

目 录

引 言	(1)
-----	-------

第一编 化学变化过程	(6)
------------	-------

第一章 化学反应是怎样进行的	(6)
----------------	-------

一、怎样研究化学反应的机理	(6)
---------------	-------

二、多步反应与反应中间体	(8)
--------------	-------

三、化学反应速度与浓度	(9)
-------------	-------

四、化学反应的历程与反应中间体	(12)
-----------------	--------

五、化学反应历程与同位素	(16)
--------------	--------

六、温度对反应速度的影响	(20)
--------------	--------

七、活化状态	(21)
--------	--------

八、催化剂的作用	(24)
----------	--------

习 题	(27)
-----	--------

第二章 化学平衡是由什么因素决定的	(28)
-------------------	--------

一、反应的可逆性与平衡状态	(29)
---------------	--------

二、可逆反应与不可逆反应	(30)
--------------	--------

三、平衡定律	(31)
--------	--------

四、平衡常数的确定及根据平衡式进行的计算	(35)
----------------------	--------

五、溶度积.....	(37)
六、影响平衡的各种因素.....	(39)
1.浓度的影响 2.压力的影响 3.由温度变化引起的平衡移动 4.平衡移动的一般规律	
七、平衡是由什么因素决定的.....	(42)
习 题.....	(45)

第二编 物质结构的探讨(47)

第三章 分子是怎样构成的(47)

一、分子与原子.....	(47)
二、原子内电子的状态.....	(49)
1.原子光谱 2.原子内的电子轨道 3.原子内的电子轨道与周期律	
三、氢分子是怎样构成的.....	(57)
1.二个氢原子接近时, 价电子轨道发生怎样的变化 2.二个氢原子接近时所引起的能量变化	
四、共价键的模型和性质.....	(58)
1.共价键的弹簧模型 2.键长 3.离解能	
五、键的极性.....	(62)
1.极性分子与非极性分子 2.电负性	
习 题.....	(66)

第四章 怎样确定分子的结构(66)

一、化学反应性与结构式——乙醇和甲醚.....	(67)
-------------------------	--------

异构

1. 乙醇和甲醚反应性的差别与结构式 2. 结构

二、碳化合物的立体结构……………(70)

1. 甲烷的结构 2. 具有 4 个不同的原子或原子团的甲烷衍生物的结构 3. 乙烯的结构——不饱和化合物的立体化学

三、化学物理方法确定分子结构……………(77)

1. 从化学方法确定结构到化学物理方法确定结构 2. 用化学物理方法确定分子结构

习 题……………(80)

第五章 物质的结构与化学键……………(82)

一、价电子轨道与分子结构……………(83)

1. 氧的价电子轨道与键角 2. 氮原子的价电子轨道与键角 3. 碳原子的键角与价电子轨道

二、苯的结构与化学键……………(89)

1. 苯的结构与结构式 2. 苯的价电子与结合状态 3. 苯的结合状态的特点及其性质

三、石墨的结构与性质……………(94)

四、金属的结构与金属键……………(96)

五、第 4 族元素的结构与性质……………(100)

1. 由绝缘体到金属 2. 白锡与灰锡

习 题……………(103)

第三编 物质的结构与性质(104)

第六章 水的结构和性质(104)

一、地球上的水.....(104)

二、水的特性.....(106)

1.热学性质 2.力学性质

三、水及冰的结构.....(110)

四、离子晶体的溶解.....(112)

第七章 络盐的结构和性质(114)

一、络盐的概念.....(114)

二、络离子的立体结构.....(117)

三、过渡元素和配位键.....(120)

四、结晶水和络离子.....(123)

五、水合与水解.....(125)

第八章 碳化合物的结构和反应(128)

一、有机化合物与无机化合物.....(128)

二、碳化合物的结构、性质和合成.....(129)

三、烃.....(131)

1.烷烃 2.烯烃、炔烃 3.芳香烃

四、按碳化合物的官能团分类.....(134)

五、烃的卤素取代物.....(136)

六、含氧的碳化合物.....(137)

1. 醇和醚	2. 酚类	3. 醛和酮	4. 羧酸和酯
七、含氮的碳化合物.....(145)			
1. 胺	2. 氨基酸	3. 硝基化合物	
八、碳化合物的反应.....(150)			
1. 游离基反应	2. 分子反应	3. 离子反应	
九、芳香族化合物的核取代反应.....(152)			
习 题.....(155)			

第九章 高分子物质的结构和性质.....(157)

一、高分子是什么样的化合物.....	(157)
二、合成高分子及其用途.....	(159)
三、生物高分子.....	(164)
1. 淀粉和纤维素 2. 蛋白质 3. 核酸	
四、无机高分子.....	(170)
1. 硅酸和硅酸盐	
五、天然橡胶与合成橡胶.....	(171)
1. 天然橡胶 2. 硫化 3. 合成橡胶	
六、离子交换树脂.....	(174)
习 题.....	(176)
实 验.....	(178)
试 剂 主要物质的鉴别方法.....	(201)
化学史年表.....	(214)

引 言

我们在上册已经说明：物质是原子、分子或离子的集合体，各种不同的物质各具有特定的结构；而且还学过形成这些化学结构的机理（化学键）以及化学变化的特征等方面的基本知识。下册将进一步深入考察这些问题，揭示化学键的本质，并尽可能系统地学习我们周围物质的结构与性质。

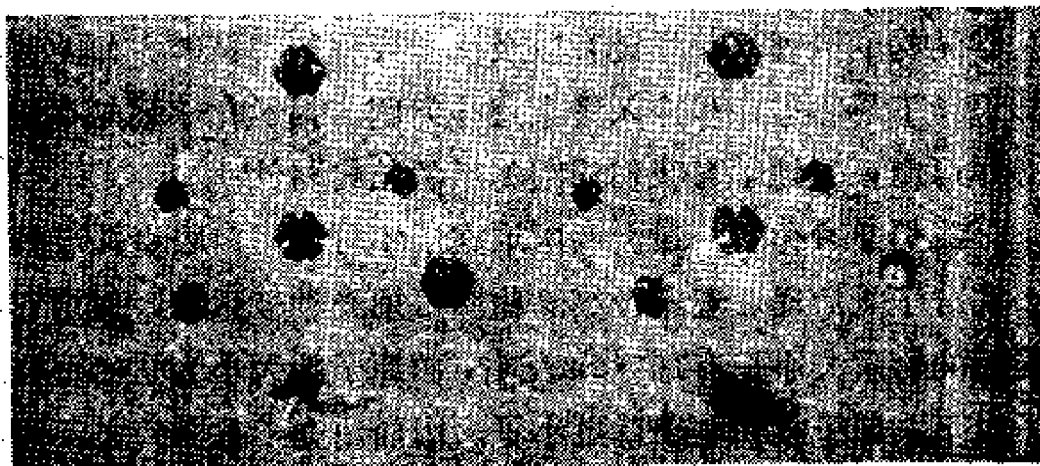
我们学习化学，最大的困难在于不可能用肉眼直接看到原子和分子的活动。观察微细的物质可用光学显微镜，但用它能看到的物质大小只有 10^{-5} cm左右，而原子的大小为它的百分之一以下，原子核和电子就更小了。因而用光学显微镜是不可能看到原子、分子、原子核、电子的。但是，物理学家和化学家们发明了利用各种原理来详细了解原子和分子结构的方法。例如：X射线这种波长与原子大小差不多的电磁波的衍射现象，物质吸收紫外线与可见光线，或红外线与微波的现象等，均被广泛用来研究原子与分子。

可见，拥有大量可靠的研究物质结构的手段，已是现代化学的一大特征；而能够分离、检验极微量的物质并进行定量分析则可说是现代化学的另一特征。众所周知，能够分析极微量的汞、镉、二氧化硫等，对于防止污染起了很大的作用，先进的化学分析法已作为研究化学反应和确定化学结构的手段，或作为化学工业的工艺管理技术而应用于各个部门。

下面首先举例说明金属络离子的几何异构体，以见用上述方法剖明了其结构的物质之一斑；然后说明离子交换树脂色层分离法（这是种重要的分离分析法），最后介绍聚乙烯分子骨架与固体的偏光显微镜照片。

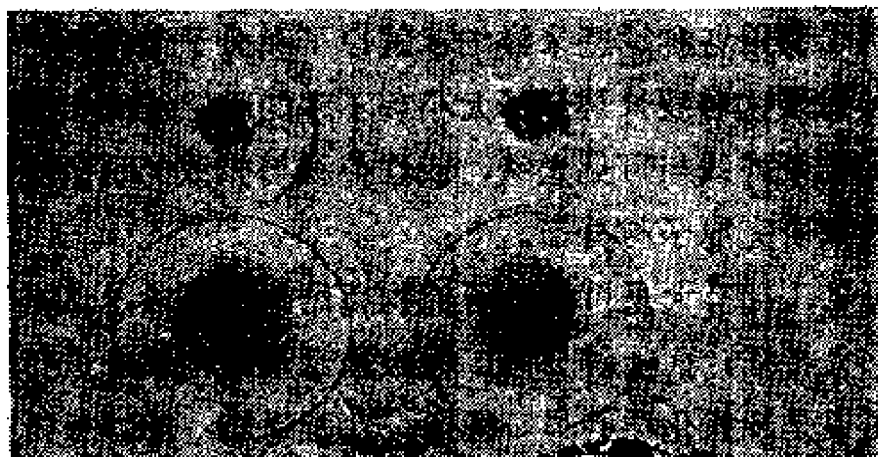
（络离子的立体异构体）

绿色—Co、黄色—Cl、红色—N、白色—H



顺式

反式

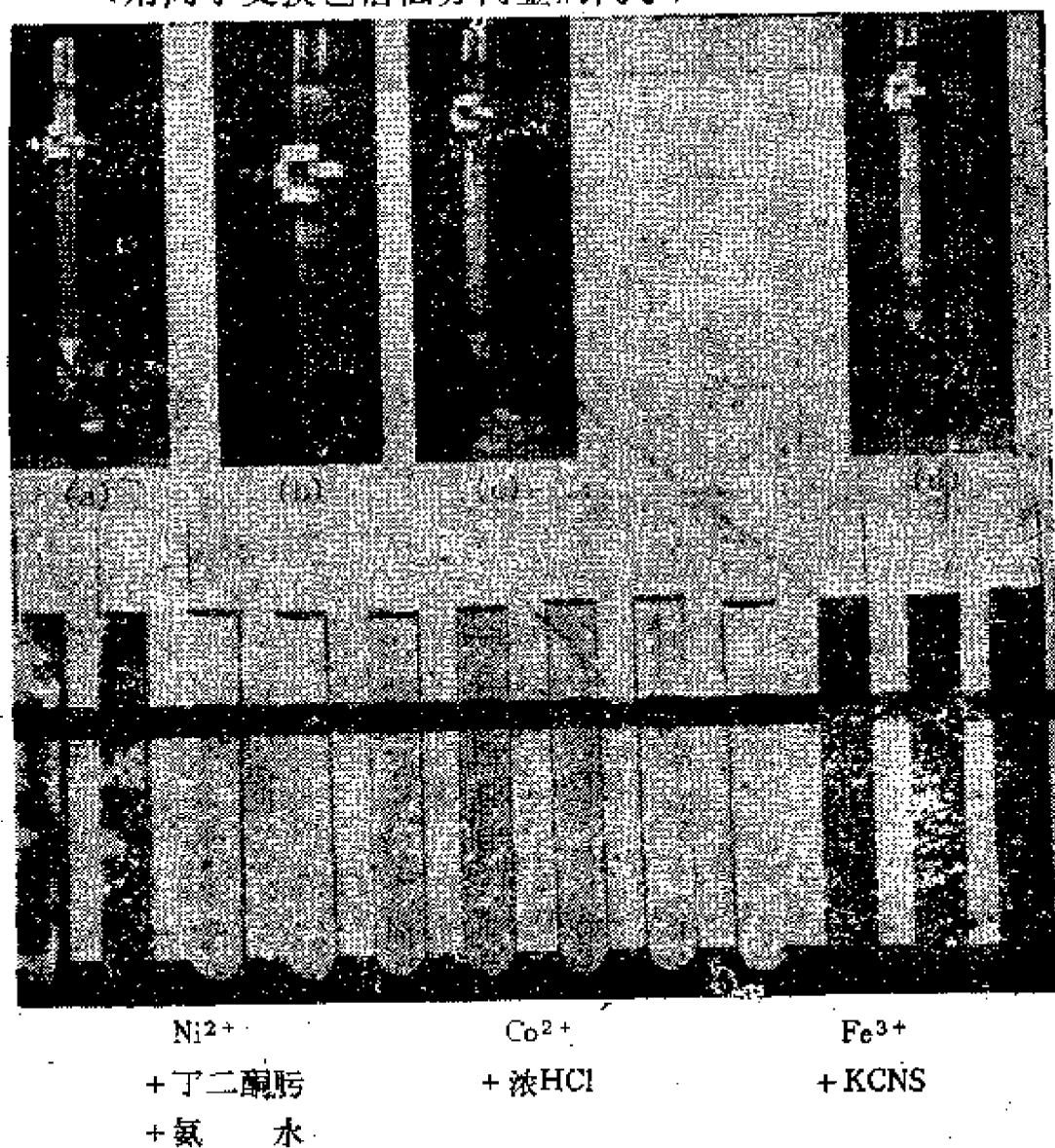


构成分子与离子的原子和原子团的种类及数目完全相同，但却有二种以上不同的立体结构，这些不同的立体结构称为立体异构体（有关立体异构体参照第73页）。

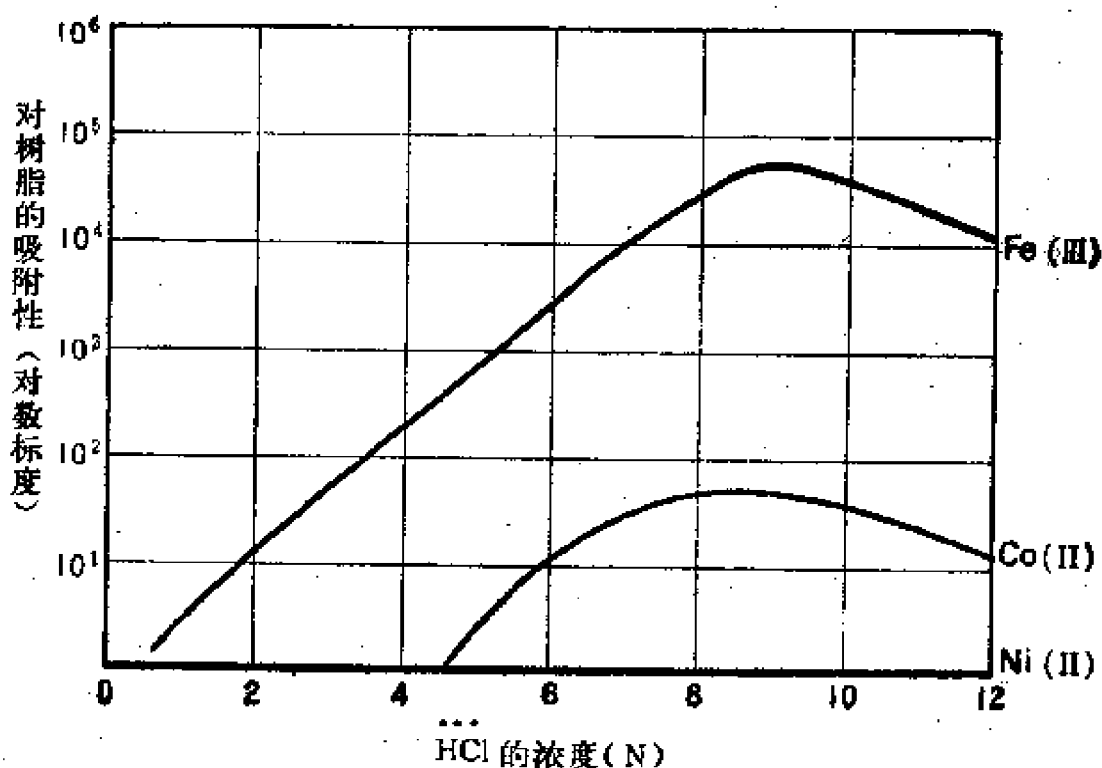
上图表示3价钴的络离子 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 的立体异构体，2个Cl原子占据八面体的相邻顶点的叫顺式，位于较远顶点的叫反式（有关顺反异构体参照第75页）。

一般说，顺、反异构体之间在颜色、溶解度、熔点等方面有明显的差别。

(用离子交换色谱法分离金属离子)



将少量的含有 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 三种离子的9N盐酸，加入预先用约9N盐酸润湿过的阴离子交换树脂柱。慢慢地不断地加入9N盐酸时， Ni^{2+} 完全通过交换柱，而 Fe^{3+} 与 Co^{2+} 在上端被吸附〔照片(a)〕。然后，加入4N盐酸，如照片(b)，钴的深绿色的吸附带缓缓下降，不久以后从下端流出〔照片(c)〕。最后加入低于1N的盐酸，黄褐色的铁的吸附带下降，并流出〔照片(d)〕。

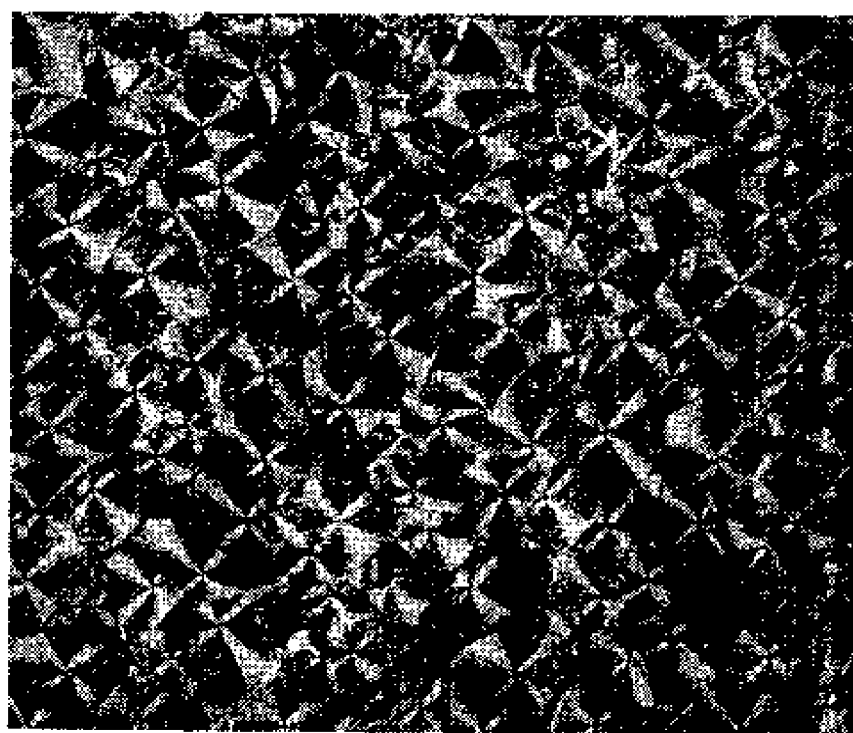


在HCl溶液中 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附等温曲线

Fe 、 Co 、 Ni 三种金属元素性质很相似，但用阴离子交换树脂柱能够很简单地将 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 三种离子分离，这是因为这三种离子在盐酸溶液中形成络离子的倾向明显不同。即， Fe^{3+} 易生成 FeCl_4^- ， Co^{2+} 易生成 CoCl_3^- ， CoCl_4^{2-} ，而 Ni^{2+} 几乎不生成氯的络离子。在各种浓度的盐酸溶液中， Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 三种离子对阴离子交换树脂的吸附性如图所示。

利用混合物中各成分对于某物质(吸附剂)吸附性的差异(如上例)，使各成分逐渐移动，以进行分离的方法称为色谱法。色谱法的吸附剂也可用氧化铝、硅胶、滤纸等。色谱法可以分离溶液，分离气体混合物的气相色谱法，近年来也有了显著的进步。

(聚乙烯的分子结构与用偏光显微镜看到的固体聚乙烯的花纹)



在固体聚乙烯中，分子的链平行排列组成的微细结晶的部分与非结晶的无定形部分混杂在一起，由于各部分的光学性质不同，因此用偏光显微镜观察固体聚乙烯的薄片，便可看到如图所示的彩色花纹。

第一编 化学变化过程

第一章 化学反应是怎样进行的

构成我们居住的地球、太阳系以至整个宇宙的物质包括生物体在内，都随着时间的推移而不断变化。这些物质变化有各种各样的形式。宇宙的演变以及地球上生物的进化，都是经历了漫长岁月的。

我们从微观的角度，把这些变化都看作是构成物质的粒子的变化。这种变化现象通常就称为反应，它包括原子核反应和化学反应。

化学反应比原子核反应缓慢得多，放热和吸热也小，它是地球上地质变化和生物新陈代谢与遗传的基础。此外，现代社会还利用化学反应广泛进行了生活必需品的人工合成。因此，弄清楚这些化学反应的机理，研究进行新的化学反应的可能性，以及了解物质的结构，是化学中一个非常重要的研究领域。

一、怎样研究化学反应的机理

用什么样的方法来研究化学反应的机理呢？先来看一看我们最熟悉的化学反应吧。我们的生命活动可以说是建立在无数复杂的化学反应基础上的。例如摄食、维持体温、进行运动以

及各种各样的精神活动，都可以看作是通过化学反应进行的。

但是这些反应非常复杂，不宜一开始就用它们来研究化学反应机理。因此，化学家们首先以尽可能简单的化学反应来研究反应机理，并且尽可能在恒定的条件下来着手研究化学反应是怎样进行的。

首先，怎么能知道某物质发生了化学反应呢？我们往往是根据沉淀的生成与消失；气体的发生与吸收；颜色的变化；吸热与放热等来确定是否发生了化学反应的。但是，有时虽有沉淀产生，却不是化学反应。例如，蔗糖水溶液冷却后，沉淀出了蔗糖的晶体，就不是化学反应的结果。并且在不少情况下，即使发生了化学变化，用肉眼也不能看到。我们要知道发生化学反应后某物质是否变成了另一物质，一般用化学分析的方法来测定。近年来，各种各样的化学分析方法有了显著的进步，已能迅速测定出极微量的物质或者分离出未知物质，从而推测出它的结构。可见，化学分析技术对于化学反应的研究有着非常大的作用。

通过化学分析了解到反应后生成了什么物质并确定了反应物和生成物量的比，就能写出化学反应式。

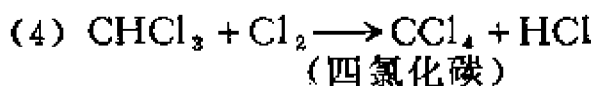
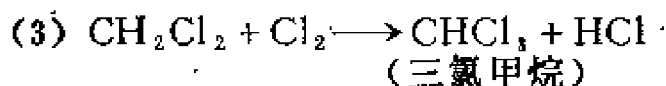
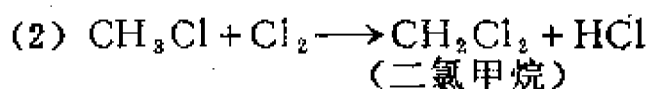
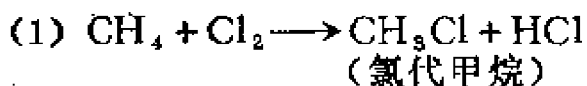
化学反应式，表示了参与反应的物质和生成物之间的最基本关系。可以说，相当于表示了旅行的出发地和目的地。

练习1 《化学》上册学过，化学反应有很多类型，试从不同的角度将其分类（例如从放热与吸热）。

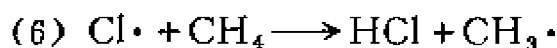
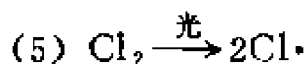
二、多步反应与反应中间体

下面讨论怎样从出发地到达目的地？即讨论旅行的途径与所需时间。这是一个很重要的问题。象在旅途中要住宿和换车一样，从反应物转变为生成物，往往也要经历几个阶段。在反应中间生成的物质（反应中间体），一般是生成后又立即在反应中消失的物质，故一般来说，它是反应性强的物质。

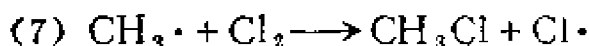
例如，氯和甲烷反应，是逐步地进行反应的。最后生成四氯化碳：



式中氯代甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷就是反应中间体。虽然这些物质中的任何一种都是能单独存在的稳定物质，但是，若再仔细研究一下这些反应，就可以知道(1)~(4)的各个反应又由几步组成，以反应(1)为例，它是由下面几步反应组成的*。



*这些单个单个的反应，有时叫基本反应。



反应(5)是氯分子吸收光成为氯原子的反应。氯原子与甲烷反应生成氯化氢和 $\text{CH}_3\cdot$ 。这个 $\text{CH}_3\cdot$ 有一个未配对的电子。这种物质通常叫做游离基*。游离基与氯原子一样,是反应性很强的物质,一般很难单独分离出这种纯粹的物质。

反应经由多步进行时,了解生成了怎样的中间体是很重要的。关于推测它的方法,将在后面叙述。这里,首先介绍一下研究化学反应所必需的基础知识。

练习2 用电子式表示反应(6)

练习3 反应(2)可以分成哪几步?试参考反应(5)、(6)、(7)加以推测。

三、化学反应速度与浓度

化学反应速度以单位时间内、单位体积中发生反应的物质的分子数来计量。因为单位体积中的分子数就是浓度,所以反应速度就是单位时间内反应物质浓度的变化率**。实际上,反应速度是通过测定反应物的浓度怎样随反应时间而变化来求得的。设反应物A在时间为 t_1 时浓度为 $(A)_1$;时间为 t_2 时浓度为 $(A)_2$,并设 t_1 与 t_2 之间的时间间隔不长,则 t_1 与 t_2 之间的平均反应速度 $\overline{v}$ 可定义为

*含有奇数个电子的原子具有与游离基相似的化学性质。因此往往看成是游离基,但不一定标上游离基的符号“ $\cdot$ ”。

**参看《化学》上册“化学反应速度”一节。

$$\bar{v} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots (1)$$

图 1—1 表示了在 N_2O_5 的分解反应中, N_2O_5 的浓度怎样随时间而变化的情况。在图 1—1 中, 在表的第 3 栏列出了两个时间之间的平均速度 $\bar{v}$ 。可以看出 $\bar{v}$ 随反应时间的增加而降低。设 t_1 和 t_2 之间的 A 的平均浓度为 $[\bar{A}] = \frac{[A]_1 + [A]_2}{2}$, 若平均速度用平均浓度 $[\bar{A}]$ 除, 则几乎为一定值。即在这个反应中, 反应速度与反应物的浓度成正比。

$$\bar{v} = k[\bar{A}]^{**} \dots\dots\dots (2)$$

下面以二种不同的分子反应为例, 来研究由氢和碘生成碘化氢的反应中, 反应速度与氢和碘的浓度的关系。在反应的初期, 生成 HI 的反应速度与氢和碘的浓度的 1 次方成正比***。即设生成碘化氢的速度为 $\bar{v}_{HI}$, 则

$$\bar{v}_{HI} = k[\bar{H}_2][\bar{I}_2] \dots\dots\dots (3)$$

反之, 由碘化氢生成氢与碘的反应中, 在反应初期有 (4) 式所示的关系。

$$\bar{v}_{H_2, I_2} = k'[\bar{HI}]^2 \dots\dots\dots (4)$$

在《化学》上册中已经学过, A 分子与 B 分子碰撞发生化学反应时, 反应速度同 A 分子与 B 分子的碰撞次数成正比, 而碰

*若反应物的浓度随时间的延长而降低, 则 $[A]_2 < [A]_1$, 而 $\bar{v}$ 要求为正值, 因此加一负号。

**这个比例常数叫做反应速度常数。

***随着反应的进行, 逆反应 $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 也随之增大, 因此 (3) 式的关系不成立。

(a) 在45℃, N_2O_5 发生分解反应时的 N_2O_5 浓度的变化

时 间 t	浓度(A)	平均速度 $\bar{v}$	平均浓度 $(\bar{A})$	$\bar{v}/(\bar{A})$
s	mol/l	$10^{-3}\text{mol/l}\cdot\text{s}$	mol/l	$10^{-4}/\text{s}$
0	5.33			
82	5.04	3.54	5.185	6.83
162	4.78	3.25	4.91	6.62
409	4.06	2.91	4.42	6.58
604	3.48	2.97	3.77	7.88
1129	2.37	2.11	2.925	7.21
1721	1.57	1.35	1.97	6.85
1929	1.36	1.01	1.465	6.89
3399	0.53	0.56	0.945	5.93

(b) 在45℃, N_2O_5 分解反应的速度。

各个时间的反应速度等于浓度曲线的斜率, 反应速度随反应时间的增长而变慢。

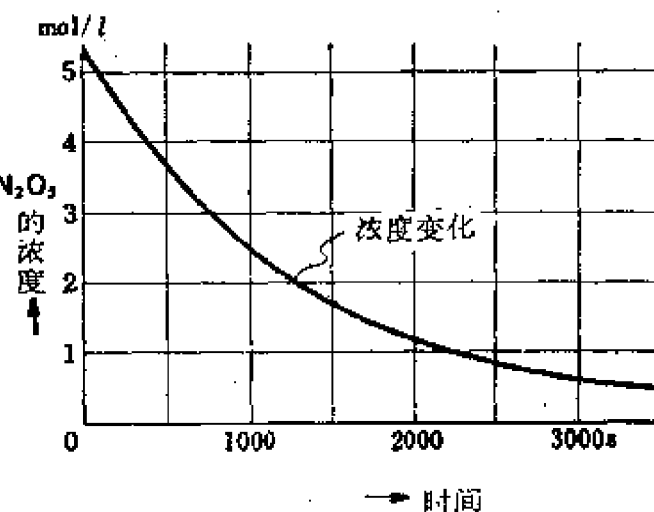


图1—1 N_2O_5 的分解反应速度

撞次数又同 A 分子与 B 分子的浓度的乘积成正比。上面提到的氢和碘的反应以及碘化氢的反应, 都可以说是由碰撞所引起的反应。

这种反应速度与反应物浓度的乘积成正比的例子 虽然 不

少，但反应分几步发生时，总的反应速度不一定是那样。例如由氢和溴生成溴化氢的反应速度与氢的浓度成正比，但不与溴的浓度的1次方成正比，它有更复杂的关系。这是由于如后面所述的那样，在分步反应中，总反应速度不一定与开始参与反应物质的浓度成正比。

练习4 从图1—1求浓度降低一半所需的时间。

练习5 在 H_2 和 Br_2 生成 HBr 的反应中，设 H_2 的浓度每秒降低 0.001mol/l ，求生成 HBr 的速度。

练习6 H_2 和 I_2 生成 HI 的反应中，氢分子浓度减少速度在 360°C 时为 $1.3 \times 10^{-3}\text{mol/l}\cdot\text{s}$ ，试问每秒在 1l 中有多少个 H_2 进行了反应？

【实验1】 在过氧化氢水溶液中加入硫酸铁铵，由过氧化氢分解生成氧的速度求出反应速度常数。（参照第179页）

四、化学反应的历程与反应中间体

如上所述，当化学反应分几步进行时，为了了解反应的历程，就必须弄清楚每一步反应的情况。所谓弄清楚反应历程就是要了解哪些物质参与了反应并生成了哪些反应中间体。反应中间体有原子、游离基、离子、反应性强的分子等。虽然这些反应中间体往往很难直接单独提取出来，但是，用各种新的分析方法可以检定并且可以研究它们的结构。不过这里不能说明这些方法的原理，下面举一个间接推测反应中间体的例子。

如前所述，由氢和溴生成溴化氢的反应速度与氢的浓度成正比，而与溴的浓度有着较为复杂的关系。它表示了这个反应