

[美] H. 格雷 P. 海特 著

# 化学原理

杨炳良 译

冯成湜 校

高等教育出版社



# 化 学 原 理

[美] H. 格雷 著  
P. 海特

杨炳良 译 冯成湜 校

高 等 教 育 出 版 社

本书译自法文版《化学原理》(Principes de Chimie) (1973)。该书原著为美国格雷和海特(H. Gray, & P. Haight)合编的《化学基本原理》(Basic Principle of Chemistry),在美国为大学一年级所采用的普通化学教材之一。全书共分十八章。主要内容为化学的基本概念以及物质的结构:包括原子结构、分子结构、固态物质结构的经典和现代理论;化学动力学与化学平衡;包括热力学、酸碱平衡、氧化还原平衡和络合平衡等;并以非金属元素的化学归纳总结了各种概念和理论作为本书的结束。

本书可作为高等院校无机化学及普通化学的教学参考书。

## 化 学 原 理

[美] H. 格雷 著  
P. 海特

杨炳良 译 冯成澍 校

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
金 堂 县 印 刷 厂 印 装

开本 787×1092 1/16 印张 28.75 字数 658,000

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数 00,001—9,900

书号 13010·0891 定价 6.05 元

## 译 序

本书译自法文版《化学原理》(Principes de Chimie)(1973),原著系美国格雷和海特(H. Gray & P. Haight)合编的《化学基本原理》(Basic Principle of Chemistry),是美国大学一年级所采用的普通化学教材之一。由于该书内容也适合于法国高等教育基础课的化学教学大纲,因此在法国译成法文出版,作为法国大学一年级的一种教材和参考用书。

本书内容相当丰富,其重点虽以物质结构及化学平衡两大领域的理论为基础,但对化学的一些基本概念,在开始的几章中亦作了深入浅出的介绍,使读者能够对化学的基本概念有一反复学习和巩固的机会。本书目的虽然在于介绍化学的基本原理,但作者十分强调每一种理论的建立和发展都是以实验为基础的。例如电离理论在它的建立过程中,曾遇到许多科学家的反对,作者通过阿累尼乌斯所做的大量实验,叙述了阿累尼乌斯的电离理论是怎样建立起来并获得公认的。这种以实验为基础,深入发展化学理论的教学方法可以促使学生重视实验并可培养学生进行科学研究的思维方法和能力。

本书在有些章末还选择了一些阅读材料,简单介绍某些化学领域中较新的内容,或较深的理论,或较难的题材,从而可以促使学生了解化学领域中有关的进展,扩大知识面,并提高学生阅读参考资料的兴趣和习惯。

本书各章原有的注解,大部分作为正文插入有关内容后面。书中人名除了译成中文外并将第一次提到的人名在中文译名后面用括号加上外文原名。

由于译者和校者的水平有限,译文中的缺点和错误在所难免,希读者批评指正。

译 者  
校 者

## 法 文 版 介 绍

格雷(H. Gray)和海特(P. Haight)所著的“化学原理”适用于(法国)高等教育第一阶段\*的物理-化学教学大纲。

在这部法译本中,我们设法保留了原版的某些优点;排版精良,图表清晰丰富,某些图表和图解可描在透明纸上,单独供应,供反射幻灯机放映使用。\*\*幻灯放映图是一种不可忽视的教具,能提高学生的注意力和促进学生对物理-化学的兴趣。我们也设法保持活泼而接近口语的文体,简明而精确的语句、尤其是在新术语的定义方面,同时还注意到“教学法是以不同方式重复的艺术”。因此,除了“热力学”一章几乎全部重新改写和发挥外,其余各章只作了某些细节方面的修改。

这部著作与其说是一篇权威性的总结、不如说是一部指导工作的文献,其特点表现在某些基本概念方面,例如化学键的进展及其作用。同时还增加了一些阅读材料,对某一精确的主题或某一“尖端领域”作了详尽的补充。本书不但能使学生获得知识,而且还能使学生学到工作的方法和逐步提高阅读专业书籍、杂志和刊物的能力。高年级学生在反复阅读时将会感到兴趣,他们将发现诸如有关化学键及其效应(溶解度等)的最新概念,他们将很快体会到许多困难的概念,由于反复的阅读而变为清楚的直觉概念。同时也将证明法国化学家厄尔贝恩(G. Urbain)的论断:“化学是通过逐步近似的方法学会的”。

雅克·克里琴(Jacques R. Ochrétien)

奥尔莱昂(Orléans)

---

\* 法国高等教育的第一阶段相当于我国高等教育的基础课学习阶段。——译者注

\*\* 需要者向出版商联系。

# 目 录

引言	1	5-3 配位数	84
科学的严格性	1	5-4 共价	85
定律和理论	1	5-5 氧化数	86
物质和能量	2	5-6 从原子比推导结构式	92
第一章 物质的组成和原子学说	3	参考书, 问题, 习题	93
1-1 纯物质: 鉴定和分离	3	第六章 光, 氢原子光谱和玻尔理论	95
1-2 元素和化合物	6	6-1 光波	95
1-3 化学反应中有量的研究: 质量和能量	7	6-2 光和原子及分子的相互作用	99
1-4 原子学说	12	6-3 库伦定律和势能	102
1-5 化学式的建立	19	6-4 卢瑟福的原子模型	104
参考书, 问题, 习题	21	6-5 玻尔的原子结构理论	106
第二章 气体: 分子运动论	24	6-6 进一步改进原子结构理论的必要性	111
2-1 气体定律	24	参考书, 问题, 习题	112
2-2 分子运动论	30	阅读材料	113
参考书, 问题, 习题	43	第七章 原子结构的现代理论	121
第三章 带电荷的物质	45	7-1 物质的波动性	121
3-1 电解	45	7-2 测不准原理	122
3-2 电离理论	47	7-3 原子轨道	123
3-3 离子的其它性质	54	7-4 波动方程式和量子数	124
3-4 离子晶体的结构	54	7-5 多电子原子	133
3-5 离子液体	62	阅读材料	135
3-6 离子化气体	62	参考书, 问题, 习题	137
3-7 单位电荷的测定	63	第八章 原子的性质	139
阅读材料	66	8-1 金属和非金属	139
参考书, 问题, 习题	68	8-2 路易斯符号	140
第四章 元素周期系	71	8-3 分子中的有效原子半径	140
4-1 元素分类的开端	71	8-4 电离势	142
4-2 元素周期表	75	8-5 电子亲合势	146
4-3 元素性质的周期性变化	78	参考书, 问题, 习题	147
4-4 结束语	80	第九章 化学键	149
参考书, 问题	80	9-1 共价键: $H_2$ 分子	149
第五章 分子结构的经典概念	81	9-2 氢分子离子( $H_2^+$ )	151
5-1 原子比	81	9-3 氢分子( $H_2$ )和氢分子离子( $H_2^+$ )在磁场中的性质	151
5-2 离子的电荷	84	9-4 路易斯符号	152

9-5	离子键	153
9-6	电负性	154
9-7	具有部分离子性质的共价键: HCl 分子	156
9-8	路易斯符号的例子	157
9-9	双键和三键	159
	参考书 问题 习题	163
<b>第十章</b>	<b>分子轨道</b>	<b>165</b>
10-1	具有 1s 价原子轨道的分子	165
10-2	具有 s 和 p 价原子轨道的分子	172
10-3	同核双原子分子	178
10-4	具有价轨道 $n > 2$ 的同核双原子分子	180
10-5	异核双原子分子	182
10-6	AB 型异核双原子分子中的一般情况	185
10-7	多原子分子中的键	188
10-8	定域分子轨道	191
10-9	电子间的相互排斥作用和分子的结构	196
10-10	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S 和 HF 等分子的键长和键能	199
10-11	定域分子轨道, 双键和三键	200
	阅读材料(一) 水分子的不定域分子轨道和能级	204
	阅读材料(二) 苯的分子轨道和能级	207
	阅读材料(三) 极性分子和非极性分子	210
	阅读材料(四) 反芳香族化合物	212
	参考书, 问题, 习题	213
<b>第十一章</b>	<b>凝相中的键</b>	<b>215</b>
11-1	固态元素的结构	215
11-2	分子单质固体和范德华键	218
11-3	P <sub>4</sub> 和 S <sub>8</sub> 分子的单质固体	221
11-4	金属固体	222
11-5	非金属晶格的固体	225
11-6	化合物: 固态结构	228
11-7	化合物: 离子固体	228
11-8	化合物: 极性分子固体	229
11-9	化合物: 非极性固体	230
	阅读材料(一) 固体晶格的分类	231
	阅读材料(二) 晶格中的缺陷	233
	阅读材料(三) 分子晶体	234

问题, 习题	235
--------	-----

## 第十二章 热力学在化学中的应用 236

12-1	体系的特点	236
12-2	热力学第一定律	237
12-3	热力学第一定律在化学体系中的应用	240
12-4	热力学第二定律	246
12-5	热力学第三定律	248
12-6	吉布斯函数或自由焓	248
12-7	在化学反应中的应用	252
	问题, 习题	255

## 第十三章 化学动力学、反应速度、化学

### 平衡和反应机理 256

13-1	可逆性	256
13-2	化学平衡的概念	257
13-3	过渡状态	257
13-4	化学动力学	258
13-5	化学热力学和平衡的数学表达式	262
13-6	平衡的移动	263
13-7	平衡和反应速度	266
13-8	温度变化对平衡常数的影响	267
13-9	温度的变化对反应速度常数的影响	267
13-10	分子碰撞理论	268
13-11	反应的绝对速度理论	269
13-12	催化作用	270
	阅读材料 平衡状态的动力学模型表示法	273
	参考书, 问题, 习题	274

## 第十四章 酸碱平衡 277

14-1	在水溶液中的平衡	277
14-2	水的自电离	279
14-3	pH 值	279
14-4	酸的强度	279
14-5	缓冲溶液和指示剂	280
14-6	多元酸	284
14-7	分步反应的平衡常数	284
14-8	碱的水解	284
14-9	平衡题目的解法, 滴定曲线	285
14-10	利用元素周期表, 研究氢化物的酸性变化趋势	292

14-11 连接在氧原子上的质子的酸性	296	17-2 半反应和电池	371
14-12 多元酸的逐级电离	299	17-3 电极电势	376
参考书, 问题, 习题	299	17-4 氧化-还原电势, 反应的方向	382
<b>第十五章 配位化学, 反应性, 络合物的平衡</b>	<b>302</b>	17-5 过渡金属的氧化态	389
15-1 作为路易斯酸和路易斯碱的络离子	302	17-6 电势滴定法	389
15-2 络合物的结构	305	阅读材料(一) 氧化-还原电势的波恩-哈伯循环	392
15-3 络离子的性质	307	阅读材料(二) 弗罗斯特图解(Frost图)	394
15-4 影响过渡金属络合物结构的不同因素	308	参考书, 问题, 习题	396
15-5 $d$ 轨道在键中的作用	309	<b>第十八章 非金属元素的化学: 结构和反应</b>	<b>399</b>
15-6 络合物的磁性, 强场配位体和弱场配位体	321	18-1 概述	399
15-7 影响络离子稳定性的因素	323	18-2 氢: 一个特殊的非金属元素	401
15-8 络合物的反应机理	325	18-3 氟: 一个独特的卤素	403
15-9 络离子的相对稳定性	328	18-4 氧: 一个独特的 2 价非金属元素	405
15-10 含有络离子的平衡	329	18-5 水: 一种独特的化合物	406
阅读材料(一) 过渡金属的 $\pi$ 络合物	332	18-6 氧和氧之间的共价键	407
阅读材料(二) 生物学方面的螯合物	334	18-7 氧的化学反应	407
参考书, 问题, 习题	339	18-8 氮	409
<b>第十六章 水溶液中的多相平衡: 沉淀、溶剂萃取、蒸发</b>	<b>342</b>	18-9 碳	412
16-1 溶解度	342	18-10 硼: 结构和反应	417
16-2 溶解度规则	345	18-11 几何结构和稳定性	420
16-3 非惰性气体结构金属离子的盐的溶解度	350	18-12 第三周期和其它各周期的非金属元素	421
16-4 溶解度和溶度积之间的关系	351	阅读材料(一) 生物化学中的大分子	429
16-5 溶质在两种互不混溶的溶剂中的分配情况	363	阅读材料(二) 硅酸盐, 石英和玻璃	434
16-6 溶质和它们的蒸气压之间的平衡	364	阅读材料(三) 核磁共振光谱所显示的分 子动力学	436
阅读材料 分离技术	365	参考书, 问题	443
参考书, 问题, 习题	368	<b>附录</b>	<b>446</b>
<b>第十七章 氧化还原平衡</b>	<b>371</b>	1 整数比的小数值	446
17-1 氧化-还原反应的定义	371	2 物理常数和换算系数	446
		3 碱金属卤化物的键的性质	447
		4 某些习题的答案	447
		元素的原子量	451



# 引 言

研究物理世界的学科有多种：天文学家研究天体、地质学家研究地壳、海洋学家研究海洋、生物学家研究有生命的物质。研究物质组成的学者可以分为两大类：即物理学家和化学家。一般说来，物理学家着重研究物质的结构及其变化，化学家研究各种类型的材料、它们的结构和变化，并试图借助于物理学定律来说明观察到的现象。生物化学、物理化学、天体物理学、地球化学等专门学科的存在，证明在这些学科之间不可能划出截然的界限。化学家的任务在于分离、合成、验证和阐明来自地球表面认为是纯物质的性质。前三项任务所需的技术早在炼金术的初期就诞生了，但是对于物质的认识，即使是粗浅的，也需要化学家和物理学家共同作出努力。

## 科学的严格性

一切研究宇宙科学的要点在于观察现象，以及将观察到的各种现象概括为一种模型。我们把传统上所采用的，看来是最合于逻辑的研究方法称为“科学方法”。详述这种研究方法的不同阶段虽然是有用的，但必须说明、科学研究往往和这些阶段不相符合。

(1) 观察现象，通常根据所要研究的模型用实验方式进行观察。

(2) 设法找出观察到的现象之间的联系，用数学关系式把各种观察到的现象联系起来，产生定律。

(3) 对所研究的体系设想一种模型，使其状态和性质符合观察所得的定律，这种模型的拟订称为假说。假说能用来说明观察所得的定律。

(4) 好的假说常可用来提出能为其它实验所证实的性质。如果假说预测的内容能和观察到的现象相符合，或者假说能经受实验的考验，就成为理论。理论能够对有关体系的性状进行预测。

事实上，科学知识的发展依赖于这种逻辑的推理和先进技术的进展这两者的相互结合，而先进技术的进展为研究自然提供了新的方法。

## 定律和理论

科学家对物质体系进行的观察可能是长期研究的结果，也可能是偶然机会的结果。从观察可以得到定律，并推导出假说。假说可以用来解释观察到的现象。必须指出，定律把一系列观察到的现象联系起来只不过是经验式的，其目的只是将许多实验结果用简明的形式记录和概括起来。因此定律的应用范围只限于先前的实验领域，换句话说，如果我们要在建立定律所需的范围以外来预测一个体系的性状，则应特别注意这些“预测”在未经实验证明以前，只不过是单纯的推测而已。理论仅仅应用于近似真实的事物而不能用于直接看到的现象。例如，波

波义尔-马利奥特定律指出：在普通的压力下，气体的体积是和气体作用于容器器壁所产生的压力成反比。解释波义尔-马利奥特定律的一种理论认为气态物质的粒子(分子)间的距离很远，如果增加压力，粒子间的距离缩短，减少压力，则距离增加。定律可以直接从观察得到，而理论在不能直接观察到气体粒子之前，不过是精神的产物而已。可是这个理论却能起到探索观察分子的方法的推动作用。

必须指出，科学研究的动机总是归结到这样一些简单的问题：例如“为什么是这样的？”“这些现象间的关系是什么？”“怎样制备这种物质？”“混合这两种物质将产生什么情况？”。认识的发展依赖于科学家利用自己的知识和他们所拥有的技术方法去回答这些“基本”问题的可能性。科学活动的特点建立在观察和假说的齐头并进，但研究工作者应该注意将严格的观察和有关的解释仔细区别开来，后者正是随着我们认识的发展有所改进的。

### 物质和能量

物质和能量是物理科学的两个基本概念，但对二者都不能给以确切的定义。世界是物质组成的。通过一种物体质量的确定，可以测量物质的量。物质可以无限分割为实物。能量常被定义为一种物质体系做功的能力，但是在科学领域中，对于人们谈论的对象不能下确切的定义是常见的事。牛顿正确地描述了怎样测量任何两种物体之间的引力，但是他对引力的本质及产生引力的原因则不能作出正确的解释。

我们假定本书的读者是知道化学家怎样对化合物进行分类和鉴定的。读者知道水的化学式是  $H_2O$ ，但是怎样肯定这是水的化学式呢！读者也知道物质是由原子，分子或离子(带有电荷的原子和分子)组成的，但是怎样肯定这些粒子确实是存在的呢！用什么推理的方法建立像水这样的化合物的化学式呢？这些问题对于学习科学的大学生来说，作者认为都是重要的。被公认为第一个提出正确的原子学说模型的约翰·道尔顿曾把  $HO$  当作水的化学式，这就说明了确定化学式并不是容易的。本书前几章的目的在于复习元素间的化合定律和说明原子、分子和离子确实存在物质的三态。我们将指出怎样建立  $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $HCl$ ，以及其它类似的简单化合物的最初化学式。同时也将指出怎样才有可能确定一种新化合物的化学式。

然后我们将述及各种反应物之间的定量关系，元素新分类法，原子结构和分子结构的现代概念，化学反应性，以及过渡金属和非金属化合物的结构和反应性。

# 第一章 物质的组成和原子学说

乙  
原

在本章中,我们将学习各种纯物质的分离和鉴定方法。我们将给单质下定义,并将看到测定物质的量的可能性,测定组成化合物各元素的量的方法以及对气体体积的精确认识,并从气体体积间的反应导出化合定律。了解这些定律,将使我们回顾在上一个世纪中,原子学说是怎样缓慢地为化学家所接受的。

## 1-1 纯物质: 鉴定和分离

世界是物质组成的。物质具有三种物理状态(图 1-1)。例如空气中的气体能够充满整个容器的空间。液体是紧密的,但能够流动,使它具有容器的形状并在容器中取得相当于其体积的液面。气体容易膨胀和收缩,而液体则不能压缩。固体是刚体,能保持一定的体积和具有一定的形状。

在一个体系中,也就是说在物质世界的一个孤立部分中,物质能以不同的状态存在。不同的状态可以组成不同的相。所谓相就是一个体系中任何物理性质和化学性质完全均匀一致的部分。如果体系中只有一个相,就称为均匀体系。相与相之间存在着明确的界限,例如固体和液体之间,液体和气体之间,或不同的固体之间,都有明确的界限存在。例如在煮沸水的壶中,水和水蒸气组成二相;由石英、云母和长石等的晶体堆积而成的花岗石是由几个相组成的。由二个或二个以上的相所组成的体系称为不均匀体系(图 1-2)。花岗石就是不均匀体系的一个例子。属于物质三态之一的纯物质必须是完全均匀的,但均匀的物质并不一定是纯物质。例如没有尘埃的空气虽然是均匀的,但它却是氮气、氧气、水蒸气以及其它气体的混合物;过滤后的海水是均匀的,但海水中除水外还含有许多溶解的盐类。均匀的混合物称为溶液。

气体能占有容器的全部体积,气体易压缩。如果将两种气体放在同一容器中,则它们共同充满整个容器,犹如它们单独存在一样。气体的混合或扩散都能在瞬间完成。液体是流动的,但不能压缩。液体占有一定的体积。彼此能够互相混合或溶解的两种液体称为可溶性液体。搅拌可以加快混合的速度。液体能够溶解固体(在搅拌下),直至到达一定限度的溶解度时为止(饱和度)。固体不能压缩,并且是刚性的。固体具有一定的体积和形状,能够熔化为液体或溶解在液体中,也能蒸发为气体状态(升华)。放在一起相互接触的不同固体,彼此混合或扩散是极缓慢的,因此虽然经过多年的接触,但仍不能察觉到。

### 纯物质的性质

为了鉴定一种物质,必须测定其性质并和已知物质的性质作比较,同时也必须有区别溶液



图 1-1  
物质的状态: 气体,  
液体和固体。

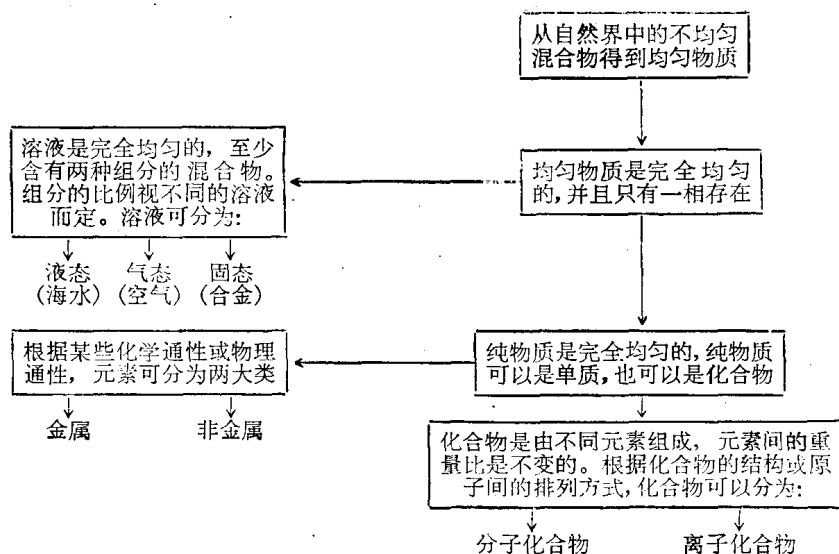


图 1-2

根据物质的结构将物质分类。加和性质与非加和性质。

和纯物质的准则。鉴定纯物质的准则是以它们的物理性质为基础的。物体具有和它质量有关的一些惯性。物体占有一定的体积, 在运动时它的动能等于  $\frac{1}{2}mv^2$ , 式中  $m$  为物体的质量,  $v$  为物体的速度。物体可以磁化, 能够产生在磁场中取向的北极和南极, 物体能够带有电荷, 正电荷或负电荷, 也能以不对称方式的电荷表现为具有正极和负极的电偶极子。十分微小的物体(例如电子)在运动时具有和光波一样的波的性质, 可以产生衍射。这些微粒究竟是波还是只具有数学定律描述的性质, 还不知道, 但在某些物理条件下, 微粒的运动确实具有和波一样的性质。对于能够看得见和能够摸得着的大物体, 我们可以标出它们的温度。当两种不同温度的物体互相接触时, 被称为热的能量总是从较热的物体向较冷的物质传导, 直到它们的温度相同时为止。



$V = 10^{-9} \text{ m}^3$   
 质量 =  $7,87 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$   
 $\rho = 7,87 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$1 \text{ cm} = 10^{-3} \text{ m}$



$V = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$   
 质量 =  $9,24 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$   
 $\rho = 7,87 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$0,5 \text{ cm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$



$V = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$   
 质量 =  $1,23 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$   
 $\rho = 7,87 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$0,25 \text{ cm} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$

加和性质和非加和性质

上述性质可以分为两大类: 加和性质和非加和性质。加和性质和物质的量有关, 质量, 体积和热就属于加和性质, 而非加和性质则和物质的量无关, 如密度和温度。

上述性质可以分为两大类: 加和性质和非加和性质。加和性质和物质的量有关, 质量, 体积和热就属于加和性质, 而非加和性质则和物质的量无关, 如密度和温度。

### 物理性质和化学性质

物质的性质可分为物理性质和化学性质。物理性质产生的作用不能改变物质的本性, 而化学性质产生的作用则能使物质转化为一种或几种新的物质。物理性质包括: 质量、密度、形状、颜色、熔点、沸点、使一定量的液体凝固需要减少的热量(或蒸发需要供给的热量)、升高一定的温度所需要的热量、以及粘度等等。化学性质是指从一种指定物质产生新物质的性质, 例如水可用电解法分解为氢和氧, 水能将碳氧化为氧化碳或

将氟还原为氢氟酸。水能和盐类作用生成水合物，

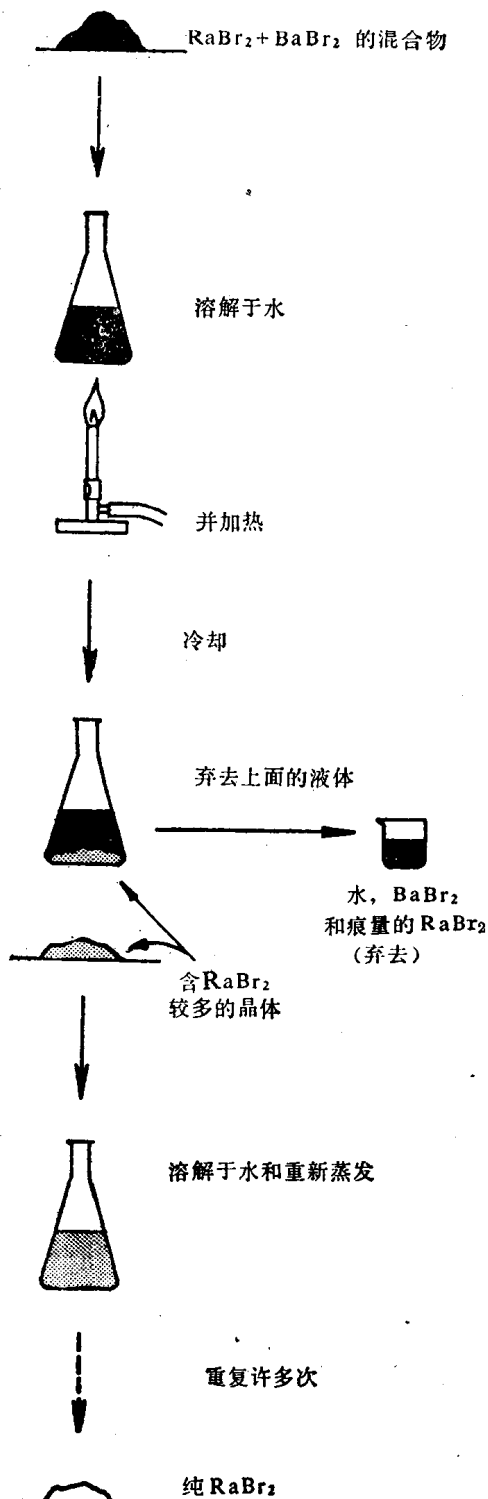


图 1-3

分级结晶法。此法曾被居里夫人用从铀矿得到的溴化钡和溴化镭的混合物中分离溴化镭。如将混合物的溶液蒸发至结晶生成，将得到含有溴化镭较丰富的晶体再溶解，再结晶，这样经过无数次的反复，最后从好几吨铀矿中得到了几毫克的溴化镭。

和某些金属氧化物作用生成酸，和金属氧化物作用生成碱，并且能使酯类水解为酸和醇。一切物理变化或化学变化都伴随着一定的能量变化，因此有许多共同性的原理可以应用在这两个方面。

### 体系的状态

物理学家经常提到体系的状态。为了确定一种状态，必须先确定体系中物质的量，物质的排列方式、温度、以及周围对它所施加的压力等。为了便于比较，通常以  $0^\circ\text{C}$  和一个大气压作为状态标准，称作温度和压力的标准状态(参阅第二章)。

### 纯物质的分离

利用各种纯物质不同的物理性质或化学性质，可以将各种纯物质从它们的混合物中分离出来，挥发性物质可以用蒸馏的方法从挥发性较差物质中分离出来，可溶性物质可以用溶解的方法和不溶性物质分离开来，化学性质活泼的物质可以使它转变为其它物质和化学性质不活泼的物质分离开来。例如：将水煮沸再将水蒸气冷凝，就可以除去水中的杂质；利用过热的蒸气可以将硫磺熔化而使它从泥土和岩石中分离出来；利用不同的密度可以在高炉出口处将高炉中的铁和炉渣分离开来。

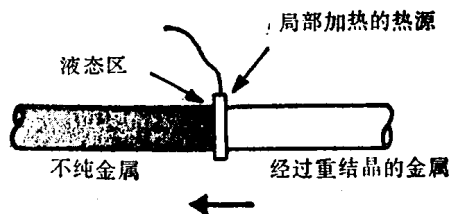


图 1-4

区域熔炼法。用逐步重结晶的方法提纯一根相当纯的金属棒。当金属棒的一端加上一段十分狭窄的热源，然后将这热源沿着金属棒慢慢地移动，就形成了一段移动的熔融金属狭窄区域，杂质留在移动的液态区内，而在移动的液态区后面就是极纯的重结晶金属。



由于纯物质和溶液都是均匀的,因此需要加以区别。人们发现纯物质具有固定的组成,非常明确的和固定不变的物理性质和化学性质。相反,溶液没有固定的组成,它的性质是可变的。例如,纯水总是含有 11.99% 重量的氢,并在标准大气压下,在  $0^{\circ}\text{C}$  时结冰,在  $100^{\circ}\text{C}$  时沸腾。然而在不同地点取得的海水或蒸发程度不同的海水,它们所含的盐分就不同。如果将纯水煮沸则在整个煮沸过程中,温度始终保持  $100^{\circ}\text{C}$ ,但海水在煮沸过程中,温度会逐渐升高,直至海水被盐饱和为止。能够互溶的液体互相溶解后组成单相溶液。液体互相溶解后,可以用分级的方法重新加以分离。蒸馏法就是将溶液反复的蒸发和冷凝,使容易挥发的组分在蒸气中逐渐增浓。但这种分离法经常因生成恒沸点的混合物(共沸混合物)而发生困难。例如用蒸馏法从水中分离出来的酒精,其纯度只能达到 95%,此时在蒸气中和溶液中的组分完全相同。纯酒精或称无水酒精需要在 95% 酒精中加入生石灰再蒸馏而得。生石灰和水发生化学反应后,水就留在固体物质中。

分级结晶法。也是一种分离法。当将不同的固体物质溶解在水中或其它溶剂中所组成的溶液,蒸发至晶体析出时,在得到的晶体中某一种固体的成分要比其它固体的成分多,经过反复的溶解和结晶,就可以得到组分中溶解度较小的纯晶体,以及基本上由易溶组分和溶剂所组成的溶液。这种方法曾被居里夫人(1867—1909)用来从一种钡的化合物中分离出第一种镭的纯化合物(图 1-3)。

区域熔炼法。是分级结晶法的另一种形式。这种方法为半导体科学及其工艺的发展提供了有利条件。将一根比较纯的固体物质棒(通常是金属棒、硅棒或锗棒),在一段很狭的区域内加热,将热源慢慢沿着棒移动,使整个棒逐渐熔化再逐渐结晶。由于纯金属比杂质容易重结晶,杂质就留在沿着棒移动的液态区域中,而在液态区域的后面就留下纯度极高的金属。现在对一切容易从固体变为液体,反过来又容易从液体变为固体的物质来说,这种区域熔炼法已经是一种常规的提纯方法了。

色谱分析法 是一种极为重要的分离技术,将在第十六章中述及。

## 1-2 元素和化合物

在 16~19 世纪期间,当化学逐步从炼金术中演变出来的时候,被认为具有一定性质的纯物质,实际上是和其他纯物质化合在一起的。例如将胆矾晶体加热,可以得到重量比例恒定的白色硫酸铜和水蒸气。在这个时期,化学家们认为一定有一些物质存在,更确切地说有一些简单物体存在,这些物质只含有一种元素,因此它们不能再被分解。但是当时对于元素所下的定义大多数受到了古代希腊哲学家所提出的所谓土、水、空气、和火是元素的影响(图 1-5)。我们可以看到这些元素相当于现代物质三态(固态、液态和气态)的概念以及可能是能量(火)的概念。17 世纪,波义尔(Robert Boyle)对元素下的定义,可意译为“元素是化学反应后总是增加重量的物质”。这个定义不足以证明某种物体是只含有一种元素的单质,因为常常会发现认为是单质的物质可以被一种化学反应所分解。然而不符合波义尔定义的物质则都不能称作元素。随着元素表的增加,化学家们,特别是拉瓦西(Antoine Lavoisier)根据他们的推理和直觉,进一步认识了化合物的性质。因而拉瓦西能够肯定碱水(氢氧化钠)是一种化合物。在 20

年以后当人们能够把碱水分解为钠、氧、氢三种元素时他的看法才得到了证实。

## 元素

单质这个名词主要是由实验来的，当单质发生化学反应产生一种化合物时，构成单质特性的物理性质和化学性质就消失了。因此就需要根据化学元素的概念来表示单质及其化合物共同性的物质原理。例如元素钠存在于碱、食盐或金属钠中，当电解熔融的碱或氯化钠时可以从这些化合物中得到钠。组成每一种单质的元素具有固定不变的性质。在化学反应中，元素能够从一种化学物质转移到另一种化学物质。元素具有某些特性，这些特性就是元素在它的一切化合物(不论在是晶体还是分子)中重新出现的原子性质。

在 103\* 种已经知道的元素中，81 种具有金属性质，例如，铜、银、金、铁、铝。有五种元素(氦、氖、氩、氪、氙)是将空气中所有的氧和氮除去后所发现的。这些稀有气体过去曾一直被认为是化学惰性的，直至 1962 年才发现氙 Xe 能和最活泼的非金属氟化合。其他具有化学活性的非金属元素的单质通常是以气体状态(氢、氮、氧和氯)存在，或者是以易碎的固体结晶(碳、硫、磷、砷和碘)状态存在。只有一种非金属单质在通常情况下是液体，它就是溴。

本书附有元素表及元素的原子量，并附有按照原子结构和化学性质分类的元素周期表。在学过原子结构以后，将讨论元素周期表，希望读者在那时要记住常见元素的符号。对于周期表中前面的三横列，左面的二纵列和右面的二纵列的元素符号都应该熟悉。

## 化合物

我们所熟悉的化合物有三类：盐类、酸类和碱类。盐类是金属和非金属的化合物，酸类是氢和非金属的化合物，碱类是金属氧化物和水的化合物。非金属元素能相互化合，也能和金属化合。独立存在的具有特殊性质的含碳化合物已有一百万种以上。碳是组成有机物质和有生命物质的关键性元素。单由非金属元素组成的化合物在常温和常压下通常是挥发性的液体，易溶的固体或者是气体，但也并不完全是这样。相反，盐类都是在高温下熔化的硬的结晶化合物。熔融的盐类都是电的优良导体，而非金属的液体化合物一般都是绝缘体。为了解释有这么多的不同化合物存在而提出的各种学说，应该同样能够说明所观察到的上述各种性质的一般差异。

### 1-3 化学反应中有关量的研究：质量和能量

在学习了从混合物中分离物质的技术以及区别单质和化合物的方法后，将讨论化学体系

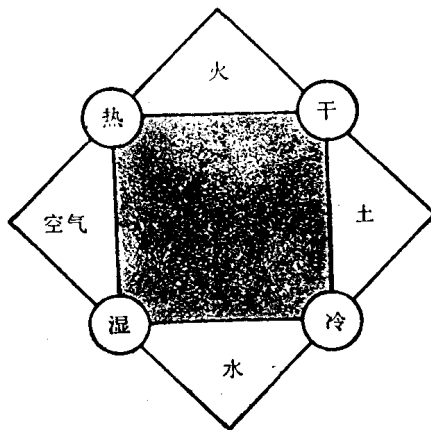


图 1-5

古希腊的宇宙“元素”图。公元前 5 世纪，希腊人认为宇宙是由四种元素组成。这四种元素是土、空气、火和水。它们具有四种性质(热、冷、湿和干)。空气的性质是热和湿，火是热和干，水是冷和湿，土是冷和干。

\* 目前已经知道的元素已有 107 种。——译者注

中各种元素的定量测定方法。在没有解决操作气体的方法，以及对不同状态的物质建立精确的称量标准以前，定量测定的方法实际是不可能实现的。为了解释燃烧现象的燃素学说之所以能够被氧素学说所取代，就是因为有了物质的精确定量方法的关系。

### 质量

在一个体系中存在的物质的量称为质量。一种物体的质量是和它的惯性成正比的，也就是说是和任何改变它的运动相对抗的阻力成正比。质量一般是用物体被地球重力场吸引的力来衡量的。例如，这种力能使弹簧发生伸长(图 1-6a)。测定质量最普遍的方法就是在盘式天平上用已知的质量去称量有关的物体(图 1-6b)。

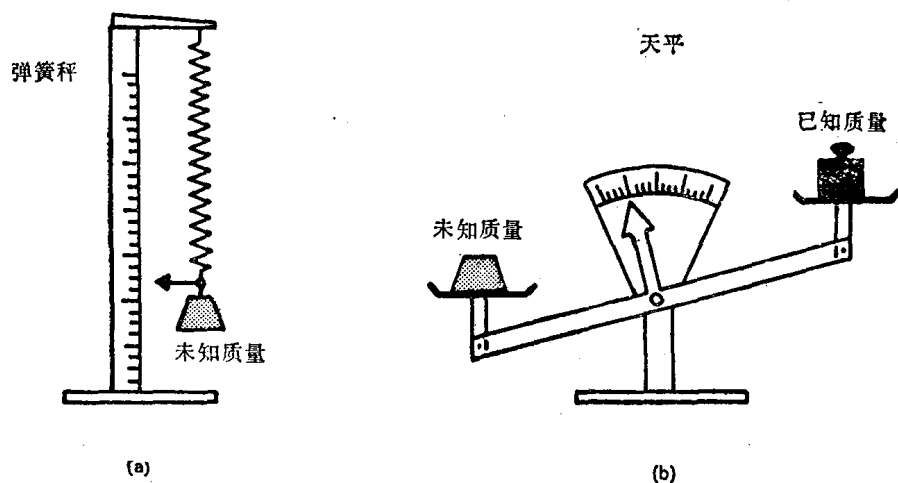


图 1-6

质量的测定(a)根据校正过的弹簧秤的伸长度来测定质量(b)在盘式天平上用已知质量去平衡未知质量来测定质量。在米制中，标准质量是一个铂-铱合金圆柱体，称为标准千克。原始的标准保存在赛佛(Sèvres)(法国上塞纳省)。大多数国家都有他们自己的标准千克，其质量是用保存在法国的标准千克精确校正过的。

严格的说，重量是一种力，质量是一种物质的量，但是将物体吸向地面的力(重量)是和物体的质量成正比的。由于一切重量都在地球表面测定的，所以在常用术语中，往往将重量这个名词来表示质量。例如一千克的质量在地球表面称量时重一千克。而同样一千克的质量，在月球表面的重量要轻得多，因此为了避免混淆，最好用力的单位来表示重量以区别于质量单位。例如，在 M、K、S、A (米、千克、秒、安培)制中，1 千克的重量在法国约为 9.8 N。化学家最通常用的质量单位是克，也就是 1 千克的千分之一，其质量标准保存在赛佛国际重量和测量局。

当你注意燃烧一支蜡烛、一根火柴或一块木片时，你会发现有某种物质逸出。燃烧一根镁条时，同样会发现产生了一种似乎比镁轻的白色固体(氧化镁)。德国学者比彻(Johann Becher)和斯塔尔(Georg Stahl)在 1702 年提出了燃素论。他们认为任何可燃物质都含有一种称为燃素的物质，当物体燃烧时，燃素就逸出。根据燃素论：

- ① 在燃烧后消失的木炭是一种固体燃素；
- ② 金属在失去燃素后，就成为灰烬(氧化物)；
- ③ 灰烬(氧化物)和木炭共热，重新吸收燃素，又变为金属。

根据金属和金属灰烬间成功的实验而提出的燃素论似乎是严密的，也能够将许多观察到的现象联系起来。早在1630年，法国学者雷(Jean Ray)曾指出锡在燃烧时重量增加，但这一事实一直未获得解释。18世纪，拉瓦西加热汞的灰烬制备金属汞时，发现汞的灰烬失去重量。他在测定了变化过程中产生的空气的体积后，指出由金属汞重新变为汞的灰烬时，吸收了相同体积的空气，同时增加的重量也和前面操作中失去的重量相等。根据这些定量的观察，拉瓦西认为可燃物质燃烧时增加了氧，因此重量增加。他还证明了木材、硫、碳等等，燃烧后的产物是气体，其重量都超过燃烧的固体的重量。为了说明比彻和斯塔尔的学说，拉瓦西提出了新的学说：

- (1) 木炭是元素碳，在空气中燃烧时生成二氧化碳或一氧化碳；
- (2) 金属和空气中的氧化合生成灰烬；
- (3) 在高温时，木炭和金属灰烬中的氧化合而重新产生金属，同时生成二氧化碳或一氧化碳。

这个新学说不仅和燃素学说一样能够合乎逻辑地和有效地解释定性的变化，而且还注意到物质燃烧时重量的增加。显然，定量测定是重要的。金属灰烬的称量说明这些灰烬要比金属含有更多的物质。在观察不够细致的人看来，这种粉状灰烬好像是比较轻的。重量和密度有很大的差别，密度是单位体积的重量。

#### 质量守恒定律

拉瓦西用汞和汞的氧化物进一步做了非常细致和难做的实验。他认为物质的变化，无论是物理变化还是化学变化，并不意味着物质的产生或消灭，只不过是物质重新排列而已。通过近代对这个假说的验证，说明在实验误差范围内，在化学变化过程中，没有质量的增加或减少可以察觉。这个质量守恒定律奠定了化学知识发展的基础。

#### 能量

前面介绍了质量的概念，用以衡量在一个体系中物质的量。另一个同样重要的概念就是能量。体系的能量常被描述为体系做功的能力。能量和功是用相同的物理单位来表示的。在力学上功是作用于物体的力乘上物体移动的距离。物理状态的物体可以有两种基本类型的能量。物体在运动时具有动能。可用公式表示：

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2$$

式中  $m$  是物体的质量、 $v$  是物体的速度。根据物体的物理状态或和其它物体的相对位置，物体也具有位能。这里要指出的是，我们并不就是这样给质量和能量下定义，而仅仅是说明可以衡量它们的方法。

#### 能量守恒定律

根据能量形式的定量数据，物理学家提出了和质量守恒定律相似的能量守恒定律。根据能量守恒定律，不同形式的能量，例如热能、光能、机械能以及化学能可以彼此相互转换，但是不能创造和消失。在爱因斯坦的关系式  $E = mc^2$  中，说明质量( $m$ )和能量( $E$ )是可以相互转化的。式中  $c$  为光速。这种互变在放射性和原子爆炸这类高能量的变化过程中得到了证明，说