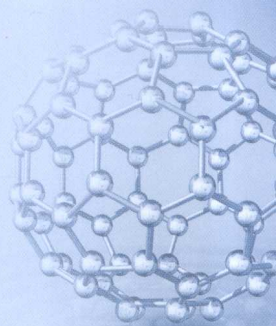




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机化学



龚孟濂 主编

梁宏斌 顾文 乔正平等 编著



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机化学

龚孟濂 主编

梁宏斌 顾文 乔正平等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,由中山大学和南开大学合作编著。本书共3篇:第1篇无机化学原理,包括化学热力学基础、化学反应速率、原子结构、分子结构和晶体结构;第2篇元素无机化学,介绍重要元素单质和无机化合物的存在、制备、物理化学性质及应用;第3篇无机化学进展,简要介绍无机功能材料、生物无机化学和环境无机化学方面的理论与应用研究成果。

本书可作为高等院校生命科学、物理学、材料科学、环境科学、地学、医学、药学等相关专业本科生的无机化学或普通化学教材,也可以作为与化学有关的其他专业以及报考硕士学位研究生的读者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/龚孟濂主编. —北京:科学出版社,2010.6

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-027675-9

I. ①无… II. ①龚… 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092771号

责任编辑:赵晓霞 王国华 / 责任校对:朱光光

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>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2010年6月第一次印刷 印张:24 3/4 插页:2

印数:1—4 000 字数:584 000

定价:39.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

化学是一门中心科学。化学与信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学等八大朝阳科学紧密联系,产生了许多重要的交叉学科,如分子生物学、结构生物学、生物物理学、材料化学、化学信息学、环境化学、药物化学、固体化学、化学器件学等。化学在与这些学科相互交叉、相互渗透、相互促进中共同发展。

化学又是一门应用科学,化学科学的应用为人类创造了大量物质财富。

化学科学作为中心科学和应用科学的重要性,正在被越来越多的人认识。因此,学习与掌握化学科学的基本理论和知识,不仅是对高等院校相关专业本科生的专业要求,而且对于提高其他专业本科生的基本素质也有重要作用。

无机化学既是化学的一个分支,也是化学科学的基础。学习无机化学,是跨进化学科学大门的第一步。无疑,好的无机化学教材,对于引导本科一年级学生跨进化学科学的大门,会产生良好的作用。

由中山大学和南开大学两校 8 位教师合作编著、龚孟濂教授主编的《无机化学》即将由科学出版社出版。两校无机化学学科均是国家重点学科,参加编写的教师均长期从事本科无机化学课程教学工作和科学研究工作,有着丰富的经验,为编著该书奠定了基础。

该书的特点之一是在选材上密切结合各专业的需要,既保证无机化学基础理论的相对完整性,又注重了无机化学在各个专业方向的应用,以适应不同专业的教学需要。

该书在用科学、严谨、流畅的语言介绍无机化学基础理论的同时,也用了不少篇幅向读者展现了国内外无机化学新的重要科研成果,这有利于激发学生的学习兴趣,培养学生科学素质。这是该书的另一特点。

该书在编排上采取“基本原理—元素无机—前沿进展”的模式,既考虑到不同专业的共同教学需要,又叙述了无机化学在功能材料、生物无机化学、环境科学等前沿领域的进展,可以帮助读者扩展视野。

我很高兴作为最早的读者之一,阅读了该书内容。这是一本值得推荐的教材。借此《无机化学》出版之际,我向全体参加编写的教师表示衷心的祝贺。我相信,教材的出版、使用将会有助于读者了解和掌握化学理论和知识,顺利跨进化学科学的大门。

中国科学院院士、中山大学教授

2009 年 12 月 18 日

前 言

无机化学是高等院校化学化工类各专业本科生的第一门专业基础课,也是生命科学、物理学、材料科学、环境科学、地学、医学、药学等专业和师范院校相关专业本科生的一门专业必修课。无机化学作为大学阶段的第一门化学课,是一门承前启后的课程。一本好的无机化学教材,对于相关专业的大学新生而言,将会起到进入大学阶段化学科学大门的“引领者”的作用。

根据高等院校本科教学的要求,2007年开始组织编写“无机化学系列教材”,共包括4本书,即适用于非化学类各专业本科生的《无机化学》(本书),适用于化学类各专业本科生的《无机化学(上、下)》和配套的教学参考书《无机化学习题精解》。

“无机化学系列教材”由中山大学和南开大学合作编著。中山大学和南开大学两校的无机化学学科均是全国重点学科,两校具有重视本科教育和科学研究的优良传统。两校共8位教师参加本书的编著,他们都长期参与本科无机化学课程的教学工作,并且活跃在无机化学科学研究的第一线。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。具有以下特点:

(1) 科学性。准确介绍无机化学学科理论,使读者了解并学习严谨的、科学表达的基础无机化学理论。

(2) 前沿性。紧跟无机化学学科发展前沿,充分利用编著人员科研力量强的优势,把国内外无机化学方面最新的重要科研成果简要介绍给读者。

(3) 应用性。紧密联系无机化学相关的应用领域,既重视理论,也重视应用。

(4) 适用性。考虑到非化学类不同专业的教学需要,本书分为3篇共12章:第1篇(第1章~第7章)为无机化学原理,第2篇(第8章、第9章)为元素无机化学,第3篇(第10章~第12章)为无机化学进展。第1篇和第2篇是各专业普遍适用的教学内容,第3篇属于无机化学在无机功能材料、生物无机化学(含无机药物、仿生材料等)、环境无机化学等领域的基础知识和最新进展,可以帮助学生扩展视野。教师可根据本专业的需要有针对性地选用本书中的内容。书中注“*”的内容供选学。

在本书中,我们尽可能使用生动活泼的语言、图表和编排方式,并适当介绍有关领域著名科学家的科学活动。

为了帮助学生理解和掌握相关的基础无机化学理论,在章末编写了相应的习题,供学生练习。这些习题是我们在长期的教学过程中精选出来的,有一定的代表性、广度和深度,基本可以满足教学的需要。教师和学生可以按照教学的需要和各校、各专业的特点选用。

本书由龚孟濂主编。参加本书编写工作的人员有龚孟濂(中山大学,第1章、第6章和附录8)、顾文(南开大学,第2章、第9章部分内容、10.2节、第12章)、梁宏斌(中山大学,第3章、第4章和10.1节)、乔正平(中山大学,第5章和其余附录)、王庆伦(南开大

学,第7章)、师唯(南开大学,第8章)、刘欣(南开大学,第9章部分内容)、巢晖(中山大学,第11章)。全书由龚孟濂统稿。书末《化学元素周期表》由陈三平、谢钢、高胜利、杨奇编著。

西北大学史启祯教授、高胜利教授和吉林大学周伟红教授担任本书的主审,他们认真地审阅了全部书稿,提出了许多专业的、重要的和有价值的修改意见,使本书得以改进。全体作者深受他们的专业精神感动,在此表示深深的谢意。中山大学教务处、化学与化学工程学院和南开大学教务处、化学学院对本书的编著、出版给予了大力支持,谨表谢意。

由于编者水平有限,本书疏漏和错误之处在所难免,恳请读者和同行专家不吝赐教,以便重印时修正。

编者

2009年12月25日

目 录

序 前言

第 1 篇 无机化学原理

第 1 章 绪论	3
1.1 化学研究的对象	3
1.1.1 化学的定义	3
1.1.2 化学变化的基本特征	4
1.1.3 化学的二级学科	4
1.2 化学与人类社会发展的关系	8
1.2.1 化学在科学中的位置	8
1.2.2 化学对人类创造物质财富的贡献	9
1.2.3 化学与人类生存环境	11
1.2.4 化学与人类健康	12
1.2.5 化学对人类文化发展的影响	12
1.3 无机化学的发展趋势.....	12
1.3.1 生物无机化学	13
1.3.2 无机固体化学	14
1.3.3 金属有机化学	15
1.3.4 超分子化学	15
1.4 学习无机化学的方法.....	16
1.4.1 重视化学实验	16
1.4.2 重视化学理论的指导作用.....	16
1.4.3 在学习中掌握逻辑思维方法	17
1.4.4 抓好各个学习环节	17
1.4.5 学一点化学史	18
本章教学要求	18
第 2 章 化学热力学初步	19
2.1 热力学基本概念及热力学第一定律.....	19
2.1.1 基本概念	19
2.1.2 热和功,热力学第一定律	22
2.1.3 化学反应的热效应与焓	24
2.2 赫斯定律及其应用.....	26

2.2.1	热化学方程式	26
2.2.2	赫斯定律及其应用	27
2.2.3	几种热效应	28
2.3	过程的自发性、熵、热力学第二定律和第三定律	31
2.3.1	过程的自发性	31
2.3.2	熵、热力学第三定律	32
2.3.3	熵变与过程的方向	35
2.4	吉布斯自由能与化学反应自发性判据	36
2.4.1	吉布斯自由能和热力学第二定律	36
2.4.2	标准生成吉布斯自由能	37
2.4.3	吉布斯-亥姆霍兹方程	38
	本章教学要求	41
	习题	41
第3章	化学反应速率	44
3.1	化学反应速率定义和测定方法	44
3.2	浓度对化学反应速率的影响	46
3.2.1	浓度对化学反应速率的影响与速率方程	46
3.2.2	有效碰撞理论	47
3.3	温度对化学反应速率的影响	49
3.3.1	阿伦尼乌斯反应速率公式	50
3.3.2	阿伦尼乌斯公式的应用	50
3.4	催化剂对化学反应速率的影响	52
3.4.1	过渡状态理论	52
3.4.2	催化剂影响化学反应速率的历程	53
	本章教学要求	54
	习题	55
第4章	化学平衡	56
4.1	化学平衡的概念	56
4.1.1	化学反应的可逆性和可逆反应	56
4.1.2	化学平衡的定义与特征	56
4.2	化学平衡常数	57
4.2.1	化学平衡常数的概念	57
4.2.2	实验平衡常数	58
4.2.3	标准平衡常数	61
4.2.4	与平衡常数有关的计算	62
4.3	范特霍夫等温式	64
4.3.1	范特霍夫等温式的推导	64
4.3.2	化学反应等温式的应用	65

4.3.3 多重平衡规则	66
4.4 影响化学平衡的因素	68
4.4.1 浓度对化学平衡的影响	68
4.4.2 压力对化学平衡的影响	69
4.4.3 温度对化学平衡的影响	71
4.4.4 勒夏特列原理	73
4.5 溶液	74
4.5.1 难挥发的非电解质稀溶液的依数性*	74
4.5.2 电解质溶液	78
4.6 水溶液中的酸碱平衡	79
4.6.1 酸碱理论	79
4.6.2 一元弱酸(碱)的电离平衡	82
4.6.3 多元弱酸(碱)的电离平衡	84
4.6.4 酸碱电离平衡的移动及应用	85
4.7 难溶强电解质的沉淀-溶解平衡	88
4.7.1 溶度积常数	88
4.7.2 溶度积规则	91
4.7.3 同离子效应和盐效应对沉淀生成的影响	91
4.7.4 沉淀的溶解	92
4.7.5 沉淀的转化	93
本章教学要求	94
习题	94
第5章 物质结构	97
5.1 原子结构	97
5.1.1 原子结构发现简史与微观粒子运动的特点*	97
5.1.2 量子力学对原子结构的描述及薛定谔方程	100
5.1.3 原子核外电子排布及元素周期表	107
5.2 化学键与分子结构	119
5.2.1 离子键理论	120
5.2.2 价键理论	121
5.2.3 杂化轨道理论	126
5.2.4 价层电子对互斥理论	128
5.2.5 金属键理论	132
5.2.6 分子间作用力及氢键	133
5.3 晶体结构	137
5.3.1 晶体的特征	137
5.3.2 晶体结构的描述	138
5.3.3 晶体的类型	139

本章教学要求	141
习题	141
第6章 氧化还原与电化学	144
6.1 氧化还原的基本概念	144
6.1.1 氧化数	144
6.1.2 氧化还原反应	145
6.1.3 氧化还原反应方程式的配平	146
6.2 原电池、电动势与电极电势	148
6.2.1 原电池	148
6.2.2 电动势与电极电势	151
6.2.3 影响电极电势因素,能斯特方程	157
6.3 原电池的热力学	160
6.3.1 反应自发性的电动势判据	160
6.3.2 氧化还原平衡与其他平衡共存的多重平衡	162
6.4 与电极电势有关的图形	163
6.4.1 电极电势-pH图	163
6.4.2 元素电势图	167
6.5 化学电源与电解	168
6.5.1 化学电源	168
6.5.2 电解*	170
本章教学要求	172
习题	173
第7章 配位化学	175
7.1 配位化合物的基本概念	175
7.1.1 配位化合物的定义	175
7.1.2 配位化合物的组成	176
7.1.3 配位化合物的命名	177
7.1.4 配位化合物的异构现象	178
7.2 配位化合物的结构理论	179
7.2.1 价键理论	179
7.2.2 晶体场理论	183
7.3 配位平衡	186
7.3.1 配位-解离平衡与配合物稳定常数	186
7.3.2 配位平衡的移动	187
7.4 配位化合物的应用	189
本章教学要求	190
习题	190

第 2 篇 元素无机化学

第 8 章 主族元素	195
8.1 s 区元素	195
8.1.1 氢	195
8.1.2 碱金属	197
8.1.3 碱土金属	201
8.2 p 区元素	204
8.2.1 卤素	204
8.2.2 氧族元素	212
8.2.3 氮族元素	224
8.2.4 碳族元素	238
8.2.5 硼族元素	246
8.3 稀有气体*	252
8.3.1 稀有气体的性质	252
8.3.2 稀有气体的化合物	253
8.3.3 稀有气体的用途	254
本章教学要求	254
习题	254
第 9 章 副族元素	256
9.1 d 区元素	256
9.1.1 通性	256
9.1.2 钛	261
9.1.3 钒	263
9.1.4 铬、钼、钨	265
9.1.5 锰	268
9.1.6 铁系元素	271
9.2 ds 区元素	277
9.2.1 通性	277
9.2.2 铜、锌族元素的提取*	279
9.2.3 铜族、锌族的单质和重要化合物	280
9.2.4 铜族、锌族的配合物	285
9.2.5 铜、锌分族元素的应用和生物无机化学*	287
9.3 f 区元素	289
9.3.1 镧系元素通性	289
9.3.2 镧系元素的氧化态	290
9.3.3 镧系元素的原子半径、离子半径与镧系收缩	291
9.3.4 镧系元素单质和化合物的性质	291

9.3.5 稀土元素的用途*	293
本章教学要求	294
习题	295

第3篇 无机化学进展

第10章 无机功能材料*	301
10.1 无机光学材料	301
10.1.1 光的频率、能量、波长和颜色	301
10.1.2 发光的基本概念、稀土发光材料	302
10.1.3 稀土发光材料在照明方面的应用	303
10.1.4 稀土发光材料在信息显示方面的应用	305
10.1.5 稀土激光材料	306
10.2 磁性材料	306
10.2.1 磁学基础	307
10.2.2 无机磁性材料	310
10.2.3 分子基磁性材料	312
10.2.4 单分子磁体	314
10.2.5 分子基磁性材料的前景	315
本章教学要求	315
习题	315
第11章 生物无机化学*	317
11.1 生物元素	317
11.1.1 生物元素的种类	317
11.1.2 生物元素的功能	318
11.2 重要的生物大分子	319
11.2.1 氨基酸	319
11.2.2 蛋白质	321
11.2.3 核酸	324
11.2.4 酶	328
11.3 生物无机化学的应用研究	329
11.3.1 DNA 结构探针	329
11.3.2 化学核酸酶	329
11.3.3 无机药物	330
11.3.4 仿生材料	332
本章教学要求	333
习题	333
第12章 环境无机化学*	335
12.1 环境化学	335

12.2 主要无机污染物及其防治	338
12.2.1 含碳化合物	338
12.2.2 含氮化合物	339
12.2.3 含磷化合物	341
12.2.4 臭氧	341
12.2.5 含硫化合物	342
12.2.6 含氟化合物	343
12.2.7 重金属	343
本章教学要求	347
习题	347
参考文献	349
附录	350
附录 1 常用物理化学常数	350
附录 2 基本 SI 单位、导出量及与 SI 单位一起使用的单位	350
附录 3 一些单质和化合物的热力学函数(298.15 K, 101.325 kPa)	351
附录 4 常见弱酸、弱碱水溶液电离平衡常数(298.15 K)	359
附录 5 常见难溶化合物溶度积(298.15 K)	360
附录 6 常见配离子的累积稳定常数(298.15 K)	361
附录 7 溶液中的标准电极电势(298.15 K)	362
附录 8 原子半径(pm)	365
部分习题参考答案	366

第 1 篇
无机化学原理

第 1 章 绪 论

(Introduction)

化学对人类社会的发展起着重要作用,可以说,现代人类的衣、食、住、行和健康都离不开化学。化学作为“中心科学”的地位,正被越来越多的人所认识。本章将简要介绍化学研究的对象、化学与人类社会发展的关系、无机化学的发展趋势以及学习无机化学的方法。

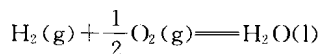
1.1 化学研究的对象

(What does chemistry study)

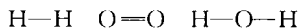
1.1.1 化学的定义

先看我们熟悉的物质发生变化的两个例子。

【例 1.1】 氢气在氧气中燃烧生成水:



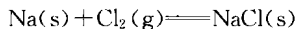
在研究这个变化时,涉及“物质的组成”——氢气、氧气和水,分别由氢分子、氧分子和水分子组成;每个氢分子由 2 个氢原子组成,每个氧分子由 2 个氧原子组成,每个水分子由 2 个氢原子和 1 个氧原子组成。在这个过程中,物质发生了变化,物质的组成也发生了变化。同时,也涉及“物质的结构”——氢分子、氧分子和水分子,它们分别由相应的原子通过“共用电子对”形成“共价键”而构成:



另外,在这个过程中,两种物质(氢气和氧气)发生变化,生成了一种新的物质(水);物质的“凝聚态”也变了,氢气和氧气均为气体(gas),而水是液体(liquid)。

发生这一变化的过程伴随着能量的变化,这是一个放热过程($-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

【例 1.2】 钠与氯气作用生成氯化钠:



这同样涉及物质的组成、结构和变化(新物质的生成及过程中的能量变化)。这是一个放热过程($-410.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。钠和氯化钠是晶体(crystal),而氯气是气体(gas)。

这些变化涉及物质的三个层次:原子(或带电的原子,即离子)、分子及其凝聚态(气态、液态、固态、等离子体等)。

这样,我们可以给出“化学”的定义:“化学是从原子、分子及其凝聚态层次上研究物质的组成、结构、性质、变化规律及其应用的科学。”^①其中,“分子”是化学研究的中心层次,因此有学者认为可以简称“化学是分子的科学”。在变化过程中生成了新的物质,但各元

^① 关于“化学”的定义,曾有过 20 多种提法。

素的原子核不发生改变,这种变化称为“化学变化”(chemical change),或“化学反应”(chemical reaction)。

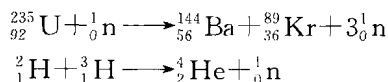
1.1.2 化学变化的基本特征

由上述两个例子可归纳出“化学变化”的三个基本特征。

1. 新物质生成,但各元素原子核均不改变

在化学变化过程中,参加反应的物质(反应物)原有的化学键被破坏,而重组为新的化学键(生成新的物质,即生成物)。例如, H_2 分子中的 $\text{H}-\text{H}$ 键、 O_2 分子中的 $\text{O}=\text{O}$ 键被破坏,而 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键生成。

注意:化学变化中各元素原子核不变。因为化学键的重组只涉及原子核外电子的变化,各元素原子核均不变,因此不会产生“新的元素”。对比核裂变和核聚变过程,虽然也生成了新的物质。例如



但是,参加反应的各元素的原子核也发生了改变,生成了新的元素。这类变化不属于“化学变化”范围,而称为“核反应”(nuclear reaction),通常属“核物理学”研究范围。

2. 化学变化是定量变化,服从“质量守恒定律”

由于化学变化只涉及核外电子的重组,各元素原子核不发生变化,不产生新的元素,因而反应体系中所有元素的原子核总数和核外电子总数在反应前后并无变化,它们的总质量必然不变,即遵守“质量守恒定律”。例如,2.016 g H_2 与 15.999 g O_2 完全化合,必然生成 18.015 g H_2O 。

3. 化学变化过程伴随能量变化,服从“能量守恒定律”

由于破坏反应物的化学键需要从环境中吸收能量,而生成新的化学键则要向环境放出能量,所以化学变化过程中必然伴随着能量变化。如前所述,1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\frac{1}{2}$ mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全化合为 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的过程中,向环境放出能量($-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而环境的能量等量增加($+285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这样,反应体系和环境总的能量变化为

$$(-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这就是“能量守恒定律”。在热力学中,就是“热力学第一定律”。

1.1.3 化学的二级学科

在自然科学中,数学、物理学、化学、生物学等被列为“一级学科”。通常认为,现代化学是从 19 世纪末开始发展的。1895 年,德国科学家伦琴(W. K. Röntgen)发现了 X 射线;1896 年,法国科学家贝克勒尔(A. H. Becquerel)发现了铀的放射性;1897 年,英国科学家汤姆孙(J. J. Thomson)发现了电子。这三项重大发现动摇了物理学的传统观念,也