

HAOCANG HUAXUE JIANGZUO · PUTONG HUAXUE

普通化学

〔日〕东健一 高桥博彰 多田愈 著
吕 立 人 译

朝仓化学讲座第1卷

上海教育出版社

〔日〕东 健一 高桥博彰 多田愈 著

朝仓化学讲座1

普 通 化 学

上 海 教 育 出 版 社

東 健一 高橋博彰 多田愈 著

朝倉化学講座 1

一般化学

朝倉書店出版 1977 年 4 月第 6 版

〔日〕東 健一 高橋博彰 多田愈 著

朝倉化学講座 1

普通化学

呂 立 人 译

上海教育出版社出版

(上海永福路 123 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 6.25 字数 141,000

1982 年 2 月第 1 版 1982 年 2 月第 1 次印刷

印数 1—15,100 本

统一书号: 7150·2661 定价: 0.63 元

代 序

鲍林(Linus Pauling)是活跃在本世纪前半期到后半期的一位最伟大的化学家。他真正开始钻研化学,可以看做是在加利福尼亚工业大学的诺易斯(A. A. Noyes)指导下的那段时间。这位前途有为的青年,在这里最初的任务是解答诺易斯和薛利尔(Noyes and Sherill)的名著《化学原理》(Chemical Principles)中的习题。这本书的特点是讲解少、习题多。据鲍林回忆,他在1922年夏,每晚都从事这项工作,才解答完了所布置的全部习题。这本书的习题都是经过精选的,这些演算对他本身的提高也是很大的。

化学方法论只靠读书是学不到手的,只有动手才能得到真正地理解。1920年前后鲍林的情况似乎也能证实这一点。

英国著名的有机化学家罗伯特·鲁宾逊(Sir Robert Robinson)曾经说过,从前的化学是叙述性的科学,是靠记忆的学问。现在,它已发展成为有完整体系的严密科学。所以,化学也同物理一样,解题是重要的。但是化学应该有跟物理形式不同的习题,尤其是有机化学的习题更有独特的风格。

特别重视解题是本讲座的特点。但本讲座里的习题不象一般习题集里见到的那样,单纯培养计算技能,或是只为了整理教科书中的知识。化学的基本方法论,目的是掌握最有用的方法论,来学习飞速发展的化学科学。

本讲座是活跃在日本化学界第一线的代表性的各位科学家们

提出来的各专业领域里最重要的化学见解和研究方法。用头脑记忆的知识容易遗忘，而亲身体验过的知识才能长期保存下去。希望各位读者利用这个讲座真正地学好化学这门科学。

编 者

1971年2月

序

鲍林在 1947 年编写了《普通化学》一书，作为一个教育工作者，显示了他出色的才能，也是一本具有个人特色的名著。然而，这本 25 年前写的《普通化学》，在目前来看，已经不能说是一本最好的大学低年级教科书了。而且，这本厚达 700 页的教科书，由于教学时间有限，不能完全让学生消化。为理工科大学学生编写的《普通化学》教材，除了鲍林的这本以外，在国内外还有多种版本。普通化学内容广泛，所以无论哪种版本，都有它的长处和短处。

我们在编写本书时，力求将以往教科书中的内容加以精简压缩，留出余地用于讲解最新的化学理论。例如，我们在分子结构、配位化合物等章节中增加了最新的研究成果。考虑到大学低年级学生在化学实验中往往以化学分析为主，所以增加了第十二章的化学分析，并在这一章的后半部分介绍了使用最新仪器的分析方法。第十三章放射性元素中，考虑将来核化学将处于很重要的地位，所以也作了介绍和展望。

本化学讲座的特点是重视练习，所以放入很多练习题。在有关古典物理化学部分，由于有了问题的提示，往往省略内容的讲解。

本书第一章到第三章、第五章到第八章，由北海道大学名誉教授、理学博士东健一执笔，第三章后半部分、第四章、第九章、第十二章、第十三章，由早稻田大学教授、理学博士高桥博彰编写，第十

章和第十一章由早稻田大学教授、理学博士多田愈担任。

在编写中,承早稻田大学理工系各位同事不吝赐教,以及早稻田大学理工研究所篠原健一教授审阅第十三章放射性元素的原稿,提出了宝贵的意见。山口成人博士特意为本书拍摄了金薄膜的电子衍射线照片(见本书图3)。另外,承日立中央研究所大村一郎博士的热忱帮助,提供了水银质谱图(见本书图7)。在此,代表编者们谨表谢意。

东 健 一

1972年12月

内 容 简 介

本书是朝仓化学讲座的第1卷。除了第一章介绍基础知识外,本书分五部分,第2~4章介绍物质结构知识,第5~8章介绍物理化学的基础知识,第10、11章介绍有机化学知识,第12、13章分别介绍化学分析和放射性元素的知识。各章叙述都简明扼要,留出篇幅介绍了一些较新的理论,如测定分子结构的各种方法(转动光谱、振动光谱、电子衍射、核磁共振),配位化合物的晶体场理论和配位场理论等。

本书可供高等院校化学专业师生、中学化学教师参考。

目 录

第1章 基础篇

§ 1. 原子序数	1
§ 2. 阿佛加德罗常数	3
练习题	4

第2章 原子结构

§ 3. 波尔原子模型	6
§ 4. 氢原子光谱	8
§ 5. 电子的波动性	10
§ 6. 薛定谔波动方程	11
§ 7. 保里原理和元素周期律	16
§ 8. 原子核	20
练习题	21

第3章 化学键

§ 9. 化学键理论	23
§ 10. 电离势和电子亲合势	25
§ 11. 离子键	27
§ 12. 共价键	28
§ 13. 离子键和共价键的中间	31
§ 14. 共价键的方向性	32
§ 15. 杂化轨道	34

§ 16. 共振或量子力学的共振现象	35
§ 17. 分子轨道法	37
§ 18. 金属键和氢键	41
18.1 金属键	41
18.2 氢键	42
练习题	45

第 4 章 分子结构

§ 19. 决定分子结构的要素	47
19.1 轨道的最大重叠	47
19.2 不成键原子之间的排斥	48
19.3 杂化轨道	49
19.4 复键	51
19.5 电子的离域性	52
§ 20. 立体异构	53
20.1 几何异构	53
20.2 旋转异构	55
20.3 旋光异构	56
§ 21. 测定分子结构的方法	58
21.1 分子的能级	59
21.2 转动光谱	60
21.3 振动光谱	62
21.4 电子衍射	65
21.5 核磁共振	67
练习题	71

第 5 章 气体

§ 22. 气体的压强	72
§ 23. 理想气体	74
§ 24. 跟理想气体的偏差	75
练习题	76

第6章 液体和固体

§ 25. 液体的蒸气压	77
§ 26. 固体的蒸气压	78
§ 27. 相和相律	78
§ 28. 晶体	80
§ 29. 液体	83
§ 30. 溶液	84
练习题	84

第7章 化学热力学的定律

§ 31. 热力学第一定律	86
§ 32. 焓	87
§ 33. 热力学第二定律	88
§ 34. 熵	89
§ 35. 自由能	90
§ 36. 熵的统计意义	92
练习题	93

第8章 化学反应和化学平衡

§ 37. 反应和平衡	95
§ 38. 反应的速度公式	96
§ 39. 反应的活化能	97
§ 40. 链反应和催化作用	99
§ 41. 光化学反应和放射性化学反应	101
§ 42. 平衡常数的温度变化	102
练习题	104

第9章 配位化合物

§ 43. 价键法的理论	107
--------------------	-----

§ 44. 晶体场理论和配位场理论	110
§ 45. 分子轨道理论	116
练习题	117

第 10 章 含碳化合物

§ 46. 有机化学的分类	118
§ 47. 脂肪烃	119
47.1 饱和烃	119
47.2 不饱和烃	121
47.3 不饱和烃的加成反应	122
§ 48. 芳烃	124
§ 49. 跟碳单键连接的官能团	126
§ 50. 以复键跟碳连接的官能团的反应	128
§ 51. 酮-烯醇互变异构	129
§ 52. 有机金属化合物	129
§ 53. 天然有机化合物	130
53.1 蛋白质	131
53.2 碳水化合物	131
53.3 脂类	132
53.4 核酸	132
53.5 萜烯和甾族化合物	134
53.6 生物碱	134
练习题	135

第 11 章 高分子

§ 54. 有机高分子的分类	136
§ 55. 高分子的合成和化学结构	137
§ 56. 高分子的立体化学	138
§ 57. 低分子固体和高分子的差别	140
§ 58. 高分子的固体结构	140

§ 59. 橡胶	141
§ 60. 高弹性的温度变化	142
§ 61. 性质的改良	143
§ 62. 高分子和公害	143

第 12 章 化学分析

§ 63. 水溶液中的电离平衡	144
63.1 溶解和电离	144
63.2 酸和碱	147
63.3 弱酸、弱碱的电离	148
63.4 缓冲溶液	150
63.5 溶度积	151
§ 64. 仪器分析	153
64.1 光谱分析	153
64.2 色谱分析	156
64.3 质谱分析	159
练习题	161

第 13 章 放射性元素

§ 65. 天然放射性元素	162
§ 66. 放射线的种类	163
§ 67. 放射性元素的衰变	164
§ 68. 放射系	166
§ 69. 原子核的组成	167
§ 70. 原子核的稳定性和放射能	169
§ 71. 核嬗变和人工放射性元素	170
§ 72. 核分裂和核聚变	172
72.1 核分裂	172
72.2 核聚变	174
§ 73. 放射性同位素的利用	174

练习题.....	175
练习题解答.....	177
附录.....	182

第 1 章 基础篇

§ 1. 原子序数

1869 年门捷列夫 (Менделеев) 将元素按原子量的顺序列出了表, 发现性质类似的元素是周期地出现的。表 1 是他早期排列的一张周期表。这个表中有许多位置空着, 这就成为发现新元素的线索。例如, 表中的第三族, 在第五周期中 Al 和 In 的中间有一个空位。门捷列夫把这空位置中的未知元素起名为“埃卡铝”。“埃卡”在梵文中意味着 1, 意思是“铝 + 1”(类铝)。

表 1 门捷列夫早期的元素周期表

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1 周 期	H							
2 周 期	Li	?	B	C	N	O	F	
3 周 期	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4 周 期	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe ? ? Cu
5 周 期	?	Zn	—	—	As	Se	Br	
6 周 期	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	? ? ? Ag
7 周 期	?	Cd	In	Sn	Sb	?	?	
8 周 期	Cs	Ba		—	—	—	—	—
9 周 期				—	—		?	?
10 周 期				—	Ta	W	—	? ? ? ?
11 周 期	?	Hg	Tl	Pb	Bi			
	R ₂ O	R ₂ O ₂	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ RH ₄	R ₂ O ₅ RH ₃	R ₂ O ₆ RH ₂	R ₂ O ₇ RH	R ₂ O ₈

门捷列夫推测,这个未知元素的原子量在铝的原子量 27 和钪的原子量 115 的中间,大约是 70 或是 68。这个未知元素属于含铝的一族,是跟铝相似的白色轻金属,比重是 6.0 (克/厘米³)。这个大胆的预言被 1875 年发现的镓 (Ga) 几乎完全证实了。镓的原子量是 69.72, 比重在 20℃ 时是 5.0 (克/厘米³), 其他的化学性质也跟门捷列夫的推断一致。

门捷列夫的预见说明,周期律是原子结构的关键。也就是说,元素所具有的固有性质,正是由它在周期表中占有的地位决定的。他的周期表引起了许多未知元素的发现,对化学作出了伟大的贡献,但是后来出现了不少矛盾。例如,在表 1 里第 7 周期的 VI 和 VII 中的“?”表示两个未知元素。在硒 (Se) 的下面是碲 (Te), 在溴 (Br) 的下面是碘 (I), 根据它们的性质,各自占有一个位置。精密地测定原子量后发现,碲的原子量是 127.60, 比排列在后面碘的原子量 126.9045 大。怎样来解释这种颠倒现象呢? 当时鉴于门捷列夫的名声,也有化学家把比碲还要大的原子量让给了碘。但是经过不断精密的测定,越来越清楚证实了这种颠倒。

1913 年摩斯莱 (Moseley) 测定了从铝到金的许多金属的标识 X 射线,发现各元素的原子序数 Z 跟标识 X 射线的波长 λ 之间有严格的规律。

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = k(Z - Z_0) \quad (1.1)$$

式中 Z_0 和 k 是由各标识 X 射线决定的常数。这个实验式很快被应用到发现新元素方面去了。铪 (Hf) 和铼 (Re) 就是用这个实验式发现的新元素。然而,上式的重要性还不限在于发现新元素,在周期表上只是顺序数的原子序数,越来越清楚地显示出它有更本质的意义。原子序数是带有特征的元素的重要数字,也是了解原子结构的重要关键。

原子序数 Z 的原子核带有 Ze 的正电荷,核外电子数是 Z , 它的电荷总量是 $-Ze$ 。 e 是单位电荷(基本电荷), $e = 4.803 \times 10^{-10}$ 静电单位。 有关原子结构将在第二章详细说明,而有关知识都是在摩斯莱的研究后逐步得到的。

上述碲和碘的问题,在同位素被发现后又进行了深入的研究。原子序数 53 的碘的同位素只有一种,质量数是 127。相反,碲的同位素有 120、122、123、124、125、126、128、130 等八种,而 128 和 130 的同位素占全部同位素的 66.19%。门捷列夫按原子量顺序来排列元素的观点,作为一种近似法是合理的。过了大约半个世纪以后,经过摩斯莱的修正,终于成为今天的周期表。

§ 2. 阿佛加德罗常数

1811 年阿佛加德罗(Avogadro)把分子作为物质的最小粒子,提出一个假说:在同样温度、同样压强下,同体积的气体中都含有同样数量的分子。这个假说巧妙地说明了盖·吕萨克(Gay-Lussac)的气体反应定律,但是当时有很多学者忽视这个假说。直到 1858 年,由于坎尼扎罗(Cannizzarro)的大力宣传,才被学术界所公认。如果这个假说是正确的话,那么 1 摩尔气体(0°C , 在 1 大气压下占 2.2414×10^4 毫升的气体),不管是什么气体都由一定数量的分子组成。这个数叫做**阿佛加德罗常数**(Avogadro number)。用实验测定阿佛加德罗常数,并探讨是不是真的不管什么气体都是常数,就成为检验阿佛加德罗的假说是否正确的工作。

阿佛加德罗常数是在 20 世纪初由贝仑(Perrin)测定的。从由于布朗运动粒子发生的位移,以及气体随高度不同而发生的密度变化来判断,这个常数接近 6×10^{23} 。

阿佛加德罗常数的精密测定法,是建立在电解时法拉第常数