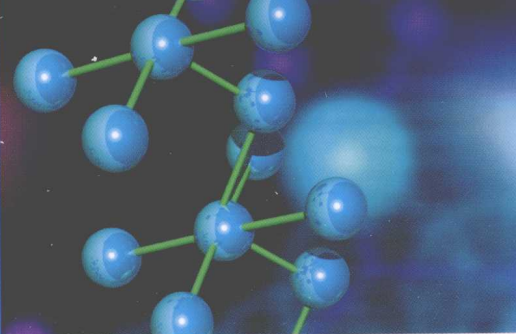


 21世纪高等院校教材



无机化学(下)

冯传启 杨水金 主编
刘浩文 黄文平



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

无机化学

(下)

冯传启	杨水金	主 编
刘浩文	黄文平	

科学出版社

北 京

内 容 简 介

全书共 25 章,分上、下两册。本书是下册,介绍周期系各族元素及其化合物,主要讨论元素及其化合物的结构、性质、制备和应用。本书注重性质与结构之间的理论解释,把下册的元素部分和上册的化学原理知识联系起来,同时对金属和非金属及其化合物的性质变化规律进行了总结,有利于读者对知识的掌握与运用。

本书可作为综合性大学和师范院校化学类各专业的无机化学教材,也可作为其他高等院校化学及相关专业(应用化学、生物工程、环境化学等)的无机化学教材和教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学(下)/冯传启等主编. —北京:科学出版社,2010

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-027341-3

I. ①无… II. ①冯… III. ①无机化学-高等学校-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 075059 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 6 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 6 月第一次印刷 印张:19 1/4

印数:1--4 000 字数:387 000

定价:31.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

无机化学是化学类各专业本科生的一门重要基础课程。无机化学课程既有自身的丰富内容,又承担着为后续课程做好铺垫的任务,将引导大学新生的学习和思维方法从中学向大学过渡。一套有利于学生素质和能力培养的无机化学教材将为学生实现未来目标提供坚实的化学基础。

本书编者为湖北大学、中南民族大学、湖北师范学院和咸宁学院的一线化学教师。在编写过程中,编者参考了国内外优秀的无机化学教材,并结合自己的教学经验,注意理论联系实际、基础知识与现代化学进展的结合,对素材进行了加工处理和改造,力求编写出一套深受学生欢迎的教材。

本书根据无机化学教学大纲编写,以全面培养学生的科学素质和创新能力为目标,吸取了国内外无机化学教材的优点,并具有如下特色:

(1) 上册讲述无机化学的基本原理、基本方法和基本计算,下册讲述元素化学及应用。注重与高中化学课程和大学后继课程的衔接,使学生在体会到无机化学的桥梁作用,以利于他们更好地走进化学世界。

(2) 教材内容由浅入深、循序渐进,对难度较大的结构部分,用通俗易懂的语言描述,既适合作课堂教材,也适合学生自学。

(3) 在元素化学教学中,注重规律的总结和归纳、性质与结构的内在联系,使学生在理解的基础上记忆元素及其化合物的基本性质。介绍元素化学的科技动态,使学生认识到:化学是自然科学的中心学科,并对利用资源、改造自然和为人类造福起着重要作用。

(4) 重视化学实验在化学教学中的地位。通过对化学史实和重要化学实验的讲述、对化学家的介绍,使学生自觉地培养化学工作者的素质——清醒的头脑、灵巧的双手、清洁的习惯。

(5) 根据教学中的重点和难点,选择了适量的习题,以检验学生对课堂知识的掌握情况,培养学生解决问题的能力。

本书由冯传启、杨水金、刘浩文、黄文平任主编,周立群、孙绍发任副主编。编写分工如下:冯传启(第1、6、7、10、11章)、蒋丹(第2、17章)、杨水金(第3、22章)、韩德艳(第4章)、王伟平(第4、22章)、余新武(第5、24章)、唐定国(第8、13章)、杨汉民(第9、14章)、刘浩文(第10、15章)、孙绍发(第11、12、17章)、黄文平(第11、16章)、张光学(第12章)、周立群(第18章)、王应席(第19章)、王峥(第20章)、吕银华(第21章)、吕宝兰(第23章)、胡艳军(第24章)、陈战芬(第25章)。

最后由冯传启负责统一整理、修改和定稿工作。

在本书编写过程中得到湖北大学化学化工学院、中南民族大学化学与材料科学学院、湖北师范学院化学与环境工程学院及咸宁学院化学与生命科学系领导的重视和支持,在此表示感谢。在本书编写过程中,编者参考了国内外优秀的无机化学教材,在此向这些教材的作者一并致谢。

由于编者水平有限,本书错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正,以期再版时得以改正。

编 者

2010年1月

目 录

前言

第 12 章 氢和稀有气体	1
12.1 氢	1
12.1.1 氢的存在和物理性质	1
12.1.2 氢的性质和氢化物	2
12.1.3 氢的制备	7
12.1.4 氢的用途	9
12.2 稀有气体	10
12.2.1 稀有气体发现简史	10
12.2.2 稀有气体的状态、性质、制备和应用	11
12.2.3 稀有气体化合物	11
科技人物:稀有气体发现者——拉姆齐	13
习题	16
第 13 章 硼族元素	17
13.1 硼	17
13.1.1 单质	17
13.1.2 硼烷	19
13.1.3 含硼氧化物	21
13.1.4 硼、硅的类似性	23
13.2 铝	24
13.2.1 单质	24
13.2.2 化合物	25
13.3 镓、铟、铊	26
13.3.1 单质	26
13.3.2 氧化物	26
13.3.3 +3 价离子的氧化性	28
科技动态:铝	28
习题	29
第 14 章 碳族元素	31
14.1 碳单质及其化合物	33

14.1.1 碳元素的单质	33
14.1.2 碳的含氧化合物	38
14.2 硅单质及其化合物	41
14.2.1 单质硅	41
14.2.2 硅的含氧化合物	42
14.2.3 硅的氢化物	45
14.2.4 硅的卤化物	46
14.3 锗、锡、铅	46
14.3.1 锗、锡、铅的单质	46
14.3.2 锗、锡、铅的化合物	48
科技动态:碳纳米管电容——让电池俯首称臣	51
习题	52
第 15 章 氮族元素	55
15.1 氮族元素的通性	55
15.2 氮及其单质	56
15.2.1 氮分子结构	56
15.2.2 单质氮的制备	57
15.2.3 单质氮的化学性质	57
15.3 氮的氢化物	57
15.3.1 氨	57
15.3.2 联氨	61
15.3.3 羟胺	61
15.3.4 叠氮酸	62
15.4 氮的含氧化合物	63
15.4.1 氮的氧化物	63
15.4.2 亚硝酸及其盐	64
15.4.3 硝酸及其盐	65
15.5 磷及其单质	67
15.6 磷的氢化物	68
15.7 磷的含氧化合物	68
15.8 磷的含氧酸及其盐	69
15.8.1 次磷酸	69
15.8.2 亚磷酸	70
15.8.3 正磷酸	70
15.8.4 焦磷酸及其盐	72

15.9 磷的卤化物	72
15.10 砷、锑、铋	73
15.10.1 砷、锑、铋的单质	73
15.10.2 砷、锑、铋的氢化物	74
15.10.3 砷、锑、铋的氧化物	75
15.10.4 砷、锑、铋的含氧酸	76
15.10.5 砷、锑、铋的三卤化物和硫化物	77
科技动态:砷	78
习题	79
第16章 氧族元素	81
16.1 氧族元素的通性	81
16.1.1 氧族的存在	81
16.1.2 氧族元素的基本性质	81
16.1.3 氧族元素的电势图	83
16.2 氧及其化合物	83
16.2.1 氧气	83
16.2.2 氧化物	84
16.2.3 臭氧	85
16.2.4 过氧化氢	87
16.3 硫及其化合物	90
16.3.1 硫的同素异形体	90
16.3.2 硫化物和多硫化物	90
16.3.3 硫的含氧化合物	92
16.3.4 硫的其他化合物	99
16.4 硒和碲	100
科技动态:用纳米技术研制新型硫锂电池	101
习题	101
第17章 卤素	104
17.1 卤素的通性	104
17.1.1 卤素的存在	104
17.1.2 卤素原子的性质	105
17.1.3 卤素的电势图	105
17.2 卤素单质	106
17.2.1 卤素单质的物理性质	106
17.2.2 卤素单质的化学性质	106

17.2.3 卤素的制备	108
17.3 氟、氯、溴、碘的化合物	109
17.3.1 卤化氢和氢卤酸	109
17.3.2 卤化物	112
17.3.3 卤素的含氧化物	114
科技人物:莫瓦桑	119
习题	119
第 18 章 非金属元素的通性	121
18.1 非金属元素的结构和性质	122
18.1.1 非金属单质的结构	122
18.1.2 非金属单质的物理性质和化学性质	124
18.1.3 非金属元素的原子半径和离子半径	126
18.1.4 非金属元素的电离能、电子亲和能与电负性	128
18.1.5 非金属元素在形成化合物时的成键特性	130
18.2 非金属元素的氢化物	130
18.2.1 氢化物的熔点和沸点	131
18.2.2 氢化物的热稳定性	132
18.2.3 氢化物的还原性	132
18.2.4 氢化物的酸碱性	134
18.3 非金属含氧酸	136
18.3.1 非金属含氧酸的酸性	136
18.3.2 含氧酸及其酸根的结构	140
18.4 非金属含氧酸盐的性质	142
18.4.1 溶解性	142
18.4.2 水解性	145
18.4.3 热稳定性	147
18.4.4 含氧酸及其盐的氧化还原性	149
18.5 非金属单质的一般制备方法	152
习题	155
第 19 章 金属通论	157
19.1 概述	157
19.2 金属的提炼	160
19.2.1 金属还原过程的热力学	160
19.2.2 工业上冶炼金属一般方法	162
19.2.3 金属的精炼	164

19.3 金属的物理性质和化学性质	165
19.3.1 金属的物理性质	165
19.3.2 金属的化学性质	167
19.4 合金	169
19.4.1 低共熔混合物	169
19.4.2 金属固溶体	170
19.4.3 金属化合物	170
科技动态:超导材料	170
习题	171
第20章 碱金属和碱土金属	173
20.1 碱金属和碱土金属的通性	173
20.2 碱金属和碱土金属的单质	175
20.2.1 物理性质和化学性质	175
20.2.2 制备方法	177
20.3 碱金属和碱土金属的化合物	178
20.3.1 氧化物	178
20.3.2 氢氧化物	181
20.3.3 盐类	182
习题	186
第21章 铜副族和锌副族	188
21.1 铜副族元素	188
21.1.1 铜副族元素简介	188
21.1.2 铜副族元素的单质	189
21.1.3 $M(I)$ 、 (II) 的化合物	191
21.1.4 $M(III)$ 的化合物	196
21.1.5 水溶液中铜族元素的离子及其反应	196
21.1.6 IB族元素与IA族元素性质对比	198
21.2 锌副族元素	198
21.2.1 锌副族元素简介	198
21.2.2 锌副族元素的单质	199
21.2.3 $M(I)$ 、 (II) 的化合物	201
21.2.4 $Hg(I)$ 和 $Hg(II)$ 的相互转化	204
21.2.5 IIB族元素与IIA族元素性质对比	204
科技动态:含镉、汞废水处理	205
习题	206

第 22 章 铬副族和锰副族	208
22.1 铬副族	208
22.1.1 铬副族元素概述	208
22.1.2 铬的重要化合物	212
22.1.3 钼和钨的重要化合物	221
22.2 锰副族	224
22.2.1 锰副族元素概述	224
22.2.2 锰(VII)的化合物	228
22.2.3 锰(IV)的化合物	230
22.2.4 锰(II)的化合物	231
科技动态:多酸化合物简介	233
习题	237
第 23 章 钛副族和钒副族	240
23.1 钛副族	240
23.1.1 钛的单质	240
23.1.2 二氧化钛	242
23.1.3 钛酸	242
23.1.4 三氯化钛	243
23.1.5 四氯化钛	243
23.1.6 钛(IV)的配位化合物	243
23.1.7 钛单质和化合物的相互转化	244
23.1.8 锆与铪	244
23.2 钒副族	245
23.2.1 钒的单质	245
23.2.2 五氧化二钒	246
23.2.3 钒酸盐和多钒酸盐	246
23.2.4 铌与钽	247
科技动态:钒、钛的应用	248
习题	249
第 24 章 铁系元素和铂系元素	250
24.1 铁系元素	250
24.1.1 铁系元素基本性质	250
24.1.2 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系电势-pH 图	251
24.1.3 铁系元素单质	253
24.2 铁系元素重要化合物	254

24.2.1 氧化物和氢氧化物	254
24.2.2 重要盐类	255
24.3 铁系元素的配位化合物	258
24.3.1 常见无机配位化合物	258
24.3.2 部分有机配位化合物	262
24.3.3 铁、钴、镍的低氧化态配位化合物	264
24.4 铂系元素	265
24.4.1 铂系元素概述	265
24.4.2 铂系元素重要化合物	267
科技动态:“三明治”化合物——二茂铁	269
习题	273
第 25 章 镧系元素和锕系元素	275
25.1 镧系元素	275
25.1.1 镧系元素的通性	275
25.1.2 镧系金属单质	280
25.1.3 镧系元素的重要化合物	282
25.1.4 稀土元素	286
25.2 锕系元素	289
25.2.1 锕系元素的通性	289
25.2.2 钍和铀及其化合物	291
科技动态:我国稀土新材料的研发	294
习题	295
参考文献	296

第 12 章 氢和稀有气体

本章学习要求

- (1) 了解氢在周期表中的位置。
- (2) 了解氢的存在和用途,掌握氢的主要工业制法和实验室制法。
- (3) 认识氢的三种同位素。
- (4) 掌握二元氢化物的分类及其特点。
- (5) 了解稀有气体的发现简史,以及单质、化合物的性质。
- (6) 掌握用 VSEPR 理论判断稀有气体化合物结构的方法。

12.1 氢

12.1.1 氢的存在和物理性质

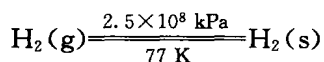
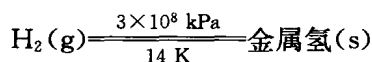
氢(hydrogen)是宇宙中丰度最高的元素,在地球上的丰度排在第 15 位。某些矿物(如石油、天然气)和水是氢的主要来源,大气中 H_2 的含量很低是因为它太轻而容易脱离地球引力场。

1. 氢的存在状态

氢的状态与密度的关系见表 12.1。

表 12.1 氢的状态与密度的关系

氢的状态	金属氢(s)	液态氢(l)	固态氢(s)	气态氢(g)
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.562	0.071	0.089	8.9×10^{-5}



2. 木星结构

根据先锋飞船探测得知,木星大气含氢 82%、氦 17%,其他元素 $<1\%$ 。不同形态氢在木星中的分布情况如图 12.1 所示。

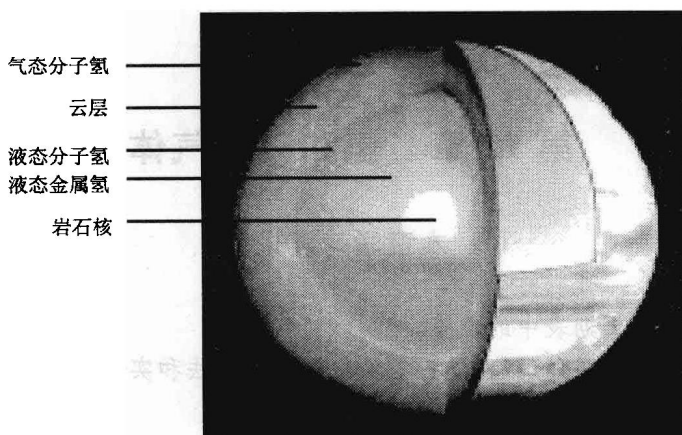


图 12.1 不同形态氢在木星中的分布情况

12.1.2 氢的性质和氢化物

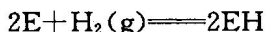
1. H_2 在化学反应中的几种成键情况

- (1) 氢原子失去 1 个电子形成质子 H^+ 。
- (2) 氢原子得到 1 个电子形成质子 H^- 。
- (3) 氢原子与其他电负性不大的非金属原子通过共价键结合, 形成共价型氢化物。

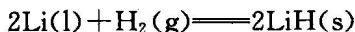
2. 氢化物的合成方法

合成二元氢化物有三种常用方法。

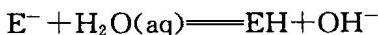
(1) 元素直接化合:



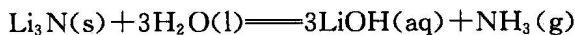
例如



(2) 布朗斯台德碱的加合质子:



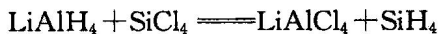
例如



(3) 卤化物或拟卤化物与氢化物之间的复分解:



例如



工业上用第(1)种方法合成放能化合物,某些情况下,需要采取强化条件(高压、高温和催化剂)以克服不利的动力学因素。采用第(2)种和第(3)种方法,可以避免强化条件带来的麻烦。后两种方法也可用来制备吸能化合物。

3. 氢化物的热力学

(1) 二元氢化物的标准生成自由能 $\Delta G_m^\ominus$ 是判断氢与其他元素直接化合反应的重要判据。 $\Delta G_m^\ominus$ 为正值的氢化物都不能由简单的反应合成。

(2) 同一主族的分子型氢化物由上而下稳定性降低的趋势与其平均键焓 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 有关。较重元素形成较弱的键,这一事实通常归因于相对密实的 H 1s 轨道与相对松散的重元素 s 和 p 轨道的重叠能力较差。

4. H_2 反应机理

氢分子与大多数元素和不少化合物之间的反应进行得很慢,这是因为它的高键焓使反应需要较高的活化能。能使反应进行的条件有:

(1) H_2 分子在金属表面(多相催化)或金属配合物上(均相催化)发生均裂而得以活化(图 12.2)。

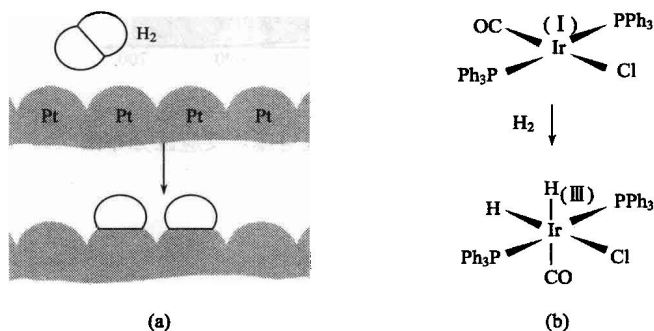
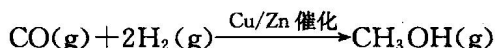


图 12.2 氢在金属表面(a)和配合物上(b)的均裂

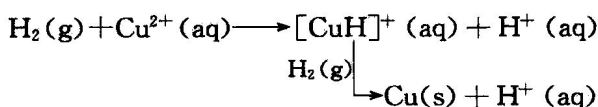
(2) H_2 分子在固体表面(多相催化)或在金属离子溶液中(均相催化)发生异裂而得以活化。

H_2 分子可被 ZnO 固体表面吸附。

CO 加氢制取甲醇:

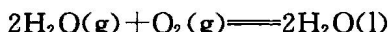


铜的冶炼中 H_2 被用作 Cu^{2+} 的还原剂:



(3) 外界条件引发产生 $\text{H} \cdot$ 自由基。

例如, H_2 和 O_2 生成水的反应:



爆鸣气在某种恒定温度下的反应速率随压力增大发生不规则变化的事实说明了反应过程的复杂性。773 K 时的反应速率随压力增大两次经过平缓反应区和爆炸反应区: 平缓区 $\rightarrow$ 爆炸区 $\rightarrow$ 平缓区 $\rightarrow$ 爆炸区(压力增大方向), 如图 12.3 所示。

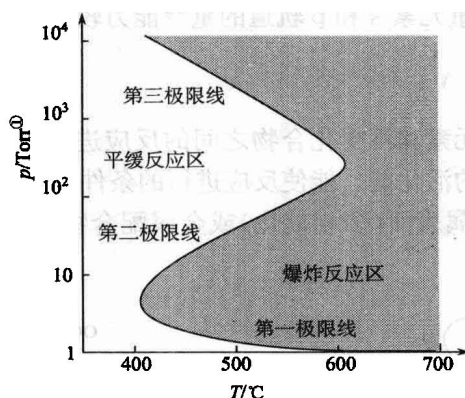
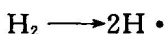


图 12.3 H_2 的平缓反应区与爆炸反应区分布图

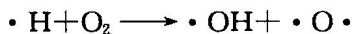
人们将这种复杂性归因于链反应机理:



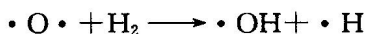
既涉及链传递(一个自由基引发产生一个自由基):



也涉及链的支化(一个自由基引发产生一个以上自由基):



和



5. 二元氢化物的分类

1) 二元氢化物在周期表中的分布

氢的大多数二元化合物可归入下列三大类中的某一类: 共价型氢化物(p 区,

① Torr 为非法定单位, $1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$, 下同。

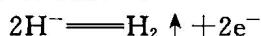
如 CH_4 、 SiH_4 等)、离子型氢化物(s 区, 如 NaH 、 CaH_2 等)和金属型氢化物(间充型氢化物, d 区, 如 TiH_2 、 YH_2 等; f 区, 如 LaH_2 、 NdH_2 等)。

2) 离子型氢化物

电正性高的 s 区金属似盐氢化物为非挥发性、不导电并具有明确结构的晶形固体, 如 MH 均为 NaCl 型。

H^- 的半径在 126 pm(LiH)与 154 pm(CsH)之间, 如此大的变化幅度说明原子核对核外电子的控制较松弛。 H^- 与 X^- 所带电荷相同, 半径介于 F^- 与 Cl^- 之间, 因此才显示出 NaCl 型。

电解其与碱金属的熔融物, 阳极放 H_2 :



与水反应的实质是:



此时 H^- 表现出强还原性、不稳定性和强碱性。利用这种性质可以在实验室除去有机溶剂或惰性气体(如 N_2 、 Ar)中微量的水。但是, 不能采用这种方法脱除溶剂中大量的水, 因为强放热反应会使产生的 H_2 燃烧。

3) 金属型氢化物

Ⅲ~Ⅴ族所有 d 区金属和 f 区金属都可以形成金属型氢化物, 如图 12.4 所示。

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
MH											
MH ₂											

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
MH											
MH ₂											
MH ₃											

	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
MH											
MH ₂											
MH ₃											

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Yb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
MH ₂														
MH ₃														

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
MH ₂														
MH ₃														

Th₄H₁₅Np₄H₁₅

图 12.4 Ⅲ~Ⅴ族所有 d 区金属和 f 区金属形成的金属型氢化物

以上金属型氢化物大部分是用单质直接化合的方法制备, 极纯的金属才可得到含氢最高的产物。都有金属的电传导性, 并明显具有其他金属性质(如磁性)。