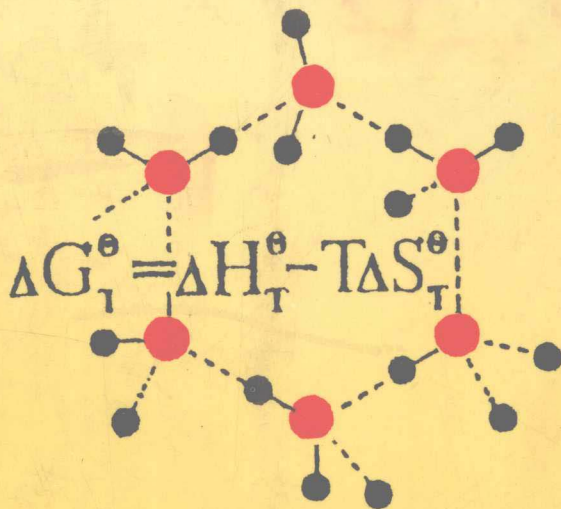


普通化学原理

白明良 译



辽宁科学技术出版社

普通化学原理

〔俄〕 Г. И. 诺维柯夫 著

白明良 译 王翠珠 审校

辽宁科学技术出版社

辽新登字 4 号

内 容 提 要

本书对化学计算、热化学、能化学、化学动力学基础和关于原子分子结构学说的原理,液体、晶体和非价键化合物等内容作了深刻的阐述。介绍了自然科学的基本定律:质量—能量守恒定律、电荷守恒定律和 Д.И.门捷列夫元素周期律。本书对热力学和化学计算问题给予了重视,并加强了对实际问题的解决。

普通化学原理

(俄) Г.И.诺维柯夫著

白明良译 王翠珠审校

辽宁科学技术出版社出版、发行

(沈阳市和平区北一马路 108 号 邮政编码 110001)

沈阳第二印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张:13 3/4 字数: 300,000

1995 年 2 月第 1 版

1995 年 2 月第 1 次印刷

责任编辑: 李伟民

版式设计: 于 浪

封面设计: 曹太文

责任校对: 李伟民

印数: 1—1,000

ISBN 7-5381-1977-9/O·93 定 价: 16.00 元

译者前言

Г.И.Новиков 著《普通化学原理》一书，是前苏联高等中等教育部审定作为苏联化学化工专业学生学习的教学参考书。该书取材新颖，结构严谨，内容丰富，理论阐述深刻，并做到了理论和实际应用相结合，是一本颇具特色的学习普通化学原理的参考书，对我国从事高等化学化工专业教学的教师及该专业学习的本科生、研究生来说，都是当今世界难得的优秀参考书。

本书采用国际单位制 (SI)，与我国的法定计量单位不完全一致，单位用法也不尽相同，希望读者在阅读时注意。

全书内容分为四部分，第一部分，化学的基本定律 (1 章)；第二部分，化合物的分类和反应类型 (2—3 章)；第三部分，化学热力学和动力学原理 (4—16 章)；第四部分，物质结构 (17—27 章)。

作者在阐述自然科学基本定律之后，系统深刻地阐明了化学计算规则、热化学、能化学、化学动力学基础和关于原子分子结构学说的原理，讨论了液体、晶体和非价键化合物的结构和性质。该书特点是，科学内容先进，反映了 90 年代化学原理的水平，对化学热力学和化学计算问题给予了重视，并加强了对实际问题的解决。译者在翻译这本书过程中，始终得到辽宁大学宋玉林教授的认真指导，并在百忙之中抽出时间审阅部分译稿，提出了许多修改意见，提高了本书质量，对宋玉林教

授的关怀帮助致以衷心感谢。辽宁卫生职工医学院的李莉同志初译 19、20、26、27 章，并对 2—18 及 21、22 章译文进行了初校，译者统译全书。辽宁大学王翠珠教授审校全书，在审校过程中，王翠珠教授特别认真仔细，字句推敲，为本书高质量的出版付出了艰辛的劳动，在此一并深表谢意。

在翻译过程中，译者尽管进行反复推敲，多次修改，努力达到信、达、雅。但由于译者水平所限，仍可能有不当错误之处，敬请各位读者不吝指正，译者深表谢意。

译 者 白明良

1994 年 11 月

于辽宁卫生职工医学院

著者序言

苏联预计在 1986—1990 年和到 2000 年前这段时期内，经济和社会发展的主要方向是把生产力和生产关系提高到崭新的水平。为达到这一目的，必须在各个领域实行全面改革，培养新的技术干部和把在高等学校任教自然科学基础课教师的积极性调动起来，对教学问题加强计划，使教学过程计算机化，并和生产最大限度地结合起来。这个过程的组成部分之一，首先是准备教科书和符合上述要求的教学参考书。

给化工专业的学生讲授普通和无机化学，要求具有某些特点，因为要熟悉这门课程须在第一学年进行，并和数学、物理学课程同时讲授。由于这是普通和无机化学教程的必须组成部分，是理论部分，该理论部分是由物质结构学说基础和化学过程理论组成。显然，理论和叙述内容之间的关系，叙述的内容要完全有条理，要求进一步的系统工作。

本教科书的编排是基于理论化学原理认识程度的次序：化学计算，热化学，能化学（化学平衡和化学热力学基础），计时化学（化学动力学基础），关于物质结构学说的原理（原子，分子，液体、晶体和具有非共价键的化合物的结构）。按照基本的化学定律叙述：质—能守恒定律，电荷守恒定律，Д.И.门捷列夫周期律。虽然作者有多年的

教学经验，所提出的这种结构有一定的优越性，但这样的顺序所述的内容不能确定某些特殊的规律性。根据结构理论基础的观点，使读者很自然的从化学过程理论过度到元素及它们的化合物的化学。在应用任何教学法时都有自己的弱点和优点，但可以确信的说，在有足够的教学经验时，这些困难容易克服。

作者深深地感谢评论家——化学科学博士，教授 H.C. 哈梅托夫和苏联国家奖金获得者，化学科学博士，教授 Я.А 乌加伊。他们对手稿提出了详细的意见，减轻了进一步对手稿的修改工作，无疑地是有利于对该书的修订。

著 者

本书采用的符号

E—能	任一物质的标准摩尔生成焓
E^* —活化能	N_A —阿伏伽德罗常数
e—基本的电荷, 自然对数的底数	R—标准气体常数, 原子核之间的距离
m—质量	$\Delta_f G_m^\ominus(T)$ —温度 T 时任一物质标准摩尔生成吉布斯自由能
m_e —电子质量	$\Delta_r G_m^\ominus$ —化学反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量
c—真空中的光速	T—温度, K
v—速度	C—浓度, 体系的自由度
Q—反应的热效应, 热量	数, 热容
A—功, 马德隆常数, 原子量	S—熵, 重迭积分
M—分子量, 动量矩	$S_m^\ominus(T)$ —温度 T 时任一物质的标准摩尔熵
P—压力	$\Delta_r S_m^\ominus$ —化学反应的标准摩尔熵变
V—体积, 电压	ΔG —吉布斯自由能
ϕ —电势	K—平衡常数, 独立组分数
q—电量	k—反应速率常数, 玻尔兹曼常数
U—总内能	
H—焓, 哈密顿算符	
ΔH —焓变 (焓差)	
$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ —标准摩尔反应焓	
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$ —298.15K 下	

$\ominus$ —标准态

Δ —差

Σ —和

N_i —摩尔分数

α —离解度

Φ —体系的相数

$\lg$ —十进位对数

$\ln$ —自然对数

n —主量子数, 摩尔数, 基本电化学作用中的电子数

h —普朗克常数

ν —振动频率

λ —波长

F —法拉第常数, 力

L —溶度积

I —电流强度, 电离电位

τ —时间

$\ominus$ —化学当量

r —原子或离子半径

R_H —里德伯常数

m_l —磁量子数

l —副量子数

S —电子自旋, 在 $l=0$ 时的亚能级

γ —水磁

μ —磁矩, 偶极矩。

ψ —波函数

∇ —拉布拉斯算符

P —在 $e=1$ 时的亚能级

d —在 $e=2$ 时的亚能级

f —在 $e=3$ 时的亚能级

q —在 $e=4$ 时的亚能级

Z —电荷

KQ —配位数

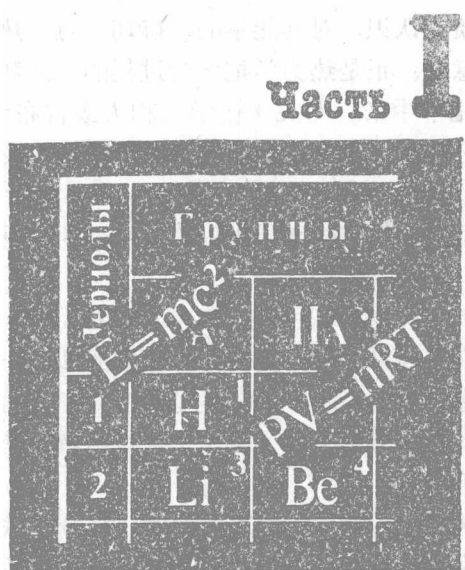
目 录

译者前言	1
著者序言	1
本书采用的符号	1
第一部分 化学基本定律	1
第一章 基本定律和化学计量定律	2
第二部分 化合物的种类和反应类型	11
第二章 单质和化合物的主要种类	12
第三章 化学反应的类型	22
第三部分 化学热力学和动力学基础	33
第四章 热化学	34
第五章 化学平衡	45
第六章 化学平衡的移动	56
第七章 吉布斯相律	66
第八章 溶度图	75
第九章 拉乌尔定律	89
第十章 电解质溶液	104
第十一章 盐的水解和中和作用	117
第十二章 电解质的溶解度	132
第十三章 电化学过程	138
第十四章 应用电化学	150
第十五章 化学反应动力学	161

第十六章 催化作用	176
第四部分 物质结构	185
第十七章 结构理论的历史先决条件	186
第十八章 原子的波模型	197
第十九章 电离电势和原子有效参数	213
第二十章 价键理论	231
第二十一章 带有多重键和杂化轨道的分子	240
第二十二章 络合物和化学键的配位式	263
第二十三章 分子轨道 (MO) 理论	283
第二十四章 化合物分子中的分子轨道	297
第二十五章 离子的晶体结构	317
第二十六章 带有缺陷的晶格	331
第二十七章 非价键化合物	346
附录	360

第一部分 化学基本定律

自然科学和化学的基本定律是揭示和定量地描述化学的运动形式因果关系的科学理论基础。质量—能量守恒定律，电荷守恒定律，发展的周期性定律应当认为是基本的。这些定律在任何条件和范围内都适用。许多其他定律受到作用的限制，带有局部的性质，但在作用范围内不应与基本定律发生矛盾。



第一章 基本定律和化学计量定律

质量—能量守恒定律，电荷守恒定律，发展的周期性定律；当量定律，定组成定律，倍比定律，体积比定律，比热定律。

化学是古老的科学之一，在现代社会中，化学与物理越来越紧密的结合，并越来越依靠数学和计算技术，正加速渗透到不同的生产部门。

门捷列夫（Д.И. Менделеев）发现的元素周期律是化学发展道路上最重要的里程碑之一，它奠定了化学分类法，物质结构学说的发展和创立化学过程理论的基础。为了加深对化学变化本质的认识，对其能量的，确切一点，热力学的描述有着很大的意义。正是热力学把化学过程的方向和限度的定量概念引入到化学中来，即关于化学亲和力或吉布斯自由能的概念。热力学方法把化学变化同温度和压力的影响及物质浓度的变化定量地联系在一起。在这一基础上，周期律对于还没被研究过，有时甚至没有被合成出的物质性质的定量描述，具有牢固的基础。

顺利解决定量描述化学变化问题的同时，热力学还不能揭示出他们的因果联系。因此，在原则的基础上产生了建立化学的理论基础——量子力学的必要性。于是便产生了物质结构，化学键和原子价学说，该学说对理解化学运动形式起了重要的作用。

化学，作为自然科学最重要的一部分。依据于具有巨大认识力和改造力的自然定律的总和。但并不是所有的定律都同等程度地包括被它们所描述的现象和事实的因果关系。其中一些

个别的，作用领域受到限制，另一些对所有的自然科学都适用，因此称他们为基本的定律——这就是电荷守恒定律，质量—能量守恒定律，发展的周期性定律。

以基本定律作为自己的基础，化学在所有发展阶段上始终是研究物质及其变化的科学。所谓物质理解为在所有状态下的化学元素原子及其化合物：固态的、液态的、气态的等离子体的（在超高温或放电时）和超金属的（高压下）。但是，物质结构非常多样，因为原子本身是由复杂性质的基本粒子所组成（见附录Ⅲ）。这些粒子在质量，寿命，电荷以及不常见的一些性能，如自旋，奇怪行为，诱惑等方面是不相同的。在1964年盖尔曼（М·Гелл-Манн）和茨维伊格（ДЖ.Цвейг）提出了关于夸克的概念，夸克为原始的微粒子，所有其它微粒由其产生。

对于化学最有兴趣的是稳定的基本粒子，如电子，质子和中子，它们互相激烈作用生成物质的最初形态—化学元素的原子。原子由带正电的非常紧密的质子—中子核和扩散的负电荷的电子外壳组成。服从于量子力学，统计学和电动力学的定律，原子间相互作用生成无数化合物。同类的原子生成单质不同种类原子——化合物，按组成的和聚集态都不相同。所有这些就是物体的化学形式——物质。

根据牛顿（Нбютомч）第二定律，质量是物质的最重要性质。但是物质的这一性质只是在外力作用下才显现出来，因此是消极的。属于物质的积极性质应该是重力和电荷，它们的作用与物质的万有引力，电荷的吸引（排斥）现象相联系。这些性质指出物体的两种形式—物质和场之间联系的存在。对于评定物质的化学本质特别重要的是电荷。中子的电荷等于零；电子和质子具有同样的，但符号相反的电荷，其数值为 $1.6 \cdot 10^{-19}$

库仑。质子和电子的电荷不能再分，所以叫做基本电荷。当由中子和质子形成原子核和在其周围形成电子外壳时，基本粒子的电荷等于其代数和。这样，如果由两个质子和两个中子组成的氦原子核，则具有电荷 $+2e$ ，而其电子外壳由两个电子组成，电荷为 $-2e$ ，那么整个氦原子（和其他元素的原子一样）为电中性的——正电荷和负电荷的总和为零。在一般情况下，任一孤立体系电荷的代数和是固定的，绝无例外，是基本定律。

两个点电荷 Q_1 和 Q_2 相互作用，根据库仑定律

$$E = \pm \frac{Q_1 Q_2}{r},$$

式中 E —相互作用能； Q_1, Q_2 ——点电荷； r —电荷之间距离。如果电荷有相同的符号，则当相互作用时排斥；如果电荷符号相异，则吸引。

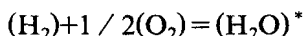
在原子和化合物中原子核和电子壳之间的相互作用主要是由于电荷的存在才得以实现，并成为产生化学键和形成化合物的基础。在原子核里质子和中子之间作用着特殊的核力，这种力比电荷作用力大很多倍。正因如此，甚至在最高温度（ 10^4 — $10^5 K$ ）下的化学反应中，原子核依旧稳定，而原子的电子壳却经受了深刻的变化。

被爱因斯坦（А·Эйнштейн）所揭示的和反映质—能守恒基本定律的质能相互联系，用下列关系式表示

$$E = mc^2, \quad (1.1)$$

式中 E 和 m ——能量和质量的等价值； c —光在真空中的速度，等于 $2.997925 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$ 。这表明，任何化学过程在没有物质的质量变化时都不能实现。

例如，氢气在氧中燃烧生成水蒸气时，按下式



放出并扩散到环境中 241835J (焦耳) 能量。

带有这一能量扩散出物质的质量：

$$m = \frac{E}{C^2} = \frac{241835J}{8.99 \cdot 10^{16} m^2 s^{-2}} = 2.69 \cdot 10^{-12} kg.$$

甚至用现代的称量方法也不可能检测出 $10^{-12}kg$ 的质量变化，因为最好的分析天平只能检查出大约为 $10^{-9}kg$ 的质量差值。这一情况也就成了物质重量守恒定律的表述基础。这一定律被罗蒙诺索夫在 18 世纪中叶，在现代化学初期用实验所证实。

物质的概念同运动的概念紧密相联。物质质量与运动的联系不仅表现在消极抵抗速度的变化，而且表现在质量直接依赖于速度：

$$m_{运动} = \frac{m_{静止}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{C^2}}}, \quad (1.2)$$

式中 $m_{运动}$ —具有速度 v 的运动物体质量； $m_{静止}$ —该物体的静止质量； C —光在真空中的速度。方程式 (1.1) 和 (1.2) 表明，传给物质质量的能量，不仅消耗在速度增加上，而且也消耗在质量增加上。随着物体速度接近于光速，几乎传给物体的所有能量都用来增加无限增长着的质量。这一被称为相对论的效应对于理解物质结构是必要的，而且在基本粒子和原子的领域里起着重要作用。在这一领域里电子可以以接近光速的速度迁移。这一事实的结果表示原子和分子具有严格固定的质量

* 这里和以后假定用弧形括号表示物质的液态和熔融状态，气态—用圆括号，固态—用方括号。

(对由于反应热效应引起的物质质量变化的修正极小)。因此，原子和分子的质量就成为特殊的性能并明显地与运动形式无关(机械的，化学的等等)。在通常所谓宏观世界里，运动速度明显小于光的速度，所以，相对论效应实际上等于零。相反，与在化学反应时觉察不到的物质质量变化相区别，等价的反应能效应在宽范围内变化。例如，1 摩尔铝用氧氧化时产生 837 kJ 的热量，1 摩尔苯 C_6H_6 在氧中燃烧时产生 3275 kJ 等。类似的能量效应是所有化学反应的特征和化学运动形式的定量度量。

目前已证明，任何运动着的粒子同时显现出粒子的和波动的性质。在宏观世界里，在大质量和小速度情况下，物质的波动本性是不明显的。而在微观粒子运动情况下(电子的、原子的、分子的)，这些运动着的粒子具有很大速度，波动性就变为决定性的了。以上所述证明质—能守恒定律的重要性，通用性，普遍性，因而具有基础性。

第三个自然科学的基本定律—发展的周期性定律。基本粒子体系，原子核体系，原子的电子壳体系，化合物体系等，可做为发展的周期性例子。基本粒子性质的严格的周期性定律还未彻底发现。原子核系—核子的缔合产物是物质微粒形式结构复杂化的很好研究阶段。按电荷增长次序排列，它们乃是核构型稳定性周期交替的系列。这就是说，原子核的结构，随着从轻元素向重元素过渡而越来越复杂。重复着质子和中子的某些结构的组合。最稳定的核可用所谓奇异的数描述—2.8、20、28、50、82、126，这些数是原子核中质子(p)和中子(n)的数，例如：

$He^4(2p2n)$, $O^6(8p8n)$, $Ca^{40}(20p20n)$, $Ni^{80}(28p32n)$,
 $Sr^{88}(38p50n)$, $Zr^{90}(40p50n)$, $Sn^{119}(50p69n)$, Ba^{138}