

大学化学

上册 [美] Bruce H. 马亨 著



大学化学

上册

〔美〕 Bruce H. 马亨 著

复旦大学无机化学教研组 译

谢高阳 金若水 顾莎菲 校

上海科学技术出版社

UNIVERSITY CHEMISTRY

Bruce H. Mahan

Addison-Wesley Publishing Company,
Inc., 3rd ed. 1975

大学化学

上册

〔美〕 Bruce H. 马亨 著

复旦大学无机化学教研组 译

谢高阳 金若水 顾莎菲 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 12.875 字数 340,000

1982年11月第1版 1982年11月第1次印刷

印数 1—14,500

书号: 13119·1018 定价:(科五) 1.60 元

内 容 提 要

本书共十九章，译本分上、下两册出版。上册为一至九章，内容包括化学基本定律、原子论、气体、固体、液体和溶液、化学平衡、电离平衡、氧化还原反应、化学热力学及化学动力学方面的基础知识。下册为十至十九章，第十至十三章包括原子的电子层结构、化学键、分子轨道、元素的周期性等内容。第十四至十六章按金属、非金属和过渡元素扼要地介绍了元素的描述化学知识，及结晶场理论、配位场理论等现代络合物结构理论。最后三章对有机化学、生物化学、核化学等领域的基础知识作了浅近的叙述。

本书适宜于综合大学和师范大学化学系一年级学生和工科、师专等院校的无机化学、普通化学教师阅读和参考。

译者序

Bruce H. Mahan 教授编写的《大学化学》是一本水平较高的大学一年级教科书。在美国为部分著名大学使用，享有盛名。1965年以《普通化学》为名发行第一版，后来更名《大学化学》，到1975年已是第三版了。

为了提高大学一年级的教学水平，作者分析了学生的基础，根据自己的经验，将一些通常在高年级讲授的材料选入本书。尽管起点较高，但是考虑到学生的接受能力，在材料的取舍和表达上，作者下了功夫，做到取材适当，概念清楚而确切。

本书在内容安排上不同于一般教科书的习惯写法，它将物质的宏观性质放在微观结构之前，体现了由浅入深、由表及里、循序渐进的原则，便于学生接受。作者在写作思想上的一个特点是十分注意化学理论和观念的实践基础，强调化学观念来自化学研究的实验经验。在介绍理论观念时注意与实验事实相联系，并对各种理论作出评价。逻辑严谨，对于培养学生的思维能力是有好处的。

作者在写作过程中注意思想性的贯彻和概念的灵活运用，例如在当量概念的产生、摩尔概念的应用、半反应法配平氧化还原方程式等一些地方，都有很精彩的落墨和独到的见解。此外，在讨论定比定律之后，提出非化学计量化合物并指出其重要性，增加生物化学一章，说明作者对于当前化学领域的新发展的重视。这些无疑都是本书成功的地方。

我校自1977年以来，在一年级化学课中都不同程度地选用了本书的材料，得到师生的良好反映，因此我们在教学之余把它翻译出来，献给为辛勤培养四化建设人才的大专无机化学、普通化学教师和为祖国而勤奋学习的大学一年级学生。

参加本书翻译的有：王惠琴、何世辉、李学梅、李承瑞、邵翠琪、张华麟、徐燕、蒋安仁、俞誉福、顾其敏和华东师范大学乐美卿。译稿由谢高阳、金若水、顾莎菲校订。我们力求能尽量体现原著的思想和观念，注意译文在科学上的正确性，但由于我们水平有限，要做到这些仍然力不从心，错误和不妥之处，尚祈读者惠予指正。

一九八一年三月

第一版前言

这是一本普通化学教科书，是为那些学过高中化学课程的学生编写的。本书是根据我对那些已学过 Chem Study 和 CBA 所制订的两种新型课程之一的“标准”高中课程，和少数学过为进大学深造而设置的高级高中课程的学生的经验而设计的。写一本建立在已往经验之上而又强调基本原理的书，是有一些困难的。我和其他大学教师都有这样的经验：至今还没有那种可以被大多数新生充分理解而能在起始大学课程中省去的传统基本材料。当然，教师还是可以利用学生对最基本的化学概念的已有了解来批判地处理基本素材，这对于会另外考虑复习材料去钻研的学生来说是会受到普遍欢迎的。这就是我撰写本书所遵循的方针。书中讨论了所有重要的基本概念，但我希望用一些比学生所了解要深一些的观点来进行讨论。

利用学生已有的基础还有这样的好处，那就是使我们可能在本书中安排一些通常仅在高年级和研究生的物理、无机和有机化学中学习的新材料。基础热力学、反应速率和化学键理论的概念最适合于普通化学课程，因为它们可以直接用来组织无机化学和有机化学的描述性材料。但是要避免介绍的材料超出多数一年级学生接受能力的偏向。“荟集”过多过深的材料，会使学生产生一种他已经“什么都懂”的无所谓态度，没有真正掌握课程的要领，就会影响学生学好高年级的课程。因此，我力求只讨论对普通化学课程有用而又有助于描述目前专业化学家们在干什么的那些深入概念。

本书的结构与那些在一开始就介绍原子电子结构的详细描述的新近格式稍有不同。开头四章，主要涉及物质的宏观性质，原子论的起源和化学计算。随后五章，着重于化学反应和体系的特征的

描述。其中，第五、六、七章，逐步深入地讨论化学平衡问题。因此，前七章实际上包括了全部定量化学的内容。如果实验课具有定量性质的话，这样安排是非常合适的。第八章是化学热力学的引论，它把依数性和化学平衡的现象统一了起来，在这里引入的热力学概念，将在描述化学的各章中反复运用。第九章讨论化学反应速率的问题，并强调了反应机理的观念。

接下来第十和十一两章，涉及原子的电子结构和化学键的性质。第十章的部分内容专门讨论量子论的历史发展，目的在于说明我们对原子结构和量子论的知识是实验演绎得来的，而不是象有些基础教材所暗示的那样：是“从天上掉下来的”。要明确地说化学键是简单的、有用的、本质上是正确的，那是很难的。我试图介绍一种简化的观点，并且强调它的近似性和有时它有不确切之处。

最后几章包括有机化学和无机化学的描述性材料，其普遍的论点是：化学是有意义的；在化学行为上的那些关系、趋势和相似性可以根据化学键、热力学和周期表来理解。这些章节也包括了前面提及的概念的某些推广，例如硼氢化合物中的键和物质的磁性。

本书的结构主要受我的这样的一种感受所支配，即要给学生一种这样的基础，使他们尽可能在课程的早期做定量实验。然而，我也想过另一种写法，要是教师喜欢这种结构的话，有关原子结构和化学键的第十和十一章可以直接放在第一章后面讲。论述热力学的材料可以推迟，放到第十三章的描述性材料之前去介绍。在第三章中关于固体结构的许多内容可以结合描述性材料，或结合化学键的材料来讨论。

本书主要适用于致力科学的学生，其中包括主修生物学、工程学科，医预科和物理、化学的学生。在第六章和以后用了微积分，同时选读的微积分导论课程可以提供完全足够的数学基础。

第三版前言

在编写《大学化学》第三版时,我的指导思想依然是:化学家和运用化学的人们必需掌握大量的适合于培养一年级大学生的技能和知识.因此,一年级化学课程的重点应当在于引导学生透彻地理解基本概念以及化学计量和平衡的数学运算;并提供有关原子、分子的电子结构,化学动力学,热力学,物质的状态和元素描述化学的有用概论.随着化学概念的系统化和阐明取得了实质性的进展,出现了一种在一年级课程中日益增添这方面的材料,而常常以从课程中删去描述化学的有意义部分为代价的倾向.化学基本上受人们渴望揭示和理解大量物质的性质所推动的,我认为,如果学生和教师忽视了这一事实的话,这将是一个错误.概念材料应当说明事实材料,而不是排除后者.

因此,在这第三版中,我已经增补了描述无机化学和有机化学的新材料.同时也包括了电化学实用方面的讨论和热力学对热机的应用.在原子核一章中因加入了辐射地质年代学、辐射的化学效应,在恒星中元素的合成以及核裂变和核聚变作用作能源等方面的内容而把它大为扩充了.

我想保留原来各版中所采用的传统的 OGS 和热化学混合单位制,因为这是在一年级学生所遇到的许多参考书中所采用的.然而加了一个国际单位制(SI)的补遗.在全书的适当场合,有些结果将同时以两种或更多种的单位制给出,使学生得以熟悉 SI 制以及它和其它单位制之间的关系.

目 录

译者序

第一版前言

第三版前言

第一章 化学计量和原子论基础	1
1.1 原子论的起源	1
1.2 原子量和分子式的测定	7
1.3 摩尔概念	18
1.4 化学方程式	20
1.5 化学计算	22
1.6 小结	30
第二章 气体的性质	33
2.1 气体定律	33
2.2 气体分子运动论	46
2.3 分子速率的分布	58
2.4 热容量	63
2.5 非理想气体	65
2.6 迁移现象	71
2.7 小结	80
第三章 固体的性质	85
3.1 固体的宏观性质	85
3.2 固体的类型	89
3.3 X 射线和晶体结构	94
3.4 晶格	102
3.5 一般的晶体结构	105
3.6 固体结构中的缺陷	115
3.7 固体的热学性质	119
3.8 小结	123

第四章 液体和溶液	126
4.1 液体的动力学理论	126
4.2 相平衡	132
4.3 溶液的性质	142
4.4 理想溶液	146
4.5 非理想溶液	156
4.6 溶解度	158
4.7 小结	165
第五章 化学平衡	168
5.1 化学平衡的本质	168
5.2 平衡常数	173
5.3 外界因素对平衡的影响	182
5.4 非理想情况的平衡	186
5.5 应用平衡常数的有关计算	187
5.6 小结	193
第六章 水溶液中的离子平衡	197
6.1 难溶盐	197
6.2 酸和碱	206
6.3 计算	210
6.4 水解	219
6.5 缓冲溶液	222
6.6 电离平衡的严格处理	228
6.7 酸碱滴定	233
6.8 多级平衡	236
6.9 小结	245
第七章 氧化还原反应	250
7.1 氧化态	251
7.2 半反应的概念	253
7.3 氧化还原反应式的配平	255
7.4 原电池	260
7.5 Nernst 方程式	269
7.6 氧化还原滴定	275

7.7	电解	279
7.8	电化学的应用	281
7.9	小结	287
第八章	化学热力学	292
8.1	体系、状态和状态函数	293
8.2	功和热	295
8.3	热力学第一定律	298
8.4	热化学	303
8.5	自发变化的准则	311
8.6	熵和第二定律	315
8.7	熵的分子解释	319
8.8	绝对熵和第三定律	322
8.9	自由能	325
8.10	自由能和平衡常数	328
8.11	化学电池	333
8.12	平衡与温度的关系	336
8.13	依数性	338
8.14	热机	341
8.15	统计热力学	344
8.16	小结	350
第九章	化学动力学	357
9.1	浓度效应	358
9.2	反应机理	365
9.3	反应速率与化学平衡	378
9.4	气体反应的碰撞理论	380
9.5	温度效应	386
9.6	溶液中的反应速率	389
9.7	催化作用	392
9.8	小结	398

化学计量和原子论基础

物质的原子论是我们了解化学现象的基础。该理论以它详尽而精确地描述物质世界中似乎不可知的部分而著称。它集中了科学中最重要的概念。本书将始终借助原子论来组织和理解化学现象。由于原子概念被反复论证为有用的、详尽的和巧妙的，人们不禁会问，这样的概念究竟是怎样产生的。本章将简要地概述原子论的起源，并说明它是如何随着化学的成长而发展的。

1.1 原子论的起源

将公元前 400 年希腊哲学家的“原子论”与当代的原子论相对比是颇为有趣并富有启发性的。古希腊原子论的提出是为了解决一个逻辑上的矛盾：人们一方面观察到自然客体处于永恒的变化状态；另一方面又不可动摇地相信实物是永恒存在的。希腊人感到，如果把不可见的原子视为宇宙永恒要素，而以它们的运动来说明观察到的变化，那么就可以摆脱这个哲学上的困境了。

显然，诸如混合、蒸发、腐蚀和沉淀等现象可以很容易地用这种粗糙的原子图象来“解释”。这一原子观念稍经发挥还能概括物质的许多性质。固体的原子只要具有广延性，它们就能借此彼此连接，形成坚硬的物体；液体的原子只要是平滑的，即可相互流过；而某些化学品有味道，则是由于它们原子的尖棱刺舌所致。尽管有些观念异常精确（生波罗中的酶分子确实是因破坏蛋白质的结构而“刺”舌的），但它们纯属猜想。希腊原子论缺乏科学理论的基本特征：它没有严格的实验支持和验证。既然它是由猜想构成的，

它也能被进一步的猜想所推翻。由于原子的简单性和自然界的复杂性，于是就产生了异议。某些细小而无生命的东西怎么能产生生命体呢？自然界的千变万化怎么会由那些在希腊人看来彼此只有微小差别的粒子所引起的呢？由混乱运动着的一堆粒子组成的物体怎么会有可以预见的行为呢？这些都是至今仍为我们所关心并促进近代原子不断改进的问题。这些也是在公元前四十年导致人们放弃原子论这种积极的哲学思想的问题。一种猜想又被另一些猜想所推翻或严重动摇，这样的情况持续了将近二千年。

可以说，*Dolton*、*Gay-Lussac* 和 *Avogadro* 在十九世纪初发表的工作为人们相信原子的存在提供了逻辑基础。可是，这些科学家的贡献同两千年前的无效推测究竟有什么区别呢？早在 *Dolton* 以前一个半世纪，象 *Boyle* 和 *Newton* 这样的杰出人物都已应用过物质的粒子描述，但为何却把 *Dolton* 称为原子论之父呢？*Dolton* 和 *Gay-Lussac*、*Avogadro* 的共同之处在于他们都关心用定量实验来检验一个概念，并且他们的成功也就在于证明了若干实验数据可以总结为几条有关物质行为的普遍规律。*Dolton* 的贡献并不是他提出了什么惊人的创见，而是他明确地阐述了一套有关原子性质的假设，一套强调重量是最基本的原子性质的假设。

Dolton 在他所能得到的粗糙的实验数据的基础上提出：存在有不可分割的原子；不同元素的原子具有不同的重量；原子以各种简单整数比结合成化合物。如今我们知道，这些假设并非完全正确，但它们第一次合理地说明了化合反应的定量定律。由于化合定律首先令人信服地从实验上证明 *Dolton* 观念是基本正确的，所以它们成了原子论的实验基础。现在就让我们考察一下每一条定律在原子论发展中的作用，以及它们在今天的适用程度。

问题 你认为下列现象中哪些能构成原子存在的定性证据：晶体有清晰的棱边；固体在液体中的溶解；气体有高度的压缩性，而液体和固体却没有；小粒子在气体和液体中的悬浮现象；化学变化的发生；等等。你能想出可以说明上述部分或全部现象的其它模型吗？

定比定律

在一给定的化合物中，组分元素总是以相同的重量比相化合，而与该化合物的来源及制备方法无关。对熟悉原子论的人来说，这个定律显然与下面的原理是一致的，即给定化合物的各个分子中所含的组分元素的原子数是相同的。因为各元素的原子有一定的平均重量，所以这个化合物的重量组成就是一个决定于原子量及分子式的确定值。在1807年Dalton发表他的原子论以前，定比定律已由实验所确立，理论与实验的一致，更利于并促使它为人们所接受。可是，定比定律决不是原子论的正确性的证明。论证原子论和定比定律一致性的论点可以更严格的表述为：假如存在原子，假如化合物是由这些原子按某种特殊方式相互作用而形成的，那么，我们就可以预料，一给定化合物的所有分子应含有相同的原子数。而且，假如给定元素的所有原子都具有相同的重量，那么，化合物必然有一定的重量组成。Dalton认为，上述那些有条件的陈述都是对的；但要证明它们只凭这些推论与实验相一致是不够的，还需要更多的事实。然而可以说，用任何不依据原子概念的理论，又不加更多的重要假设，要去解释定比定律是难以想象的。

定比定律对原子论的发展至为重要，令人惊奇的是在许多场合下，这个“定律”对观察的现象来说不过是一个粗略的近似而已。首先，任何化合物的重量组成是由组分元素的原子量决定的。对于有一种以上同位素的元素来说，它的原子量是一个平均值，该值取决于同位素的组成，显然，这与元素的来源有关。因此，元素的原子量和化合物的重量组成必然是可变的，故也就不能严格地服从定比定律。出入最大的是硼，其原子量范围可以从10.82到10.84，因为在自然界，同位素 B^{11} 与 B^{10} 的丰度比是可变的。幸而，自然界大多数元素同位素组成的变化比硼小，仅在最精密的工作中才会遇到麻烦。

还有一种更严重的违背定比定律的情况。由简单的分立分子组成的化合物确实具有确定的原子组成和重量组成，但是实验事

实也表明,在离子型固体如氧化锌、硫化亚铜和氧化亚铁中,相对的原子数有明显的变化。例如:硫化亚铜的组成由 $\text{Cu}_{1.7}\text{S}$ 到 Cu_2S 。原子组成可变的物质称为非化学计量化合物,在过渡金属的硫化物和氧化物中可以找到这类情况的非常突出的例子。

原子论是怎样说明存在有化学计量和非化学计量两种化合物的呢?首先,考虑一个由简单的分立分子组成的化合物,如一氧化氮 NO 。显然,为了使一氧化氮的原子组成偏离 1/1 的比例,就必须以某种方式改变每个一氧化氮分子的原子组成。但是,一氧化氮分子可能发生的最小变化是在该分子中加入一个氮原子或一个氧原子,结果生成 N_2O 或 NO_2 ,而这两种化合物的化学性质人们一致公认它们是完全不同于一氧化氮的。从而可以断定,如不产生新的化学物种,一氧化氮的原子组成是不会改变的。因此,一氧化氮的原子组成和重量组成是恒定的,而且所有的分子化合物都服从定比定律。

不包含分立分子的固体化合物,其情况完全不同。制备原子比为 1/1 的结晶 TiO 是可能的,但若改变制备的条件,则可得到组成范围在 $\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ 到 $\text{TiO}_{0.69}$ 之间的晶体。X 射线研究表明,在所有这些晶体中,离子的空间排列都是相同的。由于晶体的制备条件不同, Ti(II) 离子和氧离子按不同的分数在它们原来可能占有的晶格位置上缺位,于是氧化钛(II)就不服从定比定律。这种原子组成的变化并不影响化学性质,因为氧化钛(II)并不含有分立的分子,就总体来看,晶体中原子比例的改变并不引起晶体结构的变化。与之相反,晶体的电学和光学性质对原子组成很敏感,因为非计量化合物的电阻率和颜色均随原子比的改变而发生显著的变化。

图 1.1 指出了怎样通过晶格空位(如在 TiO 中)或出现额外的间隙原子(如在 ZnO 中)而产生非化学计量现象。它表明,假如一种原子具有多种氧化态,即使少了几个一种价态的离子,它还能保持晶体的电中性。过渡金属化合物中非化学计量现象之所以很常见,其原因就在于此。

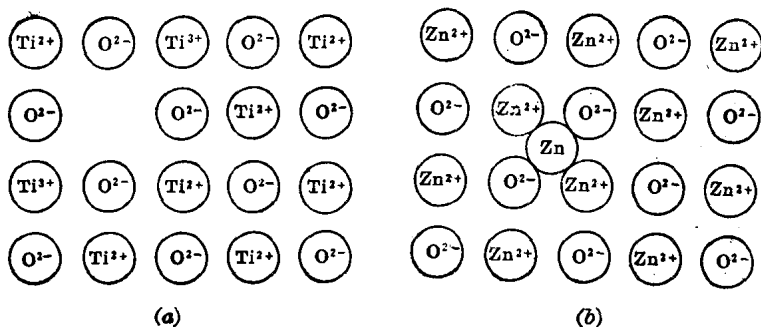


图 1.1 离子型固体中非化学计量的图示

- (a) 失去一个 Ti^{2+} , 但由于存在两个 Ti^{3+} , 故仍保持电中性;
 (b) 一个中性的 Zn 原子占据了晶体结构中的一个间隙位置

必须指出, 十九世纪初化学家们用来“证明”定比定律的某些化合物, 事实上是非化学计量的! 这种组成上的变化被早期化学分析的较大误差所掩盖了。因此, 这条对原子论的发展起过重要作用, 而且如今仍是化学计算基础的“定律”, 不过是一条近似的定律, 当初曾用以“证明”它的数据还不足以暴露其不足之处。这是物理科学中的普遍情况: 由实验得到的定律, 它的正确性取决于实验的准确性和研究过的事例的多少。当在更广泛的情况下做了更精确的实验以后, 定律就可能需要修改, 或不得不放弃, 以支持一个更普遍的概念。在认识到它的局限性后, 保留定比的观念还是有益的。

问题 化合物通常定义为具有一定重量组成的物质。显然, 这定义不能包括非化学计量的“化合物”, 你能想出某些其它性质可以用来确定和定义化合物吗? 是否确实需要有一个精确的定义?

倍比定律

如果两元素形成一种以上化合物, 则与相同重量的某一元素相化合的另一元素的重量之间呈简单的整数比。氮的氧化物十分满意地证明了这个原理: 在 N_2O 、 NO 和 NO_2 中, 与 16g 氧化合的氮的重量分别是 28、14 和 7g, 其比例为 4:2:1。只是在 Dalton 提出了形成化合物时化合的原子呈整数比的假设以后, 倍比定律