

高等学校教学参考书

# 化学原理

上册

〔美〕 W.L.MASTERTON E.J.SLOWINSKI 著

华彤文 方锡义等译

北京大学出版社

本书译自美国 W. L. Masterton 和 E. J. Slawinski 合编的 *Chemical Principles* 第四版 SI 本(1977 年)。这是现今美国大学一年级广泛采用的普通化学教材之一。全书共分二十五章，译本分上、下两册。上册包括化学基本概念、物质三态、原子结构、周期律、化学键、化学热力学、化学平衡和反应速度等十六章。下册包括沉淀反应、酸碱反应、氧化还原反应、络合反应、核反应、高分子等九章，以及附录、词汇注释等。本书可作为高等院校理工科普通化学参考教材。

参加本书翻译工作的有华彤文、方锡义、项斯芬、杨骏英、应礼文、杨以文、裘炳毅、胡学复、王连波、常天林、范景晖。全书由方锡义统一整理，华彤文、苏勉曾校阅。插图由胡学复按原书描绘。

## 译序

本书译自美国 W. L. Masterton 和 E. J. Slowinski 合编的 *Chemical Principles* 第四版 SI 本 (1977 年)。该书是近年来美国大学一年级采用最广的普通化学教材之一。与这本教材配套的有《化学原理实验》、《化学原理学生指南》、《近代描述化学》、《定性分析及水溶液中的离子性质》、投影演示实验、自学录音带、幻灯片等十多种教材，都由 W. B. Saunders 公司出版。

本书内容广博，差不多涉及化学基础的各个方面。原书作者善于引用自然界、人类历史和社会生活及化学实验室的丰富的化学现象，深入浅出地介绍各种基本化学概念和化学知识，有利于引导初学者入门，并引起他们对化学的兴趣。本书针对一年级学生的特点，在讨论各种化学原理时，尽量避免繁重的数学推导，而着重于阐明其物理意义。尤其在介绍化学热力学、动力学和物质结构的各种原理时，做得比较成功。本书还注意介绍当今人们所关心的能源和环境污染等方面的化学知识，反映了时代特色。本书全部采用国际单位制 (SI 制)，有利于这种单位制的普及和推广。

本书内容的起点可以和我国目前中学教材相衔接。就全书而言，由浅入深，达到了相当的深度和广度。作为一本入门的教科书，书中对有些概念和定义难于阐述得十分严格，这些方面读者可在后续课程中逐步深入。

原书各章都有若干简明生动的边注，中文译本限于版面，以脚注形式附于页尾，用 \* 号表示。有些不宜离正文太远的边注则以

括号附在有关文字之后。个别边注已删去。

原书各章的习题都分四组。第一组是基本概念题，每题说明一个原理，第二组与第三组是成对并排的，第四组是难度较大的带有 \* 号的综合性习题。译本则全部按题号顺序排列，各组之间以 \* \* \* 隔开，便于读者选用。本书第三、四两组习题的选解已简编成册，同时出版，可供教师参考。

书中人名仍用英文，未加翻译。附录无机化合物命名法，照原书内容译出并附带介绍中文命名规则。词汇注释仍按原词汇英文次序排列，英文和中文对照，然后是注释的译文。原书所附索引和十七张彩色照片，以及与照片有关的几个习题译本中删去了。

本书的翻译工作曾得到北京大学化学系普通化学教研室许多同志的关怀和北京大学出版社责任编辑李彦奇同志的热情帮助，在此一并表示感谢。

由于我们水平有限，时间又较仓促，译文一定有不少缺点和错误，希读者批评指正。

译 者

1980年2月于北京大学

## 原序

前两年，作者在从事《化学原理》第四版的编写之际，时常有人问起：“教科书很成功，何故还要修改？”对这个问题的回答很多，而且都出自作者内心。作者旨在改进这本指导学生入门的教科书，使它比旧的版本更加条理分明，更加富于趣味。作者主要是根据用过本书第三版的许多大学一年级学生的意见进行修改的。在他们中间还包括作者之一的妻和子；他们指出书中某些论证应该进一步阐述清楚。他们这种直率的（有时是尖锐的）意见对作者特别有帮助。

作者同时受到选读普通化学课程的学生成份变动的影响。学生中只有少数是主修化学的，多数是准备从事其它方面的工作，如工程、生物、药物以及别的有关行业。他们对抽象的理论并无多大兴趣，而是希望知道如何将化学原理应用到他们感兴趣的领域中去，更为普遍的是，如何应用到他们周围的环境中去。有了以上的想法，作者愿一如既往，将实际知识与理论融合一起，着眼于理论的应用而非它们的推导。经过修改，增添了当今引人注目的话题，例如能源危机（第四章）以及更为广阔的资源枯竭问题（第七章）的讨论。

前几版沿用的基本结构和标题顺序继续保留。和以前一样，开始几章（第一至五章）着重化学的定量实验方面。描述性无机化学仍旧围绕反应类型安排（第十八章沉淀反应，第十九、二十章酸碱反应，第二十一章络离子生成以及第二十二、二十三两章氧化还原反应）。有三章基本上是新加的：第七章（周期表），第

十章（有机化学导论）和第二十五章（天然聚合物与合成聚合物）。新增添的几章作用在于，相对于理论部分而言，一定程度上增加了描述性化学的份量。

为求得论证明确简洁，主要讨论化学原理的几章都经过重新审阅。曾在前几版造成困难的第四章有关热化学的讨论已经彻底改写（多次）！下述方面也进行了虽不充分但很重要的改动：电子结构（第六章），化学键（第八章），气态平衡（第十五章）以及反应速度（第十六章）。所有这几方面的习题基本上也是新的。“历史回顾”（第三版大家熟知的一个特色）的篇幅有所扩大，增添了 G. N. Lewis 与 Michael Faraday 的小传。

第四版又有一些新的特色。最明显的是书的中间出现了一组彩色照片。为此作者要感谢 Ray Boyington 和 Ruven Smith；这是一对业余的但是（蒙他们自己承认）技术高超的摄影师。本版正文之后首次增加了一份本书使用的化学词汇的注释。每一章之后，还增加了若干特别直接易懂的习题，每一题说明一个原理。作者建议在学生学完一章之后，就紧接着演算这些习题，以检验他们对所学内容的理解程度。随后他们可以运算其它习题；这些习题仍按第三版的做法，是“成对”编排的。

眼下每一位化学教科书编著者都面临一种抉择，即国际单位制（SI 制）究竟应该用到何种程度。除美国外，这种单位制已在多数国家使用。尤其是，加拿大的中等学校已经普遍采用了这种单位制。为此缘故，看来有必要为《化学原理》第四版准备一个专门版本，其中自始至终采用 SI 单位。在 SI 版中：

- 能量用焦耳或千焦表示
- 距离用米或者纳米表示
- 体积用立方米、立方分米或立方厘米表示
- 压力用帕斯卡、千帕或有时用大气压表示

普通版也同时出版，其中着重美国学生（和教员）更为熟悉的单位（如卡、埃、升和毫米汞柱等）。

有几种补充材料可以和本教材同时使用；其中随本版新出版的有：

1. *Student's Guide to Chemical Principles*, Raymond Boyington 与 W. L. Masterton 著，此书内容有每章总结、自我测验题与基本技巧等。

2. *Keller Plan for Self-Paced Study with Chemical Principles*, Joseph L. Clouser 著。

3. *Workbook for General Chemistry with Audio-tape Lessons*, B. K. Shakhshiri 著。

4. *Mordern Descriptive Chemistry*, Eugene Rochow 著；此书篇幅不长（250 页），系平装本，专供希望了解更多元素性质和反应知识的教师使用。

作者怀着愉快的心情向为本书作出重要贡献的麦克莱斯特学院与康涅狄格大学的同事们致谢。特别要提到 Chic Waring，他对于教程内容及其安排所提出的见解总是令人赞赏的，并时常得到采纳。马里兰大学 Jon Bellama, 堪萨斯大学 Clark Bricker, 克莱顿初级大学 Bill Fisher, 乔治亚州立大学 Curt Sears, 伦道夫·梅肯学院 Conrad Stanitski, 以及渥斯特学院 Ted Williams 都对本书第三版提出了详尽而实事求是的评论；还有：得克萨斯（阿灵顿）州立大学 Andy Ternay; 佛罗里达州立大学 Ed Mellon; 马萨诸塞（阿姆荷斯特）大学 John Chandler; 加利福尼亚（芝哥）州立大学 Grover Willis; 加拿大道生学院 Peter Berlow; 以及德拉瓦大学 Carl von Frankenberg, 我们谨此一并致谢。海军学院 Joe Wiebush 审读了本版手稿。他是作者喜爱的一位书评作家；他的书评简短而讨人喜欢。作者十分感谢卡加立大学 E. B.

Robertson 教授和加拿大政府标准委员会 T. Melski 先生；本书 SI 版正是由于他们的倡议而设立的。最后，作者对 W. B. Saunders 公司的全体职员，特别是编辑 John Vondeling 为本书出版而作出的努力深表谢忱。John 对待他的工作，具有无限的精力、适度的耐心和质朴无华的技艺，作者对他满怀感激之情。

William L. Masterton

Emil J. Slowinski

# 目 录

<b>第一 章 化学是一门实验科学 .....</b>	<b>1</b>
1.1 测量 .....	2
1.2 物质的种类 .....	16
1.3 纯物质的鉴定 .....	17
1.4 将物料分离为纯物质 .....	20
习题 .....	25
<b>第二 章 原子、分子和离子 .....</b>	<b>30</b>
2.1 原子理论 .....	30
2.2 原子的组成 .....	33
2.3 分子和离子 .....	38
2.4 原子的相对质量——原子量 .....	41
2.5 原子的质量、Avogadro 常数 .....	46
2.6 分子的质量——分子量 .....	47
历史回顾——十九世纪的原子量 .....	48
习题 .....	54
<b>第三 章 化学式和化学方程式 .....</b>	<b>60</b>
3.1 化学式 .....	60
3.2 由分析得出最简式 .....	61
3.3 从最简式得到分子式 .....	65
3.4 摩尔 .....	65
3.5 化学方程式 .....	68
3.6 化学反应中的质量关系 .....	70
3.7 有限试剂、理论产量和实际产量 .....	72
习题 .....	75

<b>第四章 热化学</b>	81
4.1 焓变—— $\Delta H$	81
4.2 热化学方程式	84
4.3 生成热	87
4.4 键能(键焓)	91
4.5 热效应的测量——量热法	95
4.6 热力学第一定律	98
4.7 能源	104
习题	111
<b>第五章 气体的物理性质</b>	118
5.1 气体的通性	118
5.2 大气压与气压计	119
5.3 理想气体定律	122
5.4 理想气体定律的应用	131
5.5 气体混合物、Dalton 分压定律	137
5.6 实际气体	139
5.7 气体分子运动论	142
习题	151
<b>第六章 原子的电子结构</b>	157
6.1 原子和分子内电子的某些特性	157
6.2 量子论的实验基础	160
6.3 Bohr 氢原子理论	165
6.4 波与粒子	169
6.5 原子的电子排布	177
6.6 电子构型的实验佐证	193
习题	196
<b>第七章 周期表与元素性质</b>	201
7.1 周期表的结构——竖的关系	201
7.2 与电子构型的联系——横的关系	204

7.3 元素性质的递变 .....	207
7.4 根据周期表进行估计 .....	214
7.5 元素的资源 .....	216
关于周期表的历史回顾 .....	223
习题 .....	226
<b>第八章 化学键 .....</b>	<b>230</b>
8.1 离子键 .....	231
8.2 共价键的本质 .....	238
8.3 共价键的特性 .....	241
8.4 Lewis 结构——八隅规则 .....	245
8.5 分子的几何形状 .....	253
8.6 杂化原子轨道 .....	260
8.7 分子轨道 .....	264
习题 .....	270
<b>第九章 物理性质和结构的关系 .....</b>	<b>277</b>
9.1 离子型化合物 .....	277
9.2 分子型物质 .....	279
9.3 大分子型物质 .....	289
9.4 金属 .....	296
9.5 总结 .....	298
习题 .....	299
<b>第十章 有机化学导论 .....</b>	<b>303</b>
10.1 有机物的性质 .....	304
10.2 烃 .....	305
10.3 烃的来源 .....	319
10.4 含氧化合物 .....	327
10.5 某些含卤素有机化合物 .....	337
习题 .....	338
<b>第十一章 液体和固体、相变 .....</b>	<b>343</b>

11.1 液态性质 .....	343
11.2 液-气平衡 .....	345
11.3 固态性质 .....	354
11.4 相平衡 .....	363
11.5 非平衡相变 .....	369
习题 .....	370
<b>第十二章 溶液 .....</b>	<b>377</b>
12.1 引言 .....	377
12.2 浓度单位 .....	380
12.3 溶解度原理 .....	384
12.4 温度和压力对溶解度的影响 .....	388
12.5 非电解质溶液的依数性 .....	391
习题 .....	401
<b>第十三章 水、纯水和污水 .....</b>	<b>407</b>
13.1 水作为溶剂、电解质溶液 .....	408
13.2 天然水源 .....	417
13.3 水污染 .....	420
13.4 水的净化 .....	430
习题 .....	439
<b>第十四章 反应的自发性——<math>\Delta G</math> 与 <math>\Delta S</math> .....</b>	<b>444</b>
14.1 自发性标准、有用功 .....	444
14.2 自由能变化—— $\Delta G$ .....	449
14.3 熵变 $\Delta S$ .....	454
14.4 Gibbs-Helmholtz 方程 .....	459
历史回顾——J. Willard Gibbs .....	465
习题 .....	468
<b>第十五章 气相体系中的化学平衡 .....</b>	<b>475</b>
15.1 $N_2O_4$ - $NO_2$ 平衡体系、 $K_c$ 的概念 .....	476
15.2 $K_c$ 的一般形式和性质 .....	479

15.3 $K_c$ 的应用 .....	483
15.4 条件变化对平衡位置的影响 .....	488
15.5 自由能变化与平衡常数的关系 .....	495
习题 .....	498
<b>第十六章 反应速度</b> .....	<b>506</b>
16.1 反应速度的含义 .....	507
16.2 反应速度和浓度的关系 .....	510
16.3 反应速度和温度的关系 .....	519
16.4 催化剂 .....	523
16.5 反应速度的碰撞理论 .....	527
16.6 反应机理 .....	530
习题 .....	536

# 第一章 化学是一门实验科学

在整个历史上，人类的生命曾不断受到饥馑与疾病等自然灾害的威胁。在同这些灾难的斗争过程中，我们所取得的成就在不小的程度上应该归功于化学。第一次世界大战期间，德国化学家 Fritz Haber 提出了将大气中的氮转化为氨的实用操作法；氨是当今为世界日益增长的人口提供食粮的合成化肥的主要成份。一个世代之后，另一种化学制剂 DDT，在亚、欧等战争地区成功地用于控制疟疾与其它传染病的蔓延。从第二次世界大战以来，DDT 与其它化学杀虫剂一直在全世界范围内用于提高农业生产。

近年来，我们已逐渐认识到这些应社会需要而发展起来的化学制品的某些令人厌恶的副作用。化学肥料促使水藻滋生，堵塞了许多湖泊与河流。象 DDT 等杀虫药，对野生动物极为有害；在某些情况下，人类的生活也受到了它们的影响。从更普遍的意义上说，我们已经察觉到，人类环境的质量已经受到为试图获得“更美好的生活”而生产出来的物质的危害。然而我们发现，为净化空气和水源所作的努力受到了另一潜在的灾难性问题——自然资源枯竭的限制。1970 年的“能源危机”只是一种事实的迹象，它表明奠定我们经济基础的廉价原料行将耗尽。

同其它科学家一道，化学家们也在努力解决污染和资源枯竭所造成的问题。分析化学家发展和应用各种复杂的仪器，借以测定汽车尾气中 ppm 级的污染物。无机化学家们投身于“催化转换器”的研制工作，这种转换器目前已经用于减少汽车的有害排放物。有机化学家与生物化学家、生物学家一道，合成了多种化学

制品，为控制有害昆虫开辟了新的途径。而探索新能源的工作正在由物理化学家与物理学家、工程师们一起进行着。

化学家以及其它科学家用以解决问题的方法是多种多样的。不少有意义的发现部分出自偶然。一位正在研究细菌培养基的生物学家可能由于他的培养物受到偶然的污染而发现新的抗生素。一位正在研究某种反应机理的化学家可能得到启示为另一种截然不同的反应寻得一种优良的催化剂。这类发现并非单凭幸运；它们需要有产生新思想的思维方法以及进行严格试验的实验环境。

不论新思想是怎样产生的，检验新思想的方法则是两百年来对各门科学都是行之有效的。所谓“科学方法”总是从经过精心设计并在严格控制条件的实验室进行的实验开始的。一般来说，化学家从事研究的体系较为单纯，也许其中只包含一种纯物质，或者是由两至三种物质所组成的溶液。由这些体系所获得的测试结果，如果解释得当，就可以得出结论以应用于实验室之外的更为复杂的世界。

在这门化学入门课程中，我们要讨论大量的各种各样的实验。其中有些实验，读者将在实验室亲手操作；而另外一些，读者只能根据本书或教师的描述进行想象了。我们的兴趣在于从这些实验所能引出的原理或者“定律”以及这些化学原理在解决实际问题方面的应用。<sup>\*</sup>在这一章，我们将讨论化学家用于鉴定和分离纯物质的某些非常简单的实验。在这样做之前，我们先浏览一下对各种实验都至关紧要的各类测量是会有帮助的。

## 1.1 测 量

大多数在化学实验室进行的实验都具有定量的性质。就是

---

\* 化学是一门同组成地球和宇宙的物质的性质和反应打交道的科学。

说，这些实验都涉及用数字来表示诸如长度、体积、质量及温度等物理量。现在我们就来考虑量度这些物理量的工具以及表示这些物理量的各种单位。

### 测量器械

**长度** 我们大家都熟悉普通化学实验室所使用的一种简单器械——米尺；米尺能够尽可能准确地再现公制中长度的基本单位：**米**。如果我们审视一杆米尺，就可看到，它划分成一百等分，每一等分的长度是一**厘米** ( $1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$ )。一厘米又划分成十等分，每等分长一**毫米** ( $1\text{ mm} = 10^{-3}\text{ m}$ )。另一为长跑与越野跑运动员所熟悉的大得多的单位是**千米** ( $1\text{ km} = 10^3\text{ m}$ )。化学上还有两种常用于表示原子、分子等微小粒子大小的单位是**埃** ( $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ cm}$ ) 以及**纳米** ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m} = 10^{-7}\text{ cm}$ )。

**体积** 公制中的体积单位直接与长度单位联系。**1 立方米** ( $\text{m}^3$ ) 代表每边长一米的立方体的体积。另一种小得多的单位是**立方厘米** ( $\text{cm}^3$ )， $1\text{ cm}^3 = (10^{-2}\text{ m})^3 = 10^{-6}\text{ m}^3$ 。还有一种居中的广泛用于表示液体体积的单位是升 (*l*)；这个单位 1960 年重新规定精确等于  $1000\text{ cm}^3$ 。而 1 毫升 (ml) 所含体积精确等于 1 立方厘米的体积。

普化实验室量度体积用得最多的器皿是量筒。如需要更高准确度，可使用移液管或滴定管（图 1.1）。移液管是经过标定的，当它被充满到刻度并正规排放时，可给出一定体积的液体（如  $25.00 \pm 0.01\text{ cm}^3$ ）。从滴定管可以放出准确度相等的不同体积的液体。量取液体时，必须仔细观测液面起止时的刻度，以计算放出的液体体积。图 1.1 右侧所示是容量瓶，当液体充满至刻于细颈上的标线时，表示它容纳了一定体积的液体（如 50、100、……  $\text{cm}^3$ ）.\*

\* 容量瓶常用于配制某一定浓度的溶液。

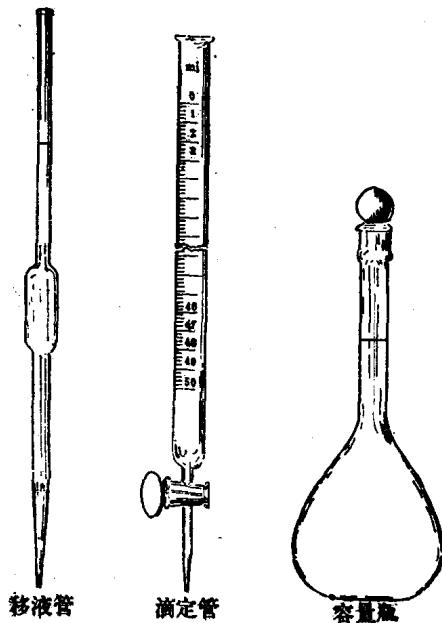


图 1.1 液体的各种容量仪器：移液管可提供一定体积，滴定管可提供各种体积，容量瓶可容纳一定体积。图示滴定管省去了 4—45 ml 的刻度数。

称盘的高度重新相等。在此情况下，作用于试样的重力  $f$  与作用于砝码的相等：

$$f_{\text{试样}} = f_{\text{砝码}}$$

而 Newton 第一运动定律告诉我们，重力正比于质量：

$$f = k(\text{质量})$$

此处比例常数  $k$  在一定地区为一定值。由此，在平衡时，

$$k(\text{试样质量}) = k(\text{砝码质量})$$

或

$$\text{试样质量} = \text{砝码质量}$$

于是可知双盘天平不仅检测等重力而且检测等质量。

目前大多数教学和研究实验室均使用单盘天平，其型式如图

**质量** 试样中物质的数量，即它的质量，在公制中常用克、千克 ( $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ ) 或毫克 ( $1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}$ ) 表示。在化学实验室，质量通常用天平(图 1.2)称量。

为说明有关内容，我们先考虑图 1.2，上图是较为简单的双盘天平。假设两边称盘都是空的，将天平调节到在它停下时两个称盘的高度相等。称量时，待称物放在左边称盘上。然后在右边称盘加上已知质量的各种金属砝码以恢复平衡，亦即，使两