

高等学校教学参考书

# 大学普通化学

上册

傅鹰编

人民教育出版社

06  
25/1

高等学校教学参考书

# 大学普通化学

上册

傅鹰编

人民教育出版社

高等学校教学参考书  
**大学普通化学**

上册

傅鹰编

\*

人民教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 17.5 字数 396,000

1979年8月第1版 1980年8月第1次印刷

印数 00,001—22,500

书号 13012·0386 定价 1.30 元

# 序 言

傅鹰教授于1956—1958年间在北京大学化学系讲授普通化学课程时，编写了这本《大学普通化学》讲义，共约九十万字，计四十章，分上、下两册。上册主要内容包括：原子量和化学变化中的质量关系、能量与化学变化、物质的形态、反应速度、化学平衡、氧化还原、电化学、周期律和物质结构等十六章。下册主要内容是按周期表顺序先介绍非金属，尔后讨论金属共二十四章。全书内容丰富，文字流畅，深入浅出，富有启发性。这本讲义自1956年以来一直作为我系一年级普通化学课程的教材或主要参考书。也曾与许多兄弟院校交流，得到校内外普遍好评。1962年以来傅鹰教授就打算修改出版这本书，以满足各方面的需要。但由于种种原因，一直未能如愿。近年来，校内外不少同志要求借阅这本讲义，我们也觉得这本讲义确有特色，至今仍有参考价值。但傅鹰教授已重病住院多年，不能亲自表达修改意见。因此，我们委托当年协助傅鹰先生讲授《普通化学》的华彤文、严宣申、杨骏英三位同志对此讲义加以必要的整理，正式出版，以满足读者的需要，实现傅鹰教授的多年宿愿。

傅鹰教授于四十年代起，就先后在山东大学、重庆大学、厦门大学等校讲授普通化学并编写讲义。1956年起他在积累了多年教学经验的基础上，精心编写了这本讲义，当时他边讲、边写、边改，曾经花了不少心血，这本书是他数十年教学工作的结晶。

这本书的一个显著特点是理论概念阐述得深入、细致，并注重从科学历史的发展来介绍基本概念和基本定律。如在原子量、周期律、原子结构、溶液理论等方面都介绍了这些科学概念的产生和演变过程。

其次，他十分强调实验在科学发展中的重要性，提出“化学是实验的科学，只有实验才是最高法庭。”如在讲到分子结构时，明确指出，无论是简单的还是复杂的化合物，只有实验才能最后决定其结构。书中经常用大量实验数据来严格论证某些定律的精确程度和应用范围。使学生能较深入地理解科学概念的建立必须基于可靠的实验基础之上。

另外，本书还注意提出一些当前尚未解决的问题及现今理论的不够完善之处。如一些反应的机理，或一些化学结构式的理论推断等。提出一些引起思考的问题，以鼓励青年读者探求科学真理。

本书的这些特点有利于培养学生的思维方法，严谨的科学态度和求实的科学精神。因此，它虽然是五十年代写成，但至今仍不失为一本有价值的大学普通化学参考书。当然，由于二十年来科学的迅速发展，本书的有些内容需要作必要的修改和补充。现在我们只在保持原稿内容的基础上作了一些整理和修改。即对书中某些内容加必要的注解（作者原稿的注释用①，整理者现加的

注释用[注],以示区别),如原子量的标准、惰性气体化合物等;对有些表格数据按七十年代公布的数据加以修改,如活度系数、电极电势等;统一某些专用名词;并对版面、插图作了一些调整。

本书的整理工作得到化学系许多的同志的关心和支持。插图由胡学复同志绘制。

本书写成较早,整理又比较仓促,难免有不足之处,望读者多加批评指正。

北京大学化学系

一九七九年六月

# 上册目录

## 第一章 绪 论

1.1 化学的范围	1	1.3 性质	2
1.2 物质的形态	1	1.4 物质的种类	3

## 第二章 质量的关系

2.1 物质不灭定律及 Einstein 公式	4	2.10 Cannizzaro 的贡献	13
2.2 定比定律和倍比定律	6	2.11 原子量约值的测定	15
2.3 如何测定质量的比例	7	2.12 精确原子量的测定	16
2.4 Dalton 的原子理论	8	2.13 分子式	19
2.5 化学反应的种类	9	2.14 化学方程式	19
2.6 原子量	10	2.15 化学方程式的应用	21
2.7 气体的化合体积定律	11	2.16 总结	22
2.8 Avogadro 的假说	11	习题	23
2.9 化合量	13		

## 第三章 能与化学变化

3.1 热及其测定	24	3.6 热力学第一定律	28
3.2 能的意义及分类	25	3.7 热力学第二定律	29
3.3 能与化学的关系	26	3.8 总结	30
3.4 能之互变	27	习题	31
3.5 功	27		

## 第四章 物质的形态(一)气体

4.1 气体的体积与其压力的关系——Boyle 定律	32	4.9 气体的摩尔比热	44
4.2 温度的测定及标度	34	4.10 分压定律	46
4.3 温度的影响	35	4.11 热能与他种能的分别	47
4.4 理想气体公式	35	4.12 真实气体的 van der Waals 公式	48
4.5 气体分子量的测定	37	4.13 精确分子量的测定	50
4.6 气体反应与体积的关系	39	4.14 分解现象	51
4.7 气体的分子运动理论	40	4.15 总结	52
4.8 分子运动理论的应用	42	习题	52

## 第五章 物质的形态(二)液体和固体

5.1 气体的液化 临界现象	54	5.7 流体与晶体之别	61
5.2 液体的一般性质	55	5.8 晶体的形状	62
5.3 液体之蒸发	55	5.9 晶体的对称性	65
5.4 蒸气压力	57	5.10 晶格	66
5.5 缔合现象	59	5.11 晶体的内部结构	67
5.6 液体晶体之互变	59	5.12 研究晶体结构的一些结果	74

5.13 总结	75	习题	76
---------	----	----	----

### 第六章 分子结构

6.1 原子价	78	6.8 双键及叁键	91
6.2 化合物的分子式	79	6.9 惰性结构式的例外	92
6.3 原子结构大意	80	6.10 电价与共价	94
6.4 分子之构成(一)电价化合物	85	6.11 极性物与非极性物之比较	96
6.5 原子半径及原子序数对稳定性的影响	86	6.12 总结	97
6.6 分子之构成(二)共价化合物	88	习题	97
6.7 络合物或配位化合物	90		

### 第七章 溶液

7.1 一些名词	98	7.5 溶质可以挥发的溶液	112
7.2 表示浓度的方式	98	7.6 容量分析	115
7.3 一些现象	100	7.7 总结	116
7.4 稀溶液的性质	105	习题	116

### 第八章 电解质的溶液

8.1 酸、碱、盐	118	8.8 强电解质与弱电解质	127
8.2 电解质水溶液的依数性	118	8.9 有效浓度或活度	127
8.3 电解质溶液的一种特性——电导	119	8.10 离子相互作用理论	130
8.4 电解定律	121	8.11 Bronsted 的酸碱理论	133
8.5 电导与当量电导	123	8.12 总结	136
8.6 Arrhenius 的电离理论	124	习题	136
8.7 电离理论的一些应用	125		

### 第九章 热化学

9.1 吸热反应与放热反应	138	9.5 恒压反应热与恒容反应热	143
9.2 反应热的测定	139	9.6 反应热与温度的关系	144
9.3 热化学方程式的意义	139	9.7 总结	146
9.4 Hess (Hess) 定律	140	习题	146

### 第十章 反应速度

10.1 反应速度的意义	148	10.6 Arrhenius 公式和活化能	155
10.2 质量作用定律	149	10.7 反应之发生	156
10.3 反应的种类	151	10.8 催化现象	157
10.4 反应速度计算实例	152	10.9 应用	161
10.5 影响反应速度的一些因子	153	习题	162

### 第十一章 化学平衡

11.1 化学反应的可逆性	164	11.7 温度及压力对于平衡的影响	171
11.2 化学平衡	165	11.8 同时平衡	174
11.3 平衡的条件	165	11.9 多相平衡	175
11.4 Le Chatelier-Braun 原则	166	11.10 总结	176
11.5 质量作用定律 平衡常数	167	习题	177
11.6 简单计算	170		

## 第十二章 电解质溶液的平衡

12.1	水之电离	178	12.7	如何改变浓度	186
12.2	酸和碱	178	12.8	络离子	188
12.3	弱电解质的电离度	179	12.9	沉淀与溶解	192
12.4	电解质的混合溶液	181	12.10	两性物	195
12.5	缓冲溶液	183	12.11	化学反应的系统化	196
12.6	水解	185		习题	197

## 第十三章 氧化与还原

13.1	氧化与还原反应	198	13.4	实验条件与反应之关系	203
13.2	氧化数	199	13.5	氧化剂表	205
13.3	氧化还原方程式的配平	201		习题	221

## 第十四章 电化学

14.1	一些名词	208	14.7	氧化还原电势	216
14.2	电流之产生	209	14.8	浓度对于电势的影响	216
14.3	电动势的测定	210	14.9	标准电动势与平衡常数	218
14.4	电池的符号	212	14.10	分解电势	219
14.5	电势的符号及一些计算实例	213		习题	221
14.6	电势与自由能的关系	215			

## 第十五章 周期律

15.1	早期的研究	223	15.6	性质间的关系	230
15.2	周期律	224	15.7	直的关系	233
15.3	周期律的早期成就	224	15.8	横的关系	235
15.4	现代的周期表	227	15.9	周期性之应用	236
15.5	周期表与电子结构	230		习题	239

## 第十六章 原子结构

16.1	简史	241	16.9	电子的排布及周期表	256
16.2	Avogadro 常数之测定	242	16.10	物质的波动性	260
16.3	关于电子	245	16.11	波函数的意义	262
16.4	核型原子	247	16.12	双原子分子的势能曲线	263
16.5	原子序数	249	16.13	Heitler-London 的理论	264
16.6	同位素	249	16.14	共振论	265
16.7	原子光谱常识	251	16.15	杂化	268
16.8	Bohr 的氢原子理论	252	16.16	总结	270



# 第一章 绪 论

## 1.1 化学的范围

一家大百货商店的窗子里陈列着一件很漂亮的旗袍，过往的人们全要看它一看。同是一件旗袍，但是对于观众所引起的感想却不一样。一个经济学家会想到这件衣服的价钱和利润；历史学家会联想到服装变迁的沿革。一个化学家所注意的却是这件衣服的材料——丝、棉、人造丝，所用的是那一种染料，会不会脱色等等。从这个例子就可以看出化学家有一点与众不同，他所注意的全是一些与物质有关系的问题。化学是一种研究物质的科学。

物质科学可以从许多方面来讨论。设有一块玻璃。一个物理学家所注意的是此物对于紫外线是否透明，其介电常数有多大，能经得起多大的拉力等等。一个化学家却注意这块玻璃中有多少铅、硅、钠、钙，这些东西是怎样联起来的，改变其成分对于玻璃的性质，如耐酸、耐热、透明等等有何影响。物理学家和化学家虽然全研究物质，但是化学家特别注意物质的组成与其性质的关系。严格说来，物理学和化学是分不开的。有许多从前认为是纯粹化学的问题，如分子的结构，化学反应的速度等等现时正引起物理学家的注意；也有许多物理的问题，如溶液的电导、光与物质的关系等等现正为化学家所研究。我们将物质科学分为物理、化学、地质、气象等等只是为研究上的便利而已。

除了物质的组成之外还有一类的问题也是化学家所注意的。有一种人造丝其中有碳、氢、氧、氮，但是将这些东西放在一起却得不到人造丝。化学家要知道在何种情形下这些东西才会变成人造丝。换言之，化学家要知道在何种情形下某种变化才会发生。这类与物质的组成有关的变化叫做化学反应。

有时化学家所注意的是另一类的问题。例如买了一吨煤，我们所注意的不但是燃烧之后产生什么东西，而更关心的是这一吨煤能生多少热。又如一个蓄电池放电之时我们所注意的不但是电极和电池中的硫酸发生了什么作用，而更注意电池的电势和电流。热和电能全是能。因此我们可以说，有时化学家所注意的是一种变化发生时能够产生或消耗多少能。

总结起来，化学讨论：

- (1) 物质的组成与其性质的关系；
- (2) 如何能够使一种化学反应发生；
- (3) 一种反应发生时能够供给或需要多少能。

## 1.2 物质的形态

将一杯水冷至  $0^{\circ}\text{C}$ ，即成冰；热至  $100^{\circ}\text{C}$ ，即成水蒸气。不但水是如此，许多其他物体也全可

以成气体(gas, газ), 液体(liquid; жидкость), 固体(solid; твёрдое тело)。一般地说, 一物若无一定的形状, 而且其体积永远和盛它的器皿一样大这种形态即谓之气态; 若其形态不是一定的, 而体积是一定的, 即是液态; 若形态和体积全是一定的, 即是固态。此种说法在绝大多数情形下皆可应用, 但并非没有例外。例如一根玻璃棒当然有一定的形状和体积, 但是若将其横着在一端夹住, 不久之后就弯了; 又如冰川当然也有一定的形状和体积, 但是它会流动。遇见此种情形时, 一定要确定它们是何形态是没有多大意义的, 因为解决了这个问题并无用处。因此, 在某些问题中, 我们不管它们是何形态, 而将其叫作流体。

以上的例子不但说明我们以为是很清楚的概念, 有时却不那么清楚, 更重要的是指示物体的形态与条件有关。水在高温是气体, 在常温是液体, 在低温是固体。冰是道地的固体, 但在大压力下却成了流体, 其性质与液体有些相似之处。其他东西一般也全是如此。温度和压力皆是条件。通常所谓之气、液、固体皆是指在普通温度及压力下说的。

虽然一般的物体皆可以有此三种形态, 但也有不少的东西却不如此齐全。例如大理石就没有气态的,  $C_2H_4$  就没有固态的。这是因为还没有气化时, 大理石就已经分解了; 还没有凝固时,  $C_2H_4$  就已经聚合成它种分子了。

### 1.3 性 质

化学家的一个最重要任务是辨别物质, 但靠物质的形态不能解决这个问题。要想认识物质必须知道它的性质(property; свойство)。

有些性质如大小、轻重、长短等等是一切物质所公有的。此种性质叫做属性, 不能作辨别物质之用, 想辨别物质须知道各种物质的特性, 本书所说的性质皆是指特性而言。

所谓特性者是一种物质所独有的性质。特性可分为两类: 物理性质及化学性质。前者是物质自己所表现的性质, 后者多半是遇见他种物质时所表现的性质。测定物理性质之后原来的物质仍然存在; 测定化学性质之后, 物质就变了。例如, 测定了折光率之后, 水仍是水, 而白糖遇见了浓硫酸之后就变成黑炭了。通常用以辨别物质的物理性质有沸点、熔点、折光率、密度、颜色、导电率、硬度、蒸发热、膨胀系数、临界温度等等。遇见各种试剂时所发生的各种现象就是化学性质。例如, 黄金和某种铜的合金在外表上是很相似的, 但若以硝酸处理, 则后者溶解而前者不溶。这个现象表示二者的化学性质不同。

一种物质的性质有许多种。在辨别物质时若想将其所有的性质全测定一番, 显然是太不方便, 因此, 作实验的人必须有所选择。选择的标准可以说是因人随地而异, 但是有一个原则可以使我省了无限的麻烦。这个原则是: 若是两个物体有几种性质完全一样, 则其他的性质也完全一样(Ostwald)。例如, 纯水是无色、无味、无嗅的液体, 其沸点(在一气压下)是  $100^{\circ}C$ , 其结冰点是  $0^{\circ}C$ , 其折光率(在  $20^{\circ}C$ )是 1.33299。没有另一种东西的性质与此完全相符。因此若是遇见一种液体, 它的这几种性质也是这样的, 我们就可以断定其为水, 而不必再去测定它的密度、膨胀系数和导电率等等。

## 1.4 物质的种类

应用上述辨别物质的方法，化学家发现可以将物质分为两大类。有一类东西的性质是全体一律的。例如，有一大缸水，无论从缸中的哪一部分取出一些水来而测定其性质，结果全是一样的。这类东西叫做均匀的 (homogeneous; гомогенный) 物体。取一块花岗石仔细观察，就会发现其性质并不完全相同：有些部分很硬，有的颜色发红，有的是一片片的。硬的是石英，红的是长石，片状的是云母。象花岗石这类的东西叫做不均匀的 (heterogeneous; гетерогенный) 物体。组成一个不均匀物体的那些均匀部分，如石英、长石、云母等等，在化学术语中谓之“相”(phase; фаза) 不均匀的物体不一定是多相的，均匀的物体必是一相的。

凡是只含一种东西的就叫做纯物质，如上文所说的水。含多种东西的就叫做不纯物质，如花岗石。水是一相的，花岗石是多相的，也许因此就引起了一种见解，认为一相的东西全是纯物质，而多相的全是不纯的。此种见解是不对的。在某温度及压力下，水、冰及水蒸气可以共存。这个体系<sup>①</sup>(system; система) 虽然有气相、液相和固相，却只有一种物质， $H_2O$ ，因此仍然是纯物质。将水和酒精混在一起只有一相，但是我们可以用物理或化学的方法证明其中含两种物质，因此不是纯物质。在此例中我们可以任意改变水和酒精的比例。凡是一相之中有数种物质，其量可以由我们任意改变，这种体系就叫做溶液 (solution; раствор)。溶液并不一定是液态的。例如，空气就是气态溶液，许多合金是固态溶液。无论一个体系是一相的还是多相的，只要其中所包含的不止一种纯物质，这个体系就叫做混合物 (mixture; смесь)。

将一种混合物分为几种纯物质之后，我们又遇见一个新问题：不纯的物质可以变为几种更简单的纯物质，但是纯物质是否可以再简单化？经过许多化学家研究的结果，我们知道有的纯物质可以化简，有些东西却不能够。例如，水虽是一种纯物质，但是我们可以将其再分为两种纯物质，氢和氧，用普通的化学或物理的方法我们不能将氢和氧变成更简单的物质。氢是一种元素，氧是另一种元素<sup>②</sup>。这类只有一种元素组成的纯物质叫做单质，由几种元素组成的纯物质叫做化合物。元素这个概念始于 Boyle (1627—1691)。这个概念之建立是化学史中第一件大事。在十七世纪之前有许多化学家认为物质可以无限制的改变。古时中外炼丹家的点铁成金的企图就是从这个观点出发的。这些化学家的工作为我们积累了许多化学知识和方法，但是整个化学界却走入歧途。自从 Boyle 的学说为化学家所承认之后，化学才走上了另一个途径。此后的进步一日千里，到今日成为精确科学之一。我们今天认为此种概念平淡无奇，但是若一比较 Boyle 以前和以后的化学，就知道 Boyle 的工作对于化学是何等重要了。

<sup>①</sup> 凡是我们所注意的那部分物质就叫做体系。例如讨论一杯水时，这水就是我们的体系。又如将空气贮于瓶内而研究其性质，这瓶气体就是我们的体系。

[注] 元素是具有相同核电荷 (即质子数) 的同一类原子的总称。质子数相同而中子数不同的原子互称为同位素。一般的化学或物理方法不能分离同位素。

## 第二章 质量的关系

无论那一种科学最初全是定性的。科学家所注意的多半是研究对象的性质，而不是各种东西或性质间的数量关系。不注重数量关系那种科学就不能成为精确的科学。最初化学家所注意的是制备各种东西而研究其性质。经过了几千年间若干人的努力，人们知道了许多事实和方法，但是对于将化学从定性的变为精确科学贡献最大的是 Lavoisier<sup>①</sup>(1743—1794)。他深切认识到定量实验的重要性，经常使用天平<sup>②</sup>，而且以极其清楚的实验结果说服了当时的化学家。自从化学家普遍地使用天平之后，化学才渐渐地变为精确科学了。

### 2.1 物质不灭定律及 Einstein 公式

人能不能创造物质？这是一个很老的问题。在中国古代有太极两仪，五行生克之说；在古代印度及希腊有地、水、火、风之说。根据这种见解，点铁可以成金，物质是可以创造的。也有一派人主张，无中生有是不可能的，物质是不能创造的。主张虽然不同，却全是从形而上学出发，没有实验的根据，不能解决问题。

现在看看科学家如何解决这个问题。物质最重要的属性是质量。物质的多少和其质量成正比。倘若我们能够创造或消灭物质，则经过一番处理之后物质的质量就未必和处理之前一样，倘若不能创造或消灭物质，则处理前后的质量必是一样的，Lavoisier 所用的就是这个标准。他使几种物质发生化学反应，并测定反应前后物质的质量。经过了多年实验他得到一个结果：化学方法只能改变物质的成分而不能改变物质的量。这个结论就是现时所谓之物质不灭定律或质量守恒定律。要证明或否定这个结论，需要极精确的实验结果，而 Lavoisier 时代的工具及技术不能满足这种严格要求。因为这是一个最基本的问题，所以不断地有人改进实验技术以求解决。在十九世纪中叶，Stas 作了许多极精确的实验来考验这个定律。他用银和碘制备碘化银，所得产物之质量与原来碘和银的总质量只相差 0.002%。十九世纪和二十世纪之交 Landolt 及本世纪初期 Manley 将实验的精确程度又大大的推进了。他们的实验是这样的。用一个双联的玻璃管(图 2.1)，将一种东西装在左边，将另一种装在右边，封死管口然后用极精细的天平称之。将左右两方的东西混合，使其发生反应，再称之。他们所用的管子和药品重量在 1 千克左右，混合前后质

① 比 Lavoisier 约早四十年 Ломоносов 就作过些定量的实验，但是因为他站在时代前面太远了，同时他的结果也没有 Lavoisier 的那么清楚和彻底，所以未能引起科学家的注意而很快地就被遗忘了。直到二十世纪初年化学家才发现有这样一天才。一个历史上第一流的化学家对于化学的发展未曾起他所应起的作用。这不但是 Ломоносов 的不幸，也是整个化学的不幸。

② 在晋朝葛洪就用过天平，作过定量的实验。因为他是个炼丹家，其作实验的目的是寻求长生不老，点铁成金的仙丹，所以不能将他的结果发展成化学。评论古人不能不顾时代。倘若考虑到他的时代(三至四世纪)，我们可以自豪地认为葛洪是历史上最大化学家之一。

量之差小于 0.0001 克。这就是说,倘若质量因反应而改变,这个改变比一千万分之一还小些。这个误差是在实验误差范围内的,因此科学家承认这个定律是科学中最精确的定律之一。

根据 Einstein 的狭义相对论原则,物质的质量是和它的能量成正比的。这个关系就是著名的 Einstein 质能关系公式:

$$E = mc^2 \quad (2.1)$$

式中之  $E$  代表能量,  $m$  代表质量<sup>①</sup>,  $c$  代表光的速度,其数值是  $2.9979 \times 10^{10}$  厘米/秒。根据这个公式,物质可以转变为辐射能,辐射能也可以转变为物质。我们先看看这个结论对于一般化学现象有何影响。

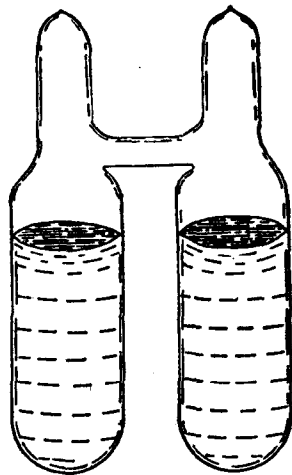


图 2.1 Landolt 实验仪器

**例 2.1** 实验的结果告诉我们; 1000 克的硝化甘油爆炸之后能放出  $8.0 \times 10^{13}$  尔格(erg) 的能。根据式(2.1), 此反应所产生辐射能的质量是:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{8.0 \times 10^{13} \text{ erg}}{9 \times 10^{20} \text{ cm}^2/\text{s}^2} = 0.89 \times 10^{-7} \text{ g}$$

因此爆炸产物之质量是 999.999999911 克。这个数量与原来的 1000 克相差非常之小,小到不能以现时的实验技术来测定。自实用的观点,我们可以说,在化学反应中物质不灭定律是完全正确的。自 1939 年起这种情形改变了。在那一年 Hahn 和 Strassmann 公布了他们的原子核裂变的实验结果,从此原子能时代就开始了。原子核分裂所产生的能量远超过最剧烈的反应,因此静质量的改变就不能再忽略了。

例如 1000 克铀 235 裂变的结果放出  $8.23 \times 10^{20}$  尔格的能量。根据 Einstein 公式,此变化所产生辐射能相等的质量是

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{8.23 \times 10^{20} \text{ erg}}{9 \times 10^{20} \text{ cm}^2/\text{s}^2} = 0.914 \text{ g}$$

自 1000 减去 0.914 得 999.086 克,此即所余的静质量。

读者切须注意,原子核裂变的现象并不意味着物质的消灭或能量的消灭。在本世纪之前科学家承认两个独立的基本定律:物质不灭定律及能量不灭定律(见下章)。现时科学家将这两个定律合而为一,将其叫做质能守恒定律。这个定律包括了前两个定律,其范围显然更大。随着科学的进步,从前所发现的定律往往成为后来发现的定律之一部分。此二定律之合并即是一个实例。

<sup>①</sup> 此质量是所谓之静质量。根据相对论,同一件东西动时和静时的质量不同。所谓静者是指速度比光速小得多而非绝对静止。在化学中我们总是用静质量。动质量  $m'$  和静质量  $m$  的关系式是  $m' = \frac{m}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$ , 式中  $v$  是物体运动速度,  $c$  是光速。

## 2.2 定比定律和倍比定律

已经知道了化合物是由几种元素所组成的，我们要知道在化合物中各种元素的量是不是一定的。这个问题在十八、十九世纪之交曾引起很激烈的争论。Berthollet 主张化合物的成分不是一定的。只须改变所用各物之量，化合物的成分就随着改变。Proust 反对这种主张，认为化合物中各元素质量的比例是一定的。他制出一些碳酸铜，证实此种人造的化合物与天然的一样，而且二者之成分也相同。从这个及其他实验结果 Proust 得到一个结论：在一种真正的化合物中各元素质量的比例是一定的。这就是定比定律。后来 Stas 用多种不同的方法制出各种化合物，其结果完全证实了 Proust 的结论。例如，他用了四种不同的方法制出氯化银，然后再分析之。此四种氯化银的成分最多相差 0.004%。后来还有许多其他化学家也得到类似的结果。因为这些实验结果及 Dalton 的原子理论的出现，定比定律得到了化学家的普遍承认。

近年来 Berthollet 的主张在一定限度内复活了。有些金属与金属及金属与非金属间的化合物之成分在一个小范围内是可以改变的。例如  $\gamma$  黄铜的理想成分（即符合于定比定律的成分）是  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ，相当于 62% 的 Zn。在事实上 Zn 量可自 59 至 67%。现时对于这类化合物的存在是这样解释的。设有  $\bigcirc$  和  $\bullet$  两种原子，他们所成之化合物的理想晶胞是图 2.2(a)，但是因为制备时  $\bigcirc$  很多，有些晶格点上的  $\bullet$  可能被  $\bigcirc$  所代替而得到图 2.2(b) 型的晶胞。这两种晶体成分当然有些差别。至于相差的多少不但要看两种元素的相对量，而且还要看晶格的类型，因此成分的变更只能在一定范围之内，而不是象 Berthollet 所主张的那样，可以任意改变的。我们将这类的化合物叫做 Berthollet 型的。而将一切有机物、盐类、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$  等等与定比定律相符的叫做 Dalton 型的化合物。这个例子又一次说明科学中的概念不是一成不变而是可以随着实验结果之增加而改变的。

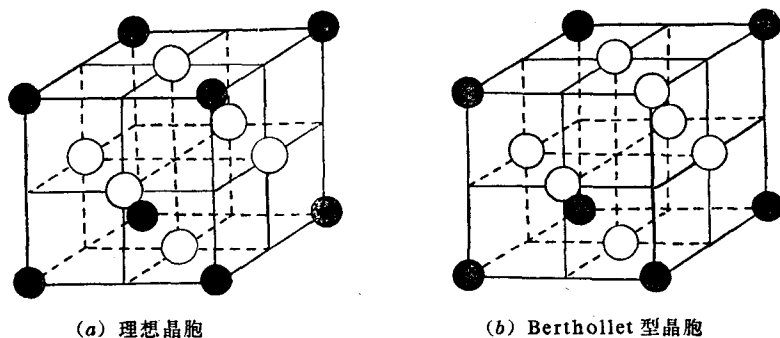


图 2.2 黄铜的晶胞

氢和氧化合可以成水，又可成过氧化氢；铜与氧化合时可得两种化合物，一黑一红；碳与氧化合时可得两种东西，一种有毒的  $\text{CO}$ ，一种无毒的  $\text{CO}_2$ 。这类的事实不胜枚举。Proust 虽然知道这些事实，却没有表示过意见。从这类现象 Dalton 得到了一个结论：若是几种元素能成一种以上的化合物，则在这些化合物中各元素的比例是简单的倍数，这就是倍比定律。例如在红色的氧

化铜中 100 克的铜与 12.58 克的氧化合，而在黑色的氧化铜中，100 克铜则与 25.16 克氧化合。  
 $12.58:25.16=1:2$ 。

在四十年前定比和倍比定律皆被认为是最精确的定律，没有例外。现在我们知道，即使不考虑 Berthollet 型的化合物，这两个定律也可以有例外。我们知道普通氢气中实际有三种质量不同的原子，其质量之比是 1:2:3。水的组成既然是二氢一氧，则氢氧重量的比例至少有三个，2:16, 4:16, 6:16。但是为什么这个比例总是 2.016:16 呢？这是因为天然氢气中这三种氢的比例几乎是固定的。一般我们所用的氢气是这种固定比例的混合物，而不是先将三种氢分开，然后使其单独与氧化合，因此结果是和只用了一种质量为 1.008 的氢气一样。不但氢是如此：其他各元素也绝大多数是如此，不过其原子质量的相对差别没有氢那么多而已。这种质量不同而性质基本相同的原子叫作同位素。例如氧有三种同位素， $O^{16}$ 、 $O^{17}$ 、 $O^{18}$ ，它们的相对质量分别是 15.9946、16.99884 和 17.9972，在自然界的丰度分别为 99.759%、0.037% 和 0.204%。

### 2.3 如何测定质量的比

上节所说的只是结果，现在用两个例子来说明这类的结果是怎样得出来的。

(1) 测定氧化铜中的化合比例——在一个瓷船中放一些极细的铜粉。用精细天平称后，将瓷船放在一个玻璃管中，加热至高温然后通入纯净的氧气或空气。在此种情形下氧即与铜化合成黑色的氧化铜。冷后将瓷船取出称之。将瓷船重新放在玻璃管中，再通氧气而烧之。重复上述的操作直到质量不再变为止。所增之质量就是氧的质量。已知铜的质量，又知氧的质量，二者的比例就可以很容易的算出来了。今以在实验室中所得的结果作为说明：

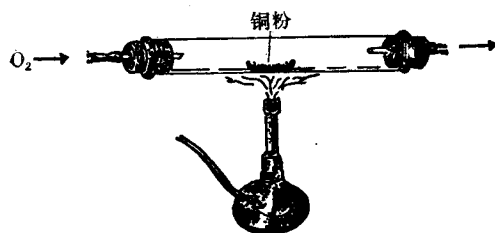


图 2.3 测定氧化铜的化合比

的结果作为说明：

(a) 瓷船之重	8.428 克
(b) 瓷船加铜粉之重	9.278 克
(c) 铜粉之重(b) - (a)	0.850 克
(d) 烧后(即加氧后)之重	9.488 克
(e) 氧重(d) - (b) = 9.488 - 9.278	0.210 克

自这些数据我们知道黑色氧化铜中铜氧质量之比是 85:21。若以百分数来表示之：

$$Cu\% = \frac{85}{85+21} \times 100\% = 80.2\%$$

$$O\% = \frac{21}{85+21} \times 100\% = 19.8\%$$

(2) 测定水的化合比例——在一个瓷船中装些黑色的氧化铜。将瓷船放在玻璃管中烧之，同

时通入干的氢气。在高温时氢气能和氧化铜中的氧化合成水。使所得的水蒸气和未化合的氢气通过吸水剂(可用  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$ )，水气即被留住，而氢气逃出。吸水剂所增之重即水之重；氧化铜所失之重即是所得的水中氧之重量。二者之差自然就是氢的重量。由此即可得水中氢氧的比例。实验的装置略如图 2.4。左方  $\text{P}_2\text{O}_5$  管之功用是吸去氢气中可能存在的水气。这是必要

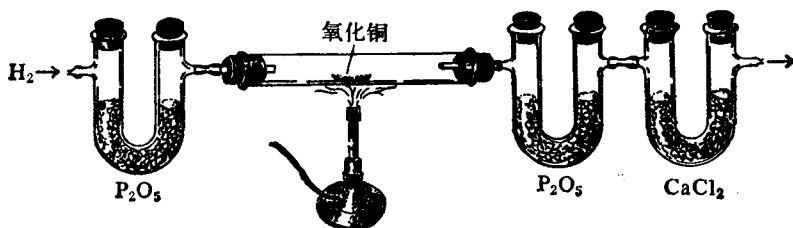


图 2.4 测定水的化合比

的，因为否则右方  $\text{P}_2\text{O}_5$  管所留住的水气就不只是由氢与氧化铜化合而生出的水了。右方的  $\text{CaCl}_2$  管保护右方的  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，以免空气的水为后者所吸而增加其重量。再以在实验室中所得的结果为例。

(a) 瓷船加氧化铜之重	13.746 克
(b) 通氢气后(a)之重	12.677 克
(c) 氧之重量, (a) - (b)	1.069 克
(d) 未吸水时 $\text{P}_2\text{O}_5$ (右)管之重	24.164 克
(e) 吸水后 $\text{P}_2\text{O}_5$ (右)之重	25.367 克
(f) 水重, (e) - (d)	1.203 克
(g) 氢重, (f) - (c)	0.134 克

由此即得水中氢氧重量之比是

$$0.134:1.069=2.006:16$$

## 2.4 Dalton 的原子理论

定比和倍比定律是两个自然规律。他们总结了无数的化学现象，但是并未说明这些现象的内在原因。倘若只停留在这个阶段，我们对于物质世界的认识就很不充分。“认识的过程，第一步，是开始接触外界事情，属于感觉的阶段。第二步，是综合感觉的材料加以整理和改造，属于概念、判断和推理的阶段”。在化学中一个最重要的走第二步的人是 Dalton。他所提出的原子理论不仅仅使我们很自然地理会定比和倍比现象之所以存在，及初步了解反应发生的情形，还指出新的研究方向。

原子这个概念并非是 Dalton 所首倡的。在古希腊时有一派哲学家主张物质是不连续的。一大块的物质可以分成许多小块，每一小块又可再分为更小的块。但是这个过程不是无限制的。小到某种程度就不能再分了。这种不能再分裂的东西叫作原子(atom, атом)。自从公元前 500 年直



到十九世纪的初年这个说法时断时续,但是对于化学的发展未发生过任何影响。1802年 Dalton 将这个概念具体地与化学现象联系起来而建立了原子理论。他假设物质是由极小的颗粒所组成的。这些小颗粒不能再分裂成更小的颗粒,因此叫作原子。原子的古希腊文原意即是不可分裂的东西。相同元素的原子是一样的,其质量是一般大的;不同元素的原子之质量是不同的。不同的原子连在一起即成化合物,其中原子数目的比例全是简单的。

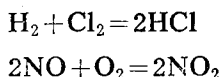
在细节上这个假设现在已经大加修正,但是在原则上仍然适用。若是承认了这个假设,则定比及倍比定律全是当然的结果,并不神秘了。假设一个质量为  $a$  的 A 原子和一个质量为  $b$  的 B 原子化合,这个化合物中 A 和 B 的质量比例当然是  $a:b$ ,若是除了上述的之外 A 和 B 还可以成含一个 A 原子和两个 B 原子的化合物,则此两种化合物中 B 的质量比例当然是 1:2。

原子化合后所成的最小独立集团叫做分子 (molecule; молекула)。所谓独立者是可以单独存在;所谓集团者是在运动时各原子采取一致的行动。例如,一个  $H_2O$  分子可以不依靠其他的分子而单独存在;在飞行之时这个分子中的三个原子采取集体行动,其速度是一样的。在此处应当指出,此种集团的大小只有在气体,或溶液,或某种晶体中才能断定。严格说来,只有在讨论气体或溶液或某种晶体时,分子这个名词才有明确的意义。

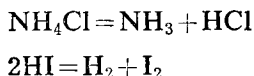
## 2.5 化学反应的种类

Dalton 根据他的理论,将当时所知的化学反应分为四类。

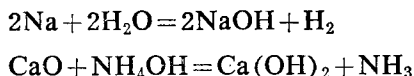
(1) 化合反应 一种单质(或化合物)遇到另一种单质(或化合物)而成另一种东西,那就叫做化合反应。例如



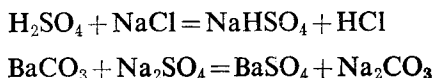
(2) 分解反应 和上面相反的反应叫做分解反应。例如



(3) 置换反应 若是一种单质(或化合物)自一种化合物中将另一种单质(或化合物)顶替出来,那就是置换反应。例如



(4) 复分解反应 两种分子相遇时彼此将原来的伙伴交换,即是复分解反应。例如



这些反应全可以用下面的示意图表示之:

化合反应:  $\bigcirc + \bullet = \bigcirc\bullet$ , 等等。

此外还有其他的反应,将来再提。