学中取得了良好的教学效果，2020年荣获全国农业教育优秀教材奖。

党的二十大提出“实施科教兴国战略，强化现代化建设人才支撑。”这就要求我们坚持教育优先发展，加快建设教育强国。高等教育与科技前沿联系紧密，是培养高层次人才的重要环节，同时，随着信息技术的快速发展，个性化、自主学习成为一种趋势，为加强新农科建设，培养新型农业人才，把思政教育和专业教育结合起来，达到立德树人的目的，编写组对《普通化学》教材进行了再次修订。

由来自河南农业大学、西南林业大学、河南牧业经济学院和信阳农林学院长期从事普通化学教学的教师组成的编写组经过多次研讨，确定在本教材修订过程中继续保持第二版的特点，注重理论联系实际，用现代化学思想和观点来诠释经典的化学理论在现代农业与生活中的应用，运用富有启发性的语言和实例来说明深奥的化学问题等，新版教材还有以下特点：

1. 挖掘课程思政元素，增加章节思政案例，实现化学育人的目的。

2. 在中国大学慕课网站建有全套的教学视频资料，保证学习者可利用互联网技术预习、学习和复习。还可以通过扫描书中二维码观看科学家的成就、思政案例等拓展教学内容。

3. 修订部分内容和习题，适当增加一些学科发展的新动向。部分习题的简要答案可通过扫描相关章节习题后面的二维码获得。习题的详细解答过程可参考与本书同步出版的配套《普通化学化学学习指导》（第二版）。

4. 依据 W. M. Haynes 编写的 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th edition, 2016—2017) 和 James G. Speight 编写的 *Lange's Handbook of Chemistry* (16th edition, 2005) 两本权威手册，重新核对全书的附录及全书的数据。

参与本次修订工作的有：河南农业大学郑先福（前言、绪论）、孟磊（第 11 章）、谢黎霞（第 8 章）、赵士举（第 5、9、11 章）、曹占奇（第 2、3、4 章）、金秋（第 8 章）、吴璐璐（第 4 章）、史力军（第 1、7 章）；河南牧业经济学院丁德刚（第 6、10 章）；西南林业大学邓丽华（第 12 章）；信阳农林学院刘琦（附录）。全书由主编统稿。

感谢有关兄弟院校和中国农业出版社各级领导对本书出版给予的关心和大力支持。感谢河南农业大学理学院相关教师的支持和提出的宝贵意见。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编 者

2023 年 3 月

目 录



第三版前言

第一版前言

0 绪论	1
0.1 化学	1
0.1.1 化学发展简史	1
0.1.2 现代化学研究前沿	2
0.1.3 化学的分支	2
0.1.4 化学在社会发展及自然科学中的地位	3
0.2 普通化学	4
0.2.1 普通化学的教学目的	4
0.2.2 普通化学的内容	4
0.2.3 普通化学的教学基本要求	4
1 物质的聚集状态	5
1.1 分散系	5
1.2 气体	6
1.2.1 理想气体状态方程	7
1.2.2 理想气体分压定律	7
1.3 溶液	8
1.3.1 溶液的组成标度	9
1.3.2 非电解质稀溶液的依数性	11
1.4 强电解质溶液简介	17
1.4.1 电解质稀溶液的依数性	17
1.4.2 强电解质溶液理论简介	18
1.5 胶体	19
1.5.1 固体在溶液中的吸附	19
1.5.2 胶团结构	21
1.5.3 溶胶的性质	22
1.5.4 溶胶的稳定性和聚沉	24
1.5.5 表面活性剂和乳浊液	25



阅读材料 物质第五态——玻色-爱因斯坦凝聚态	27
习题	28
2 化学热力学	31
2.1 热力学基础知识	31
2.1.1 系统和环境	31
2.1.2 相和态	32
2.1.3 状态与状态函数	32
2.1.4 过程和可逆过程	33
2.1.5 化学计量数和反应进度	34
2.1.6 热力学能、热和功	35
2.1.7 热力学第一定律	36
2.2 热化学	36
2.2.1 恒容反应热 Q_V	36
2.2.2 恒压反应热 Q_p 和焓	37
2.2.3 Q_p 和 Q_V 的关系	38
2.2.4 热化学方程式	38
2.2.5 盖斯定律	39
2.2.6 热力学标准态	40
2.2.7 单质和化合物的标准(摩尔)生成焓	40
2.2.8 化学反应的标准(摩尔)焓变的计算	41
2.3 化学反应进行的自发性	44
2.3.1 焓变与化学反应进行的方向	44
2.3.2 熵变与化学反应进行的方向	45
2.3.3 功与化学反应进行的方向	48
2.3.4 吉布斯函数变与化学反应进行的方向	48
2.3.5 反应的吉布斯函数变的计算	49
2.3.6 吉布斯函数变应用	52
阅读材料 熵与信息社会	53
习题	56
3 化学平衡	59
3.1 平衡常数	60
3.1.1 平衡常数的定义	60
3.1.2 以平衡浓度表示的平衡常数	60
3.1.3 以平衡分压表示的平衡常数	60
3.1.4 标准平衡常数	60



3.2 多重平衡原理	62
3.3 化学平衡的有关计算	63
3.4 化学平衡的移动——影响化学平衡的因素	65
3.4.1 浓度对化学平衡的影响	66
3.4.2 压力对化学平衡的影响	66
3.4.3 温度对化学平衡的影响	67
阅读材料 飞秒化学	68
习题	70
4 化学反应速率	72
4.1 基本概念	72
4.2 化学反应速率理论简介	74
4.2.1 化学反应的碰撞理论	74
4.2.2 化学反应的过渡状态理论	75
4.3 影响化学反应速率的因素	76
4.3.1 浓度对化学反应速率的影响	76
4.3.2 温度对化学反应速率的影响	80
4.3.3 催化剂对化学反应速率的影响	81
阅读材料 缓蚀剂	83
习题	84
5 原子结构与元素周期系	87
5.1 原子结构理论发展概况	87
5.1.1 原子结构模型	87
5.1.2 氢原子光谱	88
5.1.3 玻尔理论	89
5.2 微观粒子运动的特征	90
5.2.1 微观粒子的波粒二象性	90
5.2.2 不确定性原理	91
5.2.3 波粒二象性的统计解释	91
5.3 核外电子运动状态的描述	92
5.3.1 波函数 Ψ	92
5.3.2 四个量子数	93
5.3.3 原子轨道的角度分布图	94
5.3.4 电子云和径向分布图	95
5.4 基态原子的电子排布	97
5.4.1 多电子原子轨道能级	97



5.4.2 核外电子排布的一般规律	99
5.5 原子结构与元素基本性质的周期性	102
5.5.1 元素周期表	102
5.5.2 元素基本性质的周期性	103
阅读材料 屏蔽常数	109
电子云	109
习题	110
6 化学键与分子结构	112
6.1 离子键理论	112
6.1.1 离子键的形成	112
6.1.2 离子键的强度	113
6.1.3 离子键的特点	113
6.1.4 离子的特征	114
6.2 共价键理论	114
6.2.1 价键理论	115
6.2.2 键参数	117
6.2.3 杂化轨道理论	118
6.2.4 价层电子对互斥理论	121
6.3 分子的极性、分子间力和氢键	124
6.3.1 键的极性和分子的极性	124
6.3.2 分子间力	126
6.3.3 氢键	126
6.4 晶体结构简介	128
6.4.1 晶体的基本特征	128
6.4.2 晶体的基本类型及物理性质比较	128
阅读材料 可燃冰	130
习题	132
7 酸碱解离平衡	134
7.1 酸碱质子理论	134
7.1.1 酸碱理论的发展史简介	134
7.1.2 质子酸碱的定义	136
7.1.3 酸碱反应	136
7.1.4 酸碱的相对强弱	137
7.2 水溶液中的酸碱解离平衡	141
7.2.1 一元弱酸(碱)的解离平衡	141



7.2.2 多元弱酸(碱)的解离平衡	143
7.2.3 两性物质水溶液的解离平衡	146
7.3 酸碱平衡的移动	146
7.3.1 同离子效应	146
7.3.2 盐效应	147
7.3.3 介质酸度对酸碱平衡的影响	147
7.4 缓冲溶液	149
7.4.1 缓冲溶液的定义和组成	149
7.4.2 缓冲作用的原理	149
7.4.3 缓冲溶液 pH 的计算	150
7.4.4 缓冲能力及缓冲范围	151
7.4.5 缓冲溶液的选择和配制	152
7.4.6 缓冲溶液的应用	153
阅读材料 pH 的应用	154
习题	154
8 沉淀溶解平衡	157
8.1 难溶电解质的溶度积	157
8.1.1 溶解度	157
8.1.2 溶度积	158
8.1.3 溶度积与溶解度的关系	158
8.2 溶度积规则	160
8.3 沉淀的生成	160
8.3.1 沉淀的生成	160
8.3.2 分步沉淀	161
8.3.3 沉淀的转化	163
8.4 沉淀的溶解	164
8.5 分步沉淀在几种常见金属离子分离鉴定中的应用	167
8.5.1 利用金属氢氧化物沉淀析出进行离子分离	167
8.5.2 利用金属硫化物沉淀析出进行离子分离	167
阅读材料 化学沉淀法在自来水处理工艺中的应用	167
习题	168
9 氧化还原反应	171
9.1 基本概念	171
9.1.1 氧化数	171
9.1.2 氧化剂和还原剂	172



9.1.3 氧化还原反应方程式的配平	172	10.
9.2 原电池	174	1
9.2.1 原电池的组成	174	1
9.2.2 电极种类	174	1
9.2.3 电池符号	175	10.
9.3 电极电势	176	1
9.3.1 电极电势的产生	176	1
9.3.2 标准电极电势	176	1
9.3.3 电动势与吉布斯函数变	177	10.
9.4 影响电极电势的因素	178	1
9.4.1 能斯特方程	178	10
9.4.2 浓度对电极电势的影响	178	10
9.4.3 酸度对电极电势的影响	179	阅读
9.5 电极电势的应用	180	习题
9.5.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	180	11 农
9.5.2 判断氧化还原反应进行的方向	180	11.1
9.5.3 计算氧化还原反应进行的程度	181	11
9.5.4 判断氧化还原反应进行的次序	181	11
9.5.5 计算 pH	182	11
9.5.6 测定难溶电解质的溶度积常数	182	11.2
9.6 元素电势图及其应用	182	11
9.6.1 判断元素的中间氧化态能否发生歧化反应	183	11
9.6.2 从相关电对的 $E^\ominus$ 值求另一电对的 $E^\ominus$ 值	183	11
9.7 化学电源	184	11
9.7.1 干电池	184	阅读
9.7.2 蓄电池	185	习题
9.7.3 燃料电池	185	12 化
9.7.4 金属空气电池	185	12.1
9.7.5 废旧电池污染	186	12.2
阅读材料 储能电池技术发展简介	186	12
习题	188	12
10 配位化合物	191	12
10.1 配位化合物的基本概念	192	12.3
10.1.1 配位化合物的定义和组成	192	12
10.1.2 配位化合物的命名	194	12
10.1.3 配位化合物的基本类型	195	阅读



10.2 配位化合物的化学键理论	198
10.2.1 价键理论的要点	198
10.2.2 配位化合物空间构型与其杂化类型解析	198
10.2.3 内轨型配合物和外轨型配合物	200
10.3 配位化合物在水溶液中的平衡	201
10.3.1 配离子的稳定常数	201
10.3.2 配位平衡的计算	202
10.3.3 配位平衡的移动	203
10.4 配位平衡的应用	208
10.4.1 在分析化学中的应用	208
10.4.2 在工业上的应用	208
10.4.3 在生物、医药等方面的应用	209
阅读材料 晶体场理论	209
习题	214
11 农业中重要的化学元素	217
11.1 金属元素	217
11.1.1 金属元素的生物学意义	217
11.1.2 金属通性	217
11.1.3 金属元素在生物界的重要作用	219
11.2 非金属元素	222
11.2.1 非金属元素的生物学意义	222
11.2.2 非金属通性	222
11.2.3 非金属元素在生物界的重要作用	226
阅读材料 农业化学	228
习题	229
12 化学与环境保护	230
12.1 环境保护与可持续发展	230
12.2 环境污染及其防治	231
12.2.1 水污染及其防治	231
12.2.2 大气污染及其防治	232
12.2.3 土壤污染及其防治	235
12.3 环境质量评价与监测	237
12.3.1 环境质量评价	237
12.3.2 环境质量监测	237
阅读材料 绿色农药倡导者	238



习题	239
附录	240
附录 1 SI 单位制的词头	240
附录 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	240
附录 3 一些常用的物理化学常数	240
附录 4 不同温度下水的蒸气压	241
附录 5 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	242
附录 6 弱酸、弱碱的解离平衡常数	249
附录 7 常见难溶电解质的溶度积	249
附录 8 酸性溶液中的标准电极电势	250
附录 9 碱性溶液中的标准电极电势	252
附录 10 常见配离子的稳定常数	254
参考文献	255



解: 根据 $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ 得

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{2.09 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}} \ln \frac{94}{45} = 3.52 \times 10^4 \text{ h} = 4\text{a}$$

4.3.2 温度对化学反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响特别显著, 一般情况下升高温度可使大多数反应的速率加快。范特霍夫(J. H. van't Hoff)依据大量实验提出经验规则: 温度每升高 10 K, 反应速率就增大到原来的 2~4 倍。可以认为, 温度升高时分子运动速率增大, 分子间碰撞频率增加, 反应速率加快。另外一个重要的原因是温度升高, 活化分子的百分率增大, 有效碰撞的百分率增加, 使反应速率大大加快。无论是吸热反应还是放热反应, 温度升高时反应速率都是增加的。



1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验事实, 指出反应速率常数和温度间的定量关系为

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4-10)$$

阿仑尼乌斯 对式(4-10)取自然对数, 得

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4-11)$$

对式(4-10)取常用对数, 得

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad (4-12)$$

式(4-10)、式(4-11)和式(4-12)三个式子均称为阿仑尼乌斯公式。式中 k 为反应速率常数, E_a 为反应活化能, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度, A 为一常数, 称为指前因子或频率因子。在浓度相同的情况下, 可以用速率常数来衡量反应速率。

对于同一反应, 在温度 T_1 和 T_2 时, 反应速率常数分别为 k_1 和 k_2 , 则

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

结合以上二式, 得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4-13)$$

即

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4-14)$$

阿仑尼乌斯公式不仅说明了反应速率与温度的关系, 而且还可以说明活化能对反应速率的影响。这种影响可以通过图 4-6 看出。

式(4-12)是阿仑尼乌斯公式的对数形式, 从此式可得, $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应为一直线, 直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 截距为 $\lg A$ 。图 4-6 中两条斜率不同的直线, 分别代表活化能不同的两个化学反应。斜率较小的直线 I 代表活化能较小的反应, 斜率较大的直线 II 代表活化能较



例 8-6 在 1 L $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入 0.01 mol BaCl_2 , 能否使 SO_4^{2-} 沉淀完全?

解:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ba^{2+} 过量, 反应达到平衡时,

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

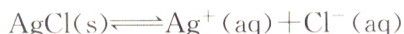
$$c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Ba}^{2+}) = K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.008} = 1.35 \times 10^{-8}$$

硫酸根的浓度为 $1.35 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已经沉淀完全。

通常当溶液中离子浓度低于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 用一般的化学方法已无法检出; 当溶液中离子浓度低于 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 造成定量分析测定结果的误差一般在允许范围内。故化学科学中, 通常将它们作为离子定性和定量被沉淀完全的标准。故例 8-6 中, 可以认为溶液中 SO_4^{2-} 已沉淀完全。

如果在难溶电解质的饱和溶液中加入含有相同离子的强电解质, 例如在 AgCl 饱和溶液中加入 KCl , 由于 Cl^- 的增加, 可使原来的沉淀溶解平衡向左移动:



因而在重新达到平衡时, 溶液中应多沉淀出一些 AgCl 固体, 这就是同离子效应的作用。根据同离子效应, 欲使溶液中某一离子充分地沉淀出来, 必须加入过量的沉淀

剂。但沉淀剂也不宜过量太多, 一般过量 10%~20% 就已足够。如果沉淀剂过量太多, 当溶液中电解质的总浓度太大时, 会产生盐效应, 反而增大溶解度。当然, 在相当的范围内, 过量沉淀剂的同离子效应远大于盐效应。另外, 加入过多沉淀剂, 还会使被沉淀离子发生一些副反应, 使难溶电解质的溶解度增大。例如, 要沉淀 Ag^+ , 若加入太多的 NaCl 溶液, 则可形成 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ 等配离子, 反而使溶解度增大。

例 8-7 计算 298.15 K 时, AgCl 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的溶解度。已知 AgCl 在纯水中的溶解度为 $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解: 设 AgCl 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



$$x \qquad x + 0.02$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = x(x + 0.02) = 1.77 \times 10^{-10}$$

因为 x 很小, 所以 $x + 0.02 \approx 0.02$ 。解得

$$x = 8.85 \times 10^{-9}$$

该溶解度比 AgCl 在纯水中的溶解度小约 4 个数量级, 说明同离子效应可使 AgCl 的溶解度大为降低, 即可使溶液中的 Ag^+ 沉淀得更完全。

8.3.2 分步沉淀

以上讨论的是溶液中只有一种离子时, 加入适当沉淀剂生成沉淀的情况。而当溶液中同时含有多种离子时, 加入一种沉淀剂, 可能与多种离子都生成难溶电解质而沉淀。那么在这时, 沉淀情况如何?

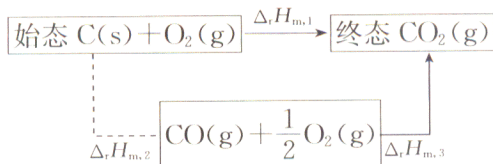


思政案例 8



2.2.5 盖斯定律

在恒温 T 、压力 p 及非体积功 $W' = 0$ 的条件下, 要通过实验测得反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的反应热是很困难的。因为无法保证只生成 CO , 而没有 CO_2 生成。但我们可以设计如下反应:

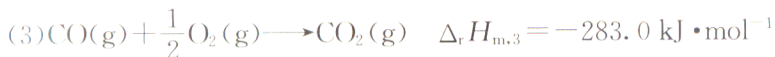


盖斯

因为 ΔH 与途径无关, 故有

$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$$

式中, 下角标 r 表示化学反应; m 表示化学反应进度是 1 mol 。在 100 kPa 和 298.15 K 下, 已经测得反应(1)和反应(3)的恒压反应热(这应是可以做到的)分别是



所以反应(2) $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$ 的反应热为

$$\Delta_r H_{m,2} = \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,3} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上面的例子表明, 一个总反应的 $\Delta_r H_m$ 等于其所有分步反应 $\Delta_r H_{m,i}$ 的总和, 这就是1840年盖斯(G. H. Hess)从大量热化学实验数据总结出来的反应热总值一定定律, 后来称为盖斯定律。他为热力学第一定律的建立起了不可磨灭的作用, 而在热力学第一定律建立(1850年)后, 这一定律就成为其必然推论。盖斯定律是热化学的基本规律, 其用处很多, 它使热化学方程式可以像普通代数方程那样进行加减运算, 利用已精确测定的反应热数据来求算难以测定的反应热。

例如, 利用盖斯定律可由分步反应的 $\Delta_r H_{m,i}$, 求总反应的 $\Delta_r H_m$; 当然也可以从已知的 $n-1$ 反应(n 是总反应和所有分步反应数的总和), 求另一个未知反应的 $\Delta_r H_m$ 。由盖斯定律推理知, 任一化学反应可以分解为若干最基本的反应(生成反应), 这些生成反应的反应热之和就是该反应的反应热。例如:



则
$$\Delta H = \Delta H_4 + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

即
$$\Delta_r H = \sum_i \Delta_r H_i \quad (2-13)$$

式(2-13)即为盖斯定律的数学表达式。

$$\Delta_r G_m^\ominus(800\text{ K}) = -91.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 800\text{ K} \times 0.1981\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 66.68\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{则 } \ln K^\ominus(800\text{ K}) &= -\Delta_r G_m^\ominus(800\text{ K})/RT \\ &= -66.68\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(800\text{ K} \times 0.008314\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \\ &= -10.03\end{aligned}$$

$$K^\ominus(800\text{ K}) = 4.4 \times 10^{-5}$$

当然也可以利用下一节中式(3-6)进行计算,即

$$\begin{aligned}\ln \frac{K^\ominus(800\text{ K})}{5.5 \times 10^5} &= \frac{-91800\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298.15\text{ K}} - \frac{1}{800\text{ K}} \right) = -23.25 \\ K^\ominus(800\text{ K}) &= 4.4 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

可见,平衡常数大大减小,升高温度对于合成氨反应是不利的。在800 K时,该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(800\text{ K}) = 66.68\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$, 反应应该不能进行。但是仍然有平衡常数,虽然平衡常数很小,也表明有一点产物。也就是说,该反应还是可以进行一些的。这似乎与 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ 时反应不能向右进行矛盾了。其实不矛盾。因为反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是指在标准状态下,进行1 mol反应时的吉布斯函数变,只能判断标准状态下的情况。而如果不是标准状态,应用 $\Delta_r G_m$ 来判断。由式(3-4)可以看出,当产物很少时,即使 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, $\Delta_r G_m$ 仍然可以小于零,反应可以自发进行。如果始态是只有反应物,而没有产物,则对任何反应总是可以进行一点的,即仍有平衡常数,只不过平衡常数很小。如果一定要用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断非标准状态时化学反应方向,可用 $|\Delta_r G_m^\ominus| > 41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来判断。即当 $\Delta_r G_m^\ominus < -41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应可以自发(此时可以算出其 $K^\ominus = 2.2 \times 10^7$, 说明反应可以进行得很完全); 当 $\Delta_r G_m^\ominus > 41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应不能自发进行(此时 $K^\ominus = 4.7 \times 10^{-8}$, 产物很少,实际就相当于不能进行)。

从上面讨论可知,当合成氨反应在800 K进行时,产量很小,那为什么工业上还采用该温度呢?虽然升温可以加快反应速率,但如果平衡浓度太小也没有意义,那为什么工业上还能得到较大产率呢?这就涉及平衡移动的问题。

3.4 化学平衡的移动——影响化学平衡的因素

化学平衡是一个动态平衡。若环境保持不变,化学平衡可以保持下去。若环境条件(如温度、压力和浓度等)发生改变,则原来的化学平衡可能被破坏,导致反应向某一方向进行,直到在新的条件下建立新的平衡。这种因环境条件改变使反应从一个平衡态向另一个平衡态过渡的过程称为平衡的移动。

为了更好地利用化学反应,了解影响反应平衡移动的规律也很重要,可使反应向有利于我们期望的方向移动。进行合成氨反应时,加高压、将产物移走等都是利用平衡移动的原理。

化学平衡的移动,在工业生产中有着重要意义,我们研究化学平衡,就是要做平衡的转化工作,使化学平衡尽可能向着有利于生产需要的方向转化。吕·查德里(A. L. Le Chatelier)根据各种因素对平衡的影响,总结出一条普遍规律:任何达到平衡的体系,假如改变平衡体系的条件之一(如温度、压力或浓度等),平衡就向着减弱这种改变的方向移动。这就是吕·查德里原理。



吕·查德里



和帕邢(F. Parschen)线系。这些谱线系中,各谱线的频率都符合式(5-1)所表示的关系。事实证明,该经验公式在一定程度上反映了原子光谱的规律性。

5.1.3 玻尔理论

1900年,德国物理学家普朗克(Planck)首先提出了著名的、当时被誉为物理学上的一次革命的量子化理论。普朗克认为能量像物质微粒一样是不连续的,它具有微小的分立的能量单位——量子。物质吸收或发射的能量总是量子能量的整数倍。能量以光的形式传播时,其最小单位又称光量子,也叫光子。光子能量的大小与光的频率成正比:

$$E=h\nu \quad (5-2)$$

式中, E 为光子的能量; ν 为光的频率; h 为普朗克常量,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。物质以光的形式吸收或发射能量只能是光量子能量的整数倍,即称这种能量是量子化的。

电量的最小单位是一个电子的电量,故电量也是量子化的。量子化的概念只有在微观领域才有意义,量子化是微观领域的重要特征。而在宏观世界中,以一个光子的能量为单位去计算能量或以一个电子的电量去计算电量都是没有意义的。

为了解释氢原子光谱不是连续光谱而是线状光谱,1913年丹麦物理学家玻尔(Bohr)在普朗克量子论、爱因斯坦(Einstein)光子学说和卢瑟福有核原子模型的基础上,提出了原子结构理论的三点假设:

(1)电子不是在任意轨道上绕核运动,而是在一些符合一定条件的轨道上运动。这些轨道的动量 p 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍,即

$$p=mvr=n \frac{h}{2\pi} \quad (5-3)$$

式中, m 为电子的质量; v 为电子运动的速度; r 为轨道半径; h 为普朗克常量; π 为圆周率; n 为正整数,式(5-3)称为玻尔的量子化条件。这些符合量子化条件的轨道称为稳定轨道,它具有固定的能量 E 。电子在稳定的轨道上运动时,并不放出能量。

(2)电子在离核越远的轨道上运动,其能量越大。在正常情况下,原子中的各电子尽可能处在离核最近的轨道上。这时原子的能量最低,即原子处于基态。当原子从外界获得能量(如灼热、放电、辐射等)时,电子可以跃迁到离核较远的轨道上,即电子被激发到较高能量的轨道上。这时原子和电子处于激发态。根据量子化条件,氢原子各原子轨道的能量可由下式计算:

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV} = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} (n=1, 2, 3, \dots) \quad (5-4)$$

(3)处于激发态的电子不稳定,可以跃迁到离核较近的轨道上,这时会以光子形式放出能量,即释放出光能。光的频率取决于能量较高的轨道的能量与能量较低的轨道的能量之差:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5-5)$$

式中, E_2 为高能量轨道的能量; E_1 为低能量轨道的能量; ν 为频率; h 为普朗克常量。

玻尔理论成功地解释了氢光谱产生的原因和规律性。根据玻尔理论,在通常条件下,氢原子中的电子在特定的稳定轨道上运动,这时它不会放出能量。同时氢原子也不会发生自发



思政案例 5



相等, 为 $109^{\circ}28'$, 分子构型为正四面体。还有 BeCl_2 、 H_2O 等许多分子的空间构型都无法解释。为了解释这类多原子分子的空间构型, 鲍林和斯莱特于 1931 年提出了杂化轨道理论。

(1) 杂化轨道理论的要点

① 原子在形成分子过程中, 为了增强键的强度, 中心原子中若干不同类型的能量相近的原子轨道趋向于重新组合成数目不变、能量完全相同的新的原子轨道, 这种重新组合的过程称为杂化, 所形成的新轨道称为杂化轨道。

② 原子轨道在杂化过程中, 有几个原子轨道参与杂化, 就产生几个杂化轨道, 轨道数目不变, 但其形状和方向发生变化。杂化可以是等性的, 也可以是不等性的。

③ 原子轨道杂化后, 其电子云成键时轨道重叠程度最大, 满足最大重叠原理。杂化轨道之间都力图减小相互影响, 在空间采取相互影响力最小的构型, 即键角最大。

(2) 杂化轨道的类型 中心原子所形成的杂化轨道, 沿键轴方向与其他原子的成键轨道发生重叠形成 σ 键, 所形成的 σ 键将确定分子的骨架。因此, 只要知道了中心原子的杂化轨道类型, 就能够判断简单分子的空间构型。常见的杂化轨道有以下几种。

① sp 杂化: 由一个 ns 轨道和一个 np 轨道杂化产生两个等价的 sp 杂化轨道, 每个杂化轨道中含 $\frac{1}{2}s$ 和 $\frac{1}{2}p$ 轨道成分, 两个杂化轨道的夹角为 180° , 呈直线形。例如 BeCl_2 分子的形成过程(图 6-5)。杂化轨道理论认为, 当 Be 原子与 Cl 原子形成 BeCl_2 分子时, Be 原子位于分子的中心位置, Be 与 Cl 成键采用 sp 杂化。从基态 Be 原子的电子层结构($1s^2 2s^2$)看, Be 原子没有未成对电子, 所以 Be 原子首先必须将一个 $2s$ 电子激发到空的 $2p$ 轨道上去, 然后一个 $2s$ 原子轨道和一个 $2p$ 原子轨道形成两个 sp 杂化轨道。成键时, 两个 sp 杂化轨道与 Cl 原子中的 $3p$ 轨道重叠形成两个 σ 键, 由于杂化轨道的夹角是 180° , 所以 BeCl_2 分子的空间构型为直线形。 HgCl_2 分子具有类似结构。

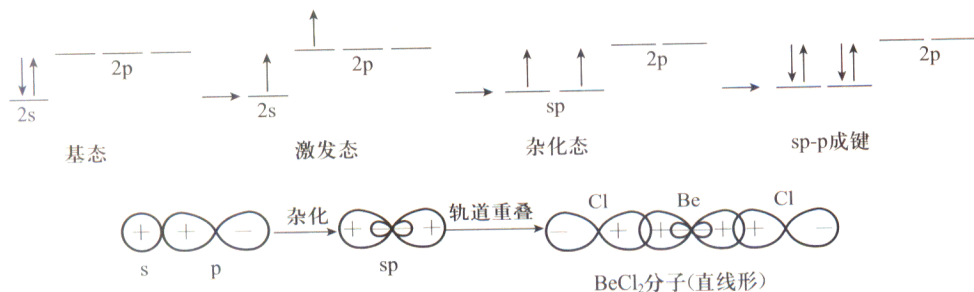


图 6-5 Be 原子的 sp 杂化和 BeCl_2 分子的形成

② sp^2 杂化: 一个 ns 轨道和两个 np 轨道进行的杂化过程叫 sp^2 杂化。每个杂化轨道含 $\frac{1}{3}s$ 和 $\frac{2}{3}p$ 轨道成分, 轨道间夹角均为 120° 。例如, BF_3 分子中 B 原子就是采用 sp^2 杂化。基态 B 原子外层电子构型是 $2s^2 2p^1$, 一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 空轨道上, 然后采用 sp^2 杂化, 形成三条 sp^2 杂化轨道。各含一个电子的 sp^2 杂化轨道分别与一个 F 原子的 $2p$ 轨道重叠形成三个等价的 σ 键, 故 BF_3 分子的空间构型为平面三角形(图 6-6)。 BBBr_3 、 SO_3 等分子具有类似结构。

7 酸碱解离平衡



教学目的和要求

(1) 理解和掌握质子酸碱、共轭酸碱、两性物质、酸碱反应、酸碱解离常数、同离子效应、稀释定律、缓冲作用、缓冲容量等基本概念。

(2) 熟练掌握弱酸弱碱解离平衡的特点、影响因素，以及一元弱酸弱碱解离平衡的有关计算和多元弱酸弱碱分步解离的近似计算。

(3) 掌握缓冲溶液的组成，理解缓冲作用的基本原理，熟练掌握有关缓冲溶液的计算和配制方法，了解影响缓冲能力的有关因素。

酸和碱是人们很熟悉又很重要的物质。例如，日常生活中，药物阿司匹林、维生素C本身就是酸，食醋含有乙酸，柠檬水含有柠檬酸和抗坏血酸；小苏打、氧化镁乳、氨水等都是碱。除此以外，人的体液 pH 要保持在 7.35~7.45；胃中消化液的成分是稀盐酸，胃酸过多会引起溃疡，过少有时又可能引起贫血；激烈运动过后，肌肉中产生的乳酸使人感到疲劳；牛奶中乳酸的生成能使牛奶凝结；土壤和水的酸碱性对某些植物和动物的生长有重大影响；地质过程中，岩石的风化、钟乳石的形成等也受到水的酸性的影响。酸碱反应是一类极为重要的化学反应，而且很多其他类型的化学反应，如沉淀反应、配位反应、氧化还原反应等，均需在一定的酸碱条件下方能顺利进行。因此，多年来人们对酸和碱的概念，以及酸碱反应的规律做了大量研究，对酸和碱的认识一步步深入。

7.1 酸碱质子理论

7.1.1 酸碱理论的发展史简介



波义耳

人们对酸碱的认识经历了一个由浅入深、由低级到高级的过程。最初，认为具有酸味、能使蓝色石蕊试纸变为红色的物质是酸；碱是具有涩味，有滑腻感，能使红色石蕊试纸变为蓝色，并能与酸反应生成盐和水的物质。随着科学技术的进步和发展，人们逐渐提高了对酸碱的认识，相继提出了电离理论、溶剂理论、质子理论、电子理论及软硬酸碱理论。

1884 年，瑞典化学家阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)根据电离理论，定义了酸和碱。电

做的最大电功。即

$$\Delta_r G_m = W_{\max}$$

所以

$$\Delta_r G_m = -QE_{\text{池}} \quad (9-2)$$

因为 1 mol 电子的电量为 96 500 C 或 1 F, 在电池反应中, 若有 n mol 电子转移, 则通过的电量为 $Q=nF$, F 为法拉第常数, 为 $96\,500\text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以吉布斯函数变为

$$\Delta_r G_m = -nFE_{\text{池}} \quad (9-3)$$

当电池中所有物质均处于标准状态时

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE_{\text{池}}^\ominus \quad (9-4)$$

此式为电池电动势与吉布斯函数变的关系式。如果氧化还原反应可以设计成原电池, 则测出原电池的电动势, 便可计算反应的吉布斯函数变。

例 9-5 计算标准状态下电池反应 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $E_{\text{池}}^\ominus$ 。

解: 查附录 8 得 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{ V}$, 则

$$E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus = 0.7996\text{ V} - 0.3419\text{ V} = 0.4577\text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE_{\text{池}}^\ominus = -2 \times 96\,500\text{ J}\cdot\text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.4577\text{ V} = -8.8 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

9.4 影响电极电势的因素

电极电势的大小, 首先取决于电极的本性。此外, 还与温度和浓度有关。如果温度和浓度发生变化, 电极电势的数值也就随之而变。电极电势值 E 与浓度及温度的关系可用能斯特方程表示。

9.4.1 能斯特方程



对于任意给定的电极, 电极反应通式为



式中, a 、 n 、 b 为物质前的系数。其电极电势随浓度的变化关系可由热力学推得:

$$E = E^\ominus + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[c(\text{氧化态})/c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态})/c^\ominus]^b} \quad (9-5)$$

此关系称为能斯特方程。由于温度对电极电势的影响较小, 所以当温度为 298.15 K 时, 可得到

$$E = E^\ominus + \frac{0.059\text{ V}}{n} \lg \frac{[c(\text{氧化态})/c^\ominus]^a}{[c(\text{还原态})/c^\ominus]^b} \quad (9-6)$$

式中, $E^\ominus$ 值可从附录查得; 对数项内的 $c(\text{氧化态})$ 或 $c(\text{还原态})$ 包括电极反应式两边的所有物质(包括 H^+ 等介质), 溶液用浓度表示, 气体用分压表示, 纯固体和纯液体如前所述为 1; a 和 b 为各物质的化学计量数; n 为电极反应中得失的电子数。 $c^\ominus$ 为 $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于生成物的氧化态或还原态的起始浓度或起始分压, 有时可能不特别指出, 遇到这种情况, 一般以标准状态处理。

9.4.2 浓度对电极电势的影响

由能斯特方程可以看出, 一定的电极反应, $E^\ominus$ 和 n 均为定值, E 的大小取决于氧化态



教学目的和要求

- (1) 掌握配合物的组成、结构及螯合物等概念。
- (2) 掌握配合物的命名原则，能够根据化学式命名配合物。
- (3) 掌握配合物价键理论要点，并能够解释配合物的空间构型。
- (4) 掌握配合物稳定常数的概念，能进行有关计算。
- (5) 掌握酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应对配位平衡的影响，并能进行有关计算。

配位化合物是一类由中心金属原子(离子)和配位体组成的化合物。它的发现可以追溯到 1693 年发现的铜氨配位化合物，1704 年发现的普鲁士蓝以及 1760 年发现的氯铂酸钾等配位化合物。

配位化学作为化学学科的一个重要分支是从 1793 年法国化学家塔赦特(B. M. Tassaert)无意中发现 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 开始的。塔赦特是一位分析化学家。他在从事钴的重量分析的研究过程中，偶因 NaOH 用完而用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 NaOH 加到 $\text{CoCl}_2(\text{aq})$ 中。他本想用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀 Co^{2+} ，再灼烧得到 Co_2O_3 ，恒重后测定钴的含量。但结果发现加入过量氨水后，得不到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀，因而无法称重，次日又析出了橙黄色晶体，分析其组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。随着 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的发现，1893 年，瑞士化学家维尔纳(Werner)提出了配位理论学说。



思政案例 10

20 世纪以来，由于结构化学的发展和各种物理化学方法的应用，配位化学已经成为化学中一个非常活跃的研究领域，并已渗透到有机化学、分析化学、物理化学、量子化学、生物化学等许多学科，形成了金属有机化学、生物无机化学等边缘学科，使配合物的应用更加广泛。从 20 世纪 40~50 年代的高纯物制备和稀土分离技术的发展，60 年代的金属有机化合物的合成，70 年代分子生物学的兴起，到目前的分子自组装——超分子化学，都与配位化学有着密切的关系。配位化学家可以设计出许多高选择性的配位反应来合成有特殊性能的配位化合物，应用于工业、农业、生物和医学等领域，促进各领域的发展。

配位化合物中的配离子在溶液中是可以解离的，配离子的解离平衡称为配位平衡。配位平衡由于配离子的特殊稳定性而有自己的特点，配位平衡的特征正是使配位化合物在近代科学技术中获得广泛应用的基础之一。

(3)配位数 配位数是配位化合物内界中与中心原子直接结合的配位原子的总数。注意不要把配位数与配体个数混淆。对于单齿配体,配位数等于配体总数,如在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 中, Co^{3+} 的配位数为6;对于多齿配体,配位数不等于配体总数,如在 $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ 中,每个乙二胺分子含有2个配位原子,所以 Ni^{2+} 的配位数为4。

中心原子的配位数一般为2、4、6、8,其中以4和6最常见。表10-2列出了一些常见金属离子的配位数。

表 10-2 一些常见金属离子的配位数

1 价离子	配位数	2 价离子	配位数	3 价离子	配位数
Cu^+	2, 4	Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Ag^+	2	Ca^{2+}	6	Co^{3+}	6
Au^+	2, 4	Co^{2+}	4, 6	Cr^{3+}	6
		Ni^{2+}	4, 6	Sc^{3+}	6
		Cu^{2+}	4, 6	Al^{3+}	4
		Zn^{2+}	4, 6		4, 6



布拉格父子

中心原子的配位数多少与中心原子本身及配体的性质(如半径、电荷以及它们之间的相互作用等)有关,同时也与生成配位化合物时的条件(如浓度、温度等)有关。一般中心原子电荷数多,配位数较大。中心原子半径大,周围容纳配体的有效空间大,配位数也大。从配体的角度看,当配体体积较小、电荷数较少时,有利于形成高配位数的配位化合物。

此外,如果增大配体的浓度,则可以形成高配位的配合物。例如, Fe^{3+} 和 SCN^- 形成的配合物会随着 SCN^- 浓度的不断升高,配位数从1递变到6。温度对配位数的影响一般为温度升高,配位数减小。产生这种变化的原因在于温度越高,分子的振动越剧烈,配位键的强度越弱。

(4)配离子的电荷数 配离子的电荷数是中心离子的电荷数与配体总电荷数的代数和。配位化合物内界与外界电荷数的代数和为零。例如, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中配离子电荷数为-4, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中配离子电荷数为-3。

10.1.2 配位化合物的命名

配位化合物的结构通常比较复杂,数目也很多,而且不断有新合成的配合物出现。因此,目前普遍采用系统命名法对其进行命名。这种命名的方法仍然服从一般无机化合物的命名原则。在配位原子之间先阴离子,后阳离子。若配位单元为配阳离子,阴离子为简单离子,如 X^- 、 OH^- 等,称为“某化某”;若外界酸根为复杂离子,如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等,则称为“某酸某”。若外界为阳离子,配离子为阴离子,可将整个配离子看成一个复杂的酸根离子,称为“某酸某”;若外界阳离子为 H^+ ,则称为“某酸”。和一般的无机化合物相比,配合物命名的复杂之处主要在于它的内界部分,内界的命名顺序为:配体数→配体名称→“合”→中心原子(离子)名称→中心原子(离子)氧化数。配体个数用中文数字一、二、三……表示;中心原子氧化数用罗马数字表示,并放置在小括弧内。没有外界的配合物,中

图书在版编目 (CIP) 数据

普通化学 / 郑先福, 孟磊主编. —3 版. —北京:
中国农业出版社, 2024. 2

普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材 全国
高等农业院校优秀教材

ISBN 978-7-109-31820-5

I. ①普… II. ①郑… ②孟… III. ①普通化学—高
等学校—教材 IV. ①O6

中国国家版本馆 CIP 数据核字 (2024) 第 053827 号

中国农业出版社出版

地址: 北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编: 100125

责任编辑: 曾丹霞

版式设计: 王 晨 责任校对: 吴丽婷

印刷: 中农印务有限公司

版次: 2014 年 8 月第 1 版 2024 年 2 月第 3 版

印次: 2024 年 2 月第 3 版北京第 1 次印刷

发行: 新华书店北京发行所

开本: 787mm×1092mm 1/16

印张: 17

字数: 425 千字

定价: 42.00 元

版权所有·侵权必究

凡购买本社图书, 如有印装质量问题, 我社负责调换。

服务电话: 010-59195115 010-59194918