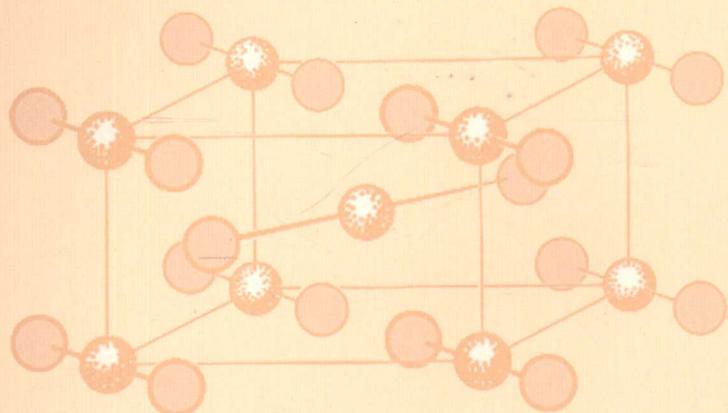




精品

无机化学

◎ 张祖德 编著



中国科学技术大学出版社



中国科学技术大学 **精品** 教材

无机化学

WUJI HUAXUE

张祖德 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 提 要

本书根据大学理科无机化学教学的要求,结合无机化学学科的发展,书将无机化学内容分成化学原理、化学理论和描述化学三大部分,共二十章。重点叙述化学理论部分,加强了化学键理论、分子、晶体结构与配位化合物等在 21 世纪的化学中必须掌握的基础理论知识。在描述化学部分,尽可能利用化学理论来阐述元素及其化合物的性质,反映出性质由结构决定的特点。

本书以张祖德教授多年教学经验的结晶——《无机化学教案》为基础编而成,可作为高等学校各专业化学基础课教材,也可作为相关人员和优秀中学生的自学基础化学知识的参考书。本书配套出版《无机化学习题》。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/张祖德编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2008.11

(中国科学技术大学精品教材 = 中国科学院指定考研参考书)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

“十一五”国家重点图书

ISBN 978 - 7 - 312 - 02300 - 2

I . 无… II . 张… III . 无机化学—高等学校—教材 IV . O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 160251 号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

<http://press.ustc.edu.cn>

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

*

开本: 710×960 1/16 印张: 38.25 字数: 728 千

2008 年 11 月第 1 版 2008 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1—6000 册

定价: 58.00 元

总序

2008年是中国科学技术大学建校五十周年。为了反映五十年来办学理念和特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题281种,经过多轮、严格的评审,最后确定50种入选精品教材系列。

1958年学校成立之时,教员大部分都来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中。五十年来,外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生。这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神。

改革开放之初,学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结

合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步深化，取得了非常好的效果，培养的学生得到全社会的认可。这些教学改革影响深远，直到今天仍然受到学生的欢迎，并辐射到其他高校。在入选的精品教材中，这种理念与尝试也都有充分的体现。

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材。五十年来,进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神。教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术。

这次入选的 50 种精品教材，既是教学一线教师长期教学积累的成果，也是学校五十年教学传统的体现，反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果。该系列精品教材的出版，既是向学校 50 周年校庆的献礼，也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念。

保建國

2008年8月

前　　言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书是根据高校理科无机化学的教学要求,结合无机化学学科的发展特点,在中国科学技术大学校内使用的《无机化学教案》的基础上,经过修改和充实后编写而成。全书分为三大部分,共二十章。第一部分——化学原理,共六章,讲述了物质的状态,化学热力学和化学平衡(包括电离、沉淀、氧化还原平衡等)及化学动力学基础;第二部分——化学理论,共三章,讲述了原子结构与元素周期律,化学键与分子晶体结构及配合物化学(其中包括配位平衡);第三部分——描述化学,共十一章,讲述了主族元素、过渡元素、镧系与锕系元素的相关性质及特点。

20世纪末期,化学已经发展成为一门理解学科,许多化学知识可以归纳成相关理论,并衍生出许多在理论指导下合成具有特殊化学性质化合物的实例,这就要求化学专业学生加深对化学基本理论的理解。因此,本书的重点放在第二部分——化学理论上,着重引导学生运用所学的理论去处理接触过或尚未接触过的描述化学知识,更牢固地掌握这些知识。

本书在重视化学理论的同时,也突出了描述化学的特点。美国 California 大学 Mahan 教授指出:“目前有一种倾向,即在大学一年级化学课程中逐步增加化学基本概念、原子、分子的电子结构等内容,渐渐减少描述性化学的内容,但我认为,如果学生和教师忽视了物质的性质是推动化学发展的一种基本动力这一事实,那将是一种错误。”本书虽减少了描述化学的篇幅,但重点突出了化学理论指导下的元素及化合物性质的描述。这样的编写方式可以避免学生靠“死记硬背”的方法掌握描述化学,培养学生系统掌握元素和化合物性质以及预测新化合物相关性质的能力。这也是本书强调化学理论的目的所在。

科学的学习方法对刚入大学的新生尤为重要。虽然科学的学习方法因人而异,但是有一点是共同的——只有付出辛勤的劳动,才能获得丰硕的果实。作者几十年的教学工作中体会到:无论学习哪一门学科,都需要刻苦钻研,掌握

各章内容的精髓。如何来判断自己是否掌握了书本上的知识了呢？最简单的方法就是检验自己能否简化、灵活运用知识。只要做到这一点，学习就会变得充满乐趣了。具体到无机化学的学习，根据本学科各部分的特点，作者建议同学实践以下方法：

对化学原理：弄清定义，公式表达，多做练习，熟练运用；

对化学理论:发展历史,物理概念,物理图像,抽象思维;

对描述化学：理论指导，掌握通性，牢记特性，总结归纳。

掌握一定量的化学专业英语词汇,对学生学习化学知识会有很大的帮助。为了增加学生专业英语词汇量,书中的图(Figure)、表(Table)以及思考题(Practice Exercise)都用英文描述的。学生在刚开始学习时可能会感到不便,但坚持一段时间后一定会有所收获。

作者在教学过程中经常参考以下几种国外优秀教材，从中获益匪浅。本书编写时也吸收了各书的精华，在此衷心感谢这些教材及作者给予的帮助。

David W. Oxtoby. *Principles of Modern Chemistry*. 5th edition.

F. A Cotton, et al. *Basic Inorganic Chemistry*. 3rd edition.

Geoff Rayner-Canham. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 2nd edition.

B. E. Douglas. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. 3rd edition.

N. S. Akhmetov. *General and Inorganic Chemistry*. 2nd edition.

T. L. Brown. *Chemistry — the Central Science*. 8th edition.

由于本书篇幅有限,编者把各章习题都收入了本书配套出版的《无机化学习题》。学生可以通过这本书中习题来检验对各章节知识的掌握情况。

本书初稿完成后,中国科学技术大学无机化学课程组的同仁提出了许多宝贵的意见,该书也凝聚了他们宝贵的教学经验。徐鑫教授在百忙中抽出时间对本书进行了逐字逐句的校对;罗渝然教授根据 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (89th ed., 2008) 校正了本书附录中的数据,付出了辛勤的劳动。中国科学技术大学校领导、中国科学技术大学出版社对本书的出版也给予了支持与关心,在此一并表示谢意。

本书虽经多次修改和校对,但由于时间和水平有限,错误和缺点在所难免,请读者予以批评指正。

今年是中国科学技术大学建校五十周年。作为1964年考入中国科学技术大学近代化学系的我，对母校五十年华诞表示衷心祝福。我从心底里深深的感谢母校对我的教育和培养，是母校教育我一个人必须要终身奋斗，是母校给



了只读了两年大学的我再一次进修的机会，是母校在 1980 年给了刚评为讲师的我登上大学讲台主讲无机化学的机会，是母校……

我庆幸能在中国科学技术大学学习，我更加庆幸能在中国科学技术大学教书，祝愿母校越办越好！

张祖德

2008年9月

附

《无机化学教案》前言

无机化学课程是面向大学一年级(freshman)学生的课程。为了使新生在较短的时间内适应大学的学习方法,更好地掌握无机化学的基础知识,我把自己多年使用的教案,经过反复修改,制成讲义,发给学习这门课的学生。

无机化学可分为三大部分：化学原理、化学理论和描述化学。其核心内容是化学理论，这是各物质之间化学变化的实质所在。本教案的特点是应用化学理论来指导描述化学的学习。

化学理论部分恰恰是无机化学教学中的难点。由于大一学生的数学基础有限，所以在化学理论中只能讲授量子力学对微观粒子运动描述的一些重要结论，这就要求学生要相信这些结论，掌握这些结论，运用这些结论来总结归纳元素与化合物的性质，如 $6s^2$ 惰性电子对效应，元素周期表的对角线关系，配合物的晶体场理论，软硬酸碱理论等。

本教案属于本人的备课笔记,不是讲义,更不是著作,所以在形式上是不拘一格的,是中英文的 mixture。我认为培养研究型大学的学生,必须具备阅读国内外的核心期刊论文的能力,迅速掌握英文的专业词汇是当务之急,希望本教案在提高学生的专业英语阅读能力方面能起到一定的作用。

本教案是我几十年教学经验的总结,也是我在教学过程中向学生学习所得的收获。“To our students, whose enthusiasm and curiosity have often inspired us, and whose questions and suggestions have sometimes taught us.”(引自 *Chemistry — The Central Science*, T. L. Brown 等)这句话真实地反映出在与学生相处的日子里,学生对我的教育。学生对问题的深入研究,学生提出的好的建议,对我的教学工作给予了极

大帮助，所以我非常欢迎学生在答疑时间内提出自己的问题和建议，我们可以共同讨论，相互促进。

可能会有学生问道：是不是只要自学这本教案，就可以掌握大学一年级的无机化学知识了呢？我觉得这个问题是因人而异的。如果学生自学能力很强，自学这本教案和其他教材后，确实能理解其内容，在考试中获得优异成绩，那么他当然可以通过自学来掌握这门课程的知识。如果没有很强的自学能力，我建议还是以听课为主，因为教案是无声的，而课堂教学是可以互动交流的，能够加深对知识的理解和记忆。

本教案虽然经过多次修改,也经过2005级学生试用,但由于本人水平有限,难免存在错误和不足,欢迎使用本教案的学生和教师提出宝贵意见,本人不胜感激。

张祖德

2005年5月20日于科大

目 次

总序	i
前言	iii

第1部分 化学原理 Part 1 Chemical Principles

第1章 气体、液体和溶液的性质	3
Chapter 1 The Behaviors of Gas, Liquid and Solution	3
1.1 气体的性质	3
The Properties of Gases	3
1.2 液体	17
Liquids	17
1.3 溶液	23
Solutions	23
第2章 化学热力学基础与化学平衡	37
Chapter 2 The Basis of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium	37
2.1 化学热力学的体系与状态	37
System and State of Chemical Thermodynamics	37
2.2 热力学第一定律	41
First Law of Thermodynamics	41
2.3 热化学	46
Thermochemistry	46
2.4 热力学第二定律	50

Second Law of Thermodynamics	50
2.5 化学平衡	60
Chemical Equilibrium	60
第 3 章 酸碱理论与电离平衡	70
Chapter 3 The Theories of Acids & Bases and Ionization Equilibrium	70
3.1 酸碱理论	70
The Theories of Acids and Bases	70
3.2 弱酸弱碱的电离平衡	76
The Ionic Equilibrium of Weak Acids and Weak Bases	76
3.3 盐的水解	87
The Hydrolysis of Salts	87
第 4 章 沉淀反应	91
Chapter 4 The Precipitation Reactions	91
4.1 溶度积	91
Solubility Product	91
4.2 沉淀-溶解平衡的移动	94
Equilibrium Shift between Precipitation and Dissolution	94
4.3 多种沉淀之间的平衡	96
Equilibrium in Many Precipitants	96
第 5 章 氧化-还原反应和电化学	102
Chapter 5 Oxidation-Reduction Reaction and Electrochemistry	102
5.1 氧化-还原反应	102
Oxidation - Reduction Reaction	102
5.2 电极电势	109
Electrode Potential	109
5.3 电极电势的应用	122
Applications of Electrode Potential	122
第 6 章 化学动力学基础	128
Chapter 6 The Basis of Chemical Dynamics	128
6.1 化学反应速率	128
The Rate of Chemical Reaction	128
6.2 化学反应机理	151
Reaction Mechanism	151

第2部分 化学理论

Part 2 Chemical Theories

第7章 原子结构和元素周期律	159
Chapter 7 The Atomic Structure and Periodic System of Elements	159
7.1 原子内部的发现	160
Discovery of Structure in Atom	160
7.2 氢原子光谱和能级的概念	166
The Spectrum of Atomic Hydrogen and Concept of Energy Levels	166
7.3 原子核外电子的运动状态	173
Moving Stations of Electrons outer the Atomic Nucleus	173
7.4 多电子原子结构和周期系	181
Structure in Many - Electron Atoms and Periodic System	181
7.5 元素基本性质的周期性	191
Periodic Properties of the Elements	191
第8章 化学键和分子、晶体结构	198
Chapter 8 Chemical Bonds and Structures of Molecules & Crystals	198
8.1 共价键与分子几何构型	198
Covalent Bond and Molecular Geometric Structure	198
8.2 金属键与金属晶体	228
Metallic bond and Metallic Crystal	228
8.3 离子键与离子晶体	237
Ionic Bond and Ionic Crystal	237
8.4 晶体学基础	248
Basic Crystallology	248
第9章 配位化合物	258
Chapter 9 The Coordination Compounds	258
9.1 配合物的基本概念	259
Basic Concepts of Coordination Compounds	259
9.2 配位化合物的异构现象	269

	Isomerism of Coordination Compounds	269
9.3	配合物的化学键理论	289
	The Chemical Bond Theories of Complexes	289
9.4	配位平衡及配合物的稳定性	306
	Coordination Equilibrium and Stabilization of Complex	306
9.5	配位化合物的应用	313
	Application of Coordination Compounds	313

第3部分 描述化学

Part 3 Descriptive Chemistry

s 区和 p 区元素化学引言	323
Introduction of the Chemistry of s and p Elements	323
第 10 章 稀有气体	326
Chapter 10 The Rare Gases	326
10.1 稀有气体的通性	326
General Properties of Rare Gases	326
10.2 氙的化学	330
Chemistry of Xenon	330
第 11 章 氢、碱金属和碱土金属	336
Chapter 11 Hydrogen, Alkali and Alkali-earth Metals	336
11.1 氢及其化合物	336
Hydrogen and its Compounds	336
11.2 碱金属元素及其化合物	342
Alkali Metals and their Compounds	342
11.3 碱土金属及其化合物	348
Alkali-earth Metals and their Compounds	348
11.4 专题讨论	356
Discussion of Special Subjects	356
第 12 章 卤素	359
Chapter 12 The Halogens	359
12.1 氟及其化合物	360

Fluorine and its Compounds	360
12.2 氯及其化合物	364
Chlorine and its Compounds	364
12.3 溴分族	370
Bromine Subgroup	370
12.4 拟卤素和拟卤化物	375
Pseudohalogen and Pseudohalide	375
第 13 章 氧族元素	380
Chapter 13 The Oxygen Family Elements	380
13.1 氧及其化合物	381
Oxygen and its Compounds	381
13.2 硫及其化合物	388
Sulfur and its Compounds	388
13.3 硒分族	397
The Selenium Subgroup	397
第 14 章 氮族元素	402
Chapter 14 The Nitrogen Family Elements	402
14.1 氮及其化合物	403
Nitrogen and its Compounds	403
14.2 磷及其化合物	413
Phosphorus and its Compounds	413
14.3 砷分族	420
The Arsenic Subgroup	420
第 15 章 碳族元素	426
Chapter 15 The Carbon Family Elements	426
15.1 碳及其化合物	427
Carbon and its Compounds	427
15.2 硅及其化合物	435
Silicon and its Compounds	435
15.3 铋分族	439
The Germanium Subgroup	439
第 16 章 硼族元素	444
Chapter 16 The Boron Family Elements	444

16.1	硼及其化合物	445
	Boron and its Compounds	445
16.2	铝及其化合物	454
	Aluminum and its Compounds	454
16.3	镓分族	459
	Gallium Subgroup	459
16.4	盐的水解的讨论	462
	Discussion of Salt Hydrolysis	462
第 17 章	铜、锌分族	464
Chapter 17	The Copper Subgroup and Zinc Subgroup	464
17.1	铜分族	464
	The Copper Subgroup	464
17.2	锌分族	472
	The Zinc Subgroup	472
第 18 章	过渡元素(I)	480
Chapter 18	The Transition Elements(I)	480
18.1	钛分族	483
	The Titanium Subgroup	483
18.2	钒分族	490
	The Vanadium Subgroup	490
18.3	铬分族	495
	The Chromium Subgroup	495
18.4	锰分族	504
	The Manganese Subgroup	504
第 19 章	过渡元素(II)	513
Chapter 19	The Transition Elements(II)	513
19.1	铁系元素	513
	The Ferrous Elements	513
19.2	铂系元素	525
	The Platinum Elements	525
第 20 章	镧系元素和锕系元素	532
Chapter 20	The Lanthanides and Actinides	532
20.1	镧系元素	532

The Lanthanides	532
20.2 钕系元素	547
The Actinides	547
Appendix 1 An Element Crossword	555
Appendix 2 Thermodynamic Properties of Some Selected Inorganic Compounds	559
Appendix 3 Standard Half-Cell Reduction Potentials of Selected Elements	576
Appendix 4 Charge Densities of Selected Ions	580
Appendix 5 Selected Bond Energies	583
Appendix 6 Ionization Energies of Selected Metals	585
Appendix 7 Electron Affinities of Selected Nonmetals	587
Appendix 8 Electronegativities of Selected Elements	588
Appendix 9 Selected Lattice Energies	589
Appendix 10 Selected Hydration Enthalpies	590
Appendix 11 Selected Ionic Radii	591
Appendix 12 Vapor Pressure of Water at Various Temperatures	592
Appendix 13 Boiling Point Elevation and Freezing Point Depression Constants	593
Appendix 14 Enthalpies of Combustion for Some Selected Organic Compounds	594
Appendix 15 Dissociation Constants of Weak Acids and Bases	595
Appendix 16 Solubility Product Constants of Selected Slightly Electrolytes	596
Appendix 17 Formation Constants of Some Selected Complex Ions in Aqueous Solution	597
Appendix 18 Physical and Chemical Constants	598

第1部分 化学原理

Part 1 Chemical Principles