

XINBIANWUJIHUA XUE

新编 无机 化学

上 册

王玲君
王英杰
刘振江

主编

新编无机化学

上册

王玲君 王英杰 刘振江 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

出版社

1990. 沈阳

新编无机化学

上册

王玲君 王英杰 刘振江 主编

辽宁教育出版社出版

沈阳第五印刷厂印刷

字数: 225千字 开本: 787×1092 1/32 印张: 10.125

印数: 1—4,000

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

责任编辑: 刘瑞武

封面设计: 邹本忠

ISBN 7-5382-1099-7/G·875

定价: 3.50元

前 言

为适应大学专科教学实际需要，经全国部分省（市）教育学院，师专协商决定编写适合专科使用的《新编无机化学》教材。

1989年4月于大连召开了本书的编写会议讨论并制定了编写大纲，89年12月于沈阳召开了初稿审定会议。

本书是根据中学教师进修高等师范专科化学专业《无机化学教学大纲》编写的。全书分上、下两册，上册主要是化学原理部分；下册为元素化合物部分。由总论，分论两部分共十四章组成。

我们在编写过程中，努力以化学基础理论为主线，力图从微观和宏观的两个角度来阐述元素化合物的性质及相互间的联系和化学反应规律。叙述力求文字精当，深入浅出。选材注意与中学教材和后续课程的紧密联接。化学原理部分着重论述无机化学中最重要的结构理论及反应规律。元素化合物部分以理论为指导，按元素周期系中p区、s区、ds区、d区、f区进行分述，以期学员能系统有规律的掌握知识，防止元素化合物部分内容繁杂死记硬背。使理论在元素化合物中得到巩固、深化和应用。每章后面选有一定数量的习题，并附有答案或提示；全书后面附录了由国家教委统一命题的中学教师《专业合格证书》文化专业知识考试无机化学试题及参考答案；和专科起点考本科的无机化学（含分析化学）试题及参考答案。旨在综合检查学习效果，体现便于自学的特点。

《新编》不仅可做为教育学院和师专的无机化学教材使

用，亦适于作电大、函大、业大的参考书；也可供中学教师进修学习参加《专业合格证书》考试及化学工作者自学等参考。

本书上册由王英杰负责统稿，下册由刘振江（大连教育学院）负责统稿，全书由王玲君（辽宁教育学院）负责统稿，由沈阳大学师范学院王英杰付教授负责主审。由孟繁友（辽宁教育学院）唐辉灼（海南教育学院）安东利（黑龙江农垦教育学院）担任付主编。

全书的编写分工是：绪论 王英杰（沈阳）；第一章 安东利（黑龙江农垦）；第二章 王栗（黑龙江）；第三章 张兆敏（山东）；第四章 唐辉灼（海南）；第五章曹有纬（连云港）；第六章王英杰、吕成学（沈阳）；第七章王宗瑚、提淑华（沈阳）；第八章 陈锡恩（辽宁）；第九章王玲君（辽宁）；第十章刘振江（大连）；第十一章 于静华（大连）；第十二章 胡健鹤（云南）、徐静华（营口师专）；第十三章 冯长君（徐州）；第十四章孟繁友（辽宁）；附录：试题与解答 王玲君（辽宁）。共有十一所省市教育学院、师专，联合编写。

辽宁师范大学戚冠发教授、辽宁教育学院姚国安付教授在审阅书稿时，提出许多宝贵意见，在校对过程中，辽宁教育学院陈锡恩同志提出许多修改意见，在出版过程中，受到辽宁教育学院化学系系领导和许多同志的帮助和支持在此一并深表谢忱。

全书由陈锡恩、孟繁友、王玲君负责校对。

由于编写时间仓促，出版紧迫，错漏之处一定会有，恳请读者批评指正。

编 者

1990 3月

d区元素表现出明显的金属活泼性。对于孤立的(气态)原子一般用第一电离能(I_1)数值衡量,在化合物中多用电负性(X)来说明;而对于在水溶液中的反应,则用电极电位 E° 来表征金属的活泼性。(参看第五章 I_1 和X数据表)

(1) 同一周期d区元素的 I_1 值,自左至右虽是增加,但相对主族元素其增加幅度小得多。因此,同一过渡系元素单质的金属性较相似,而主族元素则从强金属性过渡到强非金属性。

(2) 同族的d区元素,自上而下电离能是增加的,特别是第三过渡系元素,由于“镧系收缩”,使 I_1 值明显升高。因此,同族d区元素的金属活泼性是从上至下降低的。

(3) 第一过渡系元素的 E°_A 均为负值,(参看书后附表 E° 值)并从左至右均有所增加;第二、三过渡系的 E°_A 也是从左至右在增大的。

(4) 同族d区元素从上至下的 E°_A 递变规律不尽相同。但总的趋势是有所增加的。

综合 I_1 、X及 E°_A 得出:d区元素的金属活泼性从左至右、自上而下总体上均呈递减趋势。这就造成惰性金属汇集于铂系金属中。

应当指出,元素所表现出的金属活泼性除上述热力学(反应程度)角度考虑外,还与实际反应的动力学因素有关,这就是说,虽可用 I_1 、X或 E°_A 等数据来分析、判断d区元素单质的金属活泼性的变化规律,而更重要的是能掌握金属单质在实际反应中的反应性能。

最后值得指出的是:第ⅢB族保留了第ⅡA族的变化规律,均是极活泼金属,其金属性自上而下在增强。顺便说明,第ⅢB族元素的化学性质与镧系元素十分相似,化学中

第五章	原子结构	141
5—1	氢光谱与玻尔理论	141
5—2	核外电子运动状态	146
5—3	原子结构与元素周期系	161
5—4	原子结构与元素性质	177
	习题	185
第六章	分子结构	188
6—1	离子键	188
6—2	共价键	191
6—3	金属键	204
6—4	分子间作用力和氢键	208
6—5	晶体结构	213
	习题	219
第七章	氧化还原反应	221
7—1	氧化还原反应方程式的配平	221
7—2	电极电势	227
7—3	电极电势的应用	242
7—4	电解	259
	习题	262
第八章	配位化合物	267
8—1	配合物的基本概念	267
8—2	配合物的化学键理论	278
8—3	螯合物	291
8—4	配合物的稳定性	295
8—5	配合物形成时的性质改变	306
	习题	308

绪 论

化学是自然科学的一个部门，在自然科学中占有重要的地位。它是研究物质及其变化的一门科学。确切地讲，化学是研究物质的组成、结构、性质和它们之间的关系，研究一种物质变成另一种物质的条件、方法以及变化规律的科学。

化学是研究物质化学变化的科学。物质是由分子，原子或离子组成的。在化学反应中，物质的分子先分解为原子或离子，后者又化合为新物质。如在 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ 的反应中，氢分子和氯分子先分解为各自的原子，然后互相结合成新的氯化氢分子。物质可以分割为分子、原子、电子或其它“基本”粒子，它们是物质分割的无限序列中的各个不同层次，具有不同的特点。因此，从这个意义上讲，化学也是研究由分子分割为原子这个层次的过程中运动规律的科学。或者也可以说化学主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性能、相互变化及变化过程中能量关系的科学。化学变化是指组成物质的分子发生了质变（或组成晶体的原子或离子发生了质变）的变化。核反应不属于化学变化。

化学是一门实验的科学，许许多多的化学现象都是靠化学实验观察得到的。在实验的基础上，通过分析、综合、归纳得到定律、学说及理论。学说、理论是否正确，还需要用实验进一步加以验证。实验在化学中占有重要的地位。进行严格的实验操作和训练是学好化学的重要组成部分，同时也

是使化学现象上升为理论的唯一途径。总之，实践、认识、再实践、再认识是研究化学这门科学的唯一正确的方法。

无机化学是化学领域中发展最早的一个分支。也是化学这门自然科学中最基础的学科。“除去碳氢化合物和其大多数衍生物外，无机化学是对所有元素和它们化合物的性质和反应进行实验研究和理论解释的科学”。但对一些简单的含碳化合物，如碳的氧化物、硫化物、氰化物及碳酸盐等仍然属于无机化学研究的内容。

十八世纪后期到十九世纪初，生产技术迅猛发展，自然科学也随之前进。1808年道尔顿提出原子论学说，1811年阿佛加德罗确立了分子论，1869年门捷列夫创立元素周期律。至此奠定了无机化学这门科学的理论基础。到了二十世纪五十年代，现代物理方法和数学计算在无机化学领域中得到广泛应用，人们对无机化合物的结构、性质及其变化规律有了深刻的认识。特别是利用化学热力学和化学动力学的方法研究无机化合物的变化规律，得出了许多新的结论。从而使无机化学这门学科处于了高峰阶段，并更加使本学科趋于系统和完善。

科学技术的发展必然推动工农业生产的迅猛前进，也必然推动社会的进展。无机化学这门基础学科随着社会的需求势必要同其它学科进行渗透和交叉。结果使无机化学又分支出：生物化学、地球化学、有机化学、分析化学、结构化学等其它学科。

无机化学是化学这门自然科学的基础学科，也是学好其它各学科的入门课程。因此学好无机化学是十分重要的。

总 论

第一章 气体 溶液 胶体

学 习 要 求

1. 掌握气体分压定律。
2. 掌握溶液的摩尔浓度和溶解的热效应。
3. 理解溶解平衡及影响溶解度的因素。
4. 了解稀溶液的依数性。
5. 了解胶体的制备。

1—1 气 体

一 理想气体的状态方程式

气体的扩散性和压缩性是气体的基本特征。

将一定量的气体引入一个密闭容器内时，由于气体分子的热运动，气体将很快充满容器空间，由于对容器壁的不断撞击，必然产生一定的压力。气体的体积大小跟压力和温度有密切的关系。

按照波义耳定律，体积 (V) 和压力 (P) 成反比，用式子表示为 $V \propto 1/P$ ；按照查理定律，体积 (V) 和温度 (T) 成正比，用式子表示为 $V \propto T$ ；按照阿佛加德罗定律，体积

和物质的量 (n) 成正比, 用式子表示为 $V \propto n$ 。根据以上关系, 得到:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

如果引入一个比例常数 R , 则得到:

$$PV = nRT$$

这个式子是理想气体遵守的一个关系式。即理想气体状态方程式。任何气体在低压下趋近于理想气体, 适用于理想气体状态方程式。

常数 R 的取值与 P 、 V 的单位有关, 因此应用时要特别注意三者的关系。常数 R 的取值与 P 、 V 的单位见表1—1。

表1—1 理想气体气态方程式的 R 值

pV 的 单 位	R 值	R 的 单 位
$\text{Pa} \cdot \text{m}^3$	8.3143	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{Pa} \cdot \text{L}$	8314.3	$\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{atm} \cdot \text{L}$	0.08206	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{mmHg} \cdot \text{ml}$	62363	$\text{mmHg} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

理想气体状态方程式的重要用途之一是测定气体的分子量。因为气体摩尔数 $n = W/M$, 如果知道气体的重量 W , 即可求分子量 M 。

例 在 27°C 和 800mmHg 压力下, 380ml 某气体重 0.455g , 求此气体的分子量。

解: 已知 $T = 273 + 27 = 300\text{K}$, $P = 800\text{mmHg}$, $V = 380\text{ml}$, $W = 0.455\text{g}$, 选取 R 值为

$$R = 62363 \text{ mmHg} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{WRT}{PV} \\
 &= \frac{0.455\text{g} \times 62363\text{mm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K}}{800\text{mm} \cdot \text{Hg} \times 380\text{ml}} \\
 &= 28\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \text{分子量} &= 28
 \end{aligned}$$

二 气体分压定律

(一) 分体积 体积分数 摩尔分数

1. 分体积

在相同温度下，组分气体具有和混合气体相同压力时所占有的体积叫做分体积，混合气体总体积 (V_T) 等于各组分气体分体积 (V_i) 之和。例如，温度恒定，在一大气压时，混和100毫升氮气和400毫升氧气。由于组分气体和混合气体具有相同压力（一大气压），所以组分气体的分体积即是混和前的各自体积。混合气体的总体积：

$$V_T = 100 + 400 = 500 \text{ (毫升)}$$

2. 体积分数

组分气体的体积分数就是该组分气体的分体积与混合气体的总体积之比。体积分数用 X_i 表示。 $X_i = V_i / V_T$ 。在上述氮气与氧气的混合气体中，它们的体积分数分别为：

$$X_{N_2} = 100/500 = 0.2$$

$$X_{O_2} = 400/500 = 0.8$$

3. 摩尔分数

组分气体的“物质的量”与混合气体的总“物质的量”之比叫做该组分气体的摩尔分数。摩尔分数用 n_i 表示。混合气体总摩尔数等于各组分气体摩尔数之和。

(二) 分压力

恒温时，组分气体占据与混合气体相同体积时对容器所产生的压力叫做该组分气体的分压力。在一大气压时，将100毫升氮气和400毫升氧气混和以后，由于混合气体的总体积已变为500毫升，所以氮气和氧气的压力必然要发生改变。

$$P_{N_2} = 760 \times 100/500 = 152 \text{ (mm} \cdot \text{Hg)}$$

$$P_{O_2} = 760 \times 400/500 = 608 \text{ (mm} \cdot \text{Hg)}$$

混合气体的总压力 $P_T = 152 + 608 = 760 \text{ (mm} \cdot \text{Hg)}$ 。

(三) 分压定律

1807年，道尔顿在总结上述规律以后，提出混合气体分压定律：混合气体的总压力等于各组分气体分压之和；某组分气体的分压力大小跟它在混合气体中的体积分数（或摩尔分数）成正比。用数学式子表示，则是

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_i$$

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

例1 在25°C时，将压力为720 mm·Hg的二氧化碳300 ml、压力为680 mm·Hg的氮气600 ml和压力为810 mm·Hg的氧气400 ml混和在1000 ml的容器内，求混合气体的总压力。

解：根据分压定律可求算

$$P_{CO_2} = 720 \times \frac{300}{1000} = 216 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$$

$$P_{N_2} = 680 \times \frac{600}{1000} = 408 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$$

$$P_{O_2} = 810 \times \frac{400}{1000} = 324 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$$

$$P_{\text{总}} = 216 + 408 + 324 = 948 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$$

例2 合成氨原料气中氢气和氮气的体积比是3:1。已知原料气中还含有其它杂质气体4%。如果混合气体的总压力为150大气压，求氢气和氮气的分压力。

解：氢气和氮气的总的体积百分数为 $100\% - 4\% = 96\%$ ，则

$$X_{H_2} = 0.96 \times \frac{3}{3+1} = 0.72$$

$$X_{N_2} = 0.96 \times \frac{1}{3+1} = 0.24$$

$$P_{H_2} = 150 \times 0.72 = 108 \text{ (大气压)}$$

$$P_{N_2} = 150 \times 0.24 = 36 \text{ (大气压)}$$

1—2 溶 液

一 溶解过程

放少许蔗糖于水中，过一段时间，蔗糖就全部溶解在水中，变成完全透明的溶液。从外表上看，和原来的水没有区别，然而尝一尝，就有糖的甜味。将糖水放在密闭的容器中，无论放置多久，只要外界条件不变，糖就不会析出，这说明溶液不但是均匀的，而且是相对稳定的。

当将高锰酸钾晶体溶解在水中，溶液显紫色，这是高锰酸根 MnO_4^- 的颜色。开始时，容器的底部有多量的高锰酸钾晶体，底部的水层颜色特别深，越往上颜色越浅；当晶体完全溶解后，水层的颜色慢慢趋于一致，最后变成均匀的溶液。

如果将铜和金熔融在一起，它们各自的原子互相混和，使熔化了的液体好象是一种物质。在冷却和凝固时，两种物质的原子仍然互相混和而成为固体溶液。

综上所述，一种物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的体系叫做溶液。通常所说的溶液是指液态溶液。

溶液由溶质和溶剂组成。水是最常用的溶剂。通常不指

明溶剂的溶液都是指水溶液。水溶液是最重要的一种溶液。除水外，其他液体如酒精、汽油、苯都可以作为溶剂，所得的溶液统称为非水溶液。

当溶质溶解于溶剂而形成溶液时，虽然溶质和溶剂之间在相对量上不象化合物那样具有确定的比，但是溶质在溶解过程中却又表现出化学反应的某些特征。例如氢氧化钾溶于水时放出大量的热，而恰之相反，硝酸铵溶于水却要吸热。无水硫酸铜本来是无色的，将它溶于水时就变成蓝色溶液。又例如，水和酒精混溶在一起，溶液的总体积缩小，苯和醋酸混和后，溶液的总体积增加，等等。

盐类的溶解一般多是吸热过程，这是因为在盐类晶体中，正负离子有秩序地排列在晶格上，要使它溶解需要将晶格拆散，这就需要消耗一定的能量，因此是一个吸热过程。但在溶解过程中，盐类的离子与溶剂分子相结合，生成溶剂化离子，如溶剂是水，则称为水化离子，这种过程称为溶剂化过程。在这过程中有能量放出（称为溶剂化能或水化能），该能量可以补偿拆散晶格所需能量的一部分或全部。因此溶解热就是上述两部分能量之差。如果晶格能大于溶剂化能，则为吸热过程，反之则为放热过程。

由此可见，把溶液仅仅看成是分子或离子的混合物是不够的。因为溶解不是单纯的物理过程，而且伴随着发生一些化学过程。把溶解过程说成是既有物理过程又有化学过程是比较恰当的。

二 溶解度和溶解平衡

限于理论发展水平，至今人们无法预言气体、液体、固体在液体中的溶解度，人们只能按“相似相溶”这个一般溶

解原理来估价不同溶质在水中的溶解程度。“相似”是指溶质与溶剂在结构上相似。“相溶”是指彼此互溶。

例如甲醇、乙醇各含有一个OH基，与水相似，并且这两种化合物在液态时也都有氢键缔合，因此它们易溶于水，彼此也易互溶。丁醇在水里的溶解度就有限，辛醇更难溶于水了，随着有机碳链的增长而醇与水的结构愈来愈不相似，高碳醇与水之间没有足够大的吸引力，无法打开水之间的氢键，不易挤进水分子中，因而难溶于水。戊烷与水更不相似了，所以它的溶解度更小。

在固体溶质方面也是这样，非极性或弱极性的固体易溶于低极性的溶剂而难溶于氢键型溶剂（如水）。例如农药DDT易溶于非极性或弱极性的有机溶剂中，而几乎不溶于水。固态物质溶于液体溶剂所组成的溶液最为普遍。在一定温度下，每种物质在某一溶剂中都有一定的溶解度。它强烈地依赖于溶质和溶剂的本性及温度。而压力对它的影响却很小。不同的固体物质的溶解度彼此可以相差很大，例如25℃在100克水中，可溶解257克 AgNO_3 ，但只能溶解 3×10^{-20} 克 HgS 。在100克水中溶解度在1克以上的，列为“可溶”物质；溶解度在1克以下0.1克以上的，列为“微溶”物质；在0.1克以下的，列为“难溶”或“不溶”物质。绝对不溶的物质是不存在的。大多数盐类在水中的溶解度是随着温度升高而增加的，但增加的程度各不相同。例如， KNO_3 在0℃时的溶解度为13.3克/100克水。在100℃时为246克/100克水； NaCl 在0℃时为35.7克/100克水，在100℃时为39.8克/100克水，也有少数盐类的溶解度是随着温度的升高而降低的。

气体同固体物质一样，气体物质也能溶解在水中，不过

它与固体物质的溶解情况略有不同。在密闭容器中溶解在水中的气体分子和液面上的气体分子保持平衡状态，在平衡状态时气体在液体中的浓度就是气体的溶解度。通常用1体积水所能溶解的气体体积来表示。

表1—2 一些气体在水中的溶解度

温 度	氧 气	氢 气	氮 气	二氧化碳	氯化氢	氨
0℃	0.0489	0.0215	0.0235	1.713	507	1176
20℃	0.0310	0.0182	0.0155	0.878	442	702
25℃	0.0283	0.0175	0.0143	0.759		586 (28℃)

(指标准状况下的气体体积，各种气体的压力为1大气压)

从表1—2可以看出，不同的气体在水中的溶解度相差很大，这主要是由气体的本性决定的。二氧化碳、氯化氢、氨在溶解于水时，有部分气体和水发生化学作用，因此溶解度比较大。

气体溶于水通常是一个放热过程，因为溶解时气体相近于凝聚。如表1—2所示，气体的溶解度常随温度升高而下降。例如水接近沸腾时，原来在室温下溶于水中的空气差不多已被赶尽。

气体的溶解度不仅受温度的影响，而且还受压力的影响。压力增加，气体的溶解度也增加。普通的冷水就是一个很好的例子，汽水是在二氧化碳的压力为760毫米汞柱时制成的二氧化碳饱和溶液。当打开汽水瓶时，它和空气相接触，空气中二氧化碳的分压仅有0.2毫米汞柱，于是溶解在水中的二氧化碳气体就猛烈地冲出来。这说明在液面上的气体分子数目越多，则在平衡时溶于水中的气体分子数目也越多。可