

高等学校教材

无机化学教程

宋天佑 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

013023844

061-43
65

高等学校教材

无机化学教程

WUJI HUAXUE JIAOCHENG

宋天佑 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



北航

C1630758

061-43
65

48830610

内容提要

本书共23章,全一册出版,参考教学时数为100。1~10章为化学基本原理,依次讲述化学热力学、反应速率和化学平衡、原子结构、分子结构、晶体结构、配位化合物结构基础、酸碱解离平衡、沉淀溶解和配位解离平衡、氧化还原和电化学基础等内容。11~22章为无机元素化学,依次讲述ⅠA至ⅦA族和0族、ⅠB和ⅡB族、ⅣB至ⅦB族、Ⅷ族、ⅢB族和镧系、锕系的有关知识。第23章介绍无机化学新兴领域,为知识的拓展。本书着重追求教材的可讲授性和可读性,努力将重点知识和难点知识讲透,力争做到深入浅出。

本书将配套完整的授课视频、PPT课件和学习指导书。

本书可作为综合大学、高等师范院校、高等工科院校化学类各专业的无机化学课程教材,亦可作为其他高等学校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学教程 / 宋天佑编. — 北京: 高等教育出版社, 2012.12

ISBN 978-7-04-036552-8

I. ①无… II. ①宋… III. ①无机化学—高等学校—教材 IV. ①061

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第301580号

策划编辑 鲍浩波
插图绘制 尹莉

责任编辑 殷英
责任校对 张小镛

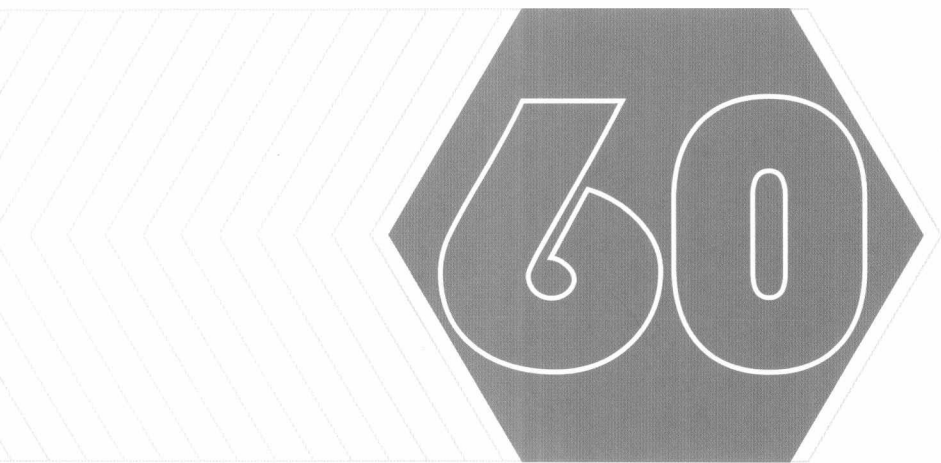
封面设计 李卫青
责任印制 毛斯璐

版式设计 王莹

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京中科印刷有限公司
开本 787mm×960mm 1/16
印张 50
字数 940千字
插页 2
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2012年12月第1版
印次 2012年12月第1次印刷
定价 74.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 36552-00



谨以此书献给吉林大学化学学科建立60周年



谨以此书献给“七七级”本科生毕业30周年

前 言

2007年编者在总结吉林大学化学系(学院)近20轮次教学实践的基础上编写了《简明无机化学》一书。经过几年的使用,不少同行或教材使用者反映该书用于化学类专业教学显得内容稍许单薄,用于近化学类专业教学又显得篇幅过大,为此,针对化学类专业教学,编者在《简明无机化学》一书整体框架基础上,增加较多的元素化学知识,较大幅度地重组化学原理的内容,同时保持与课堂教学的“零距离”这一特点不变,编写了名为《无机化学教程》的这本书。而同时,为满足近化学专业教学需要,将大幅缩减《简明无机化学》内容,进一步突出“简明”特点,使其适用于60学时左右的无机化学或普通化学课堂教学。

本书从内容上大体划分为两个部分,即普通化学原理和无机元素化学,前者教学时数约55,后者教学时数约45。

在元素化学之前编排普通化学原理内容,目的是为了使学生学习无机元素化学时具备一定的理论基础,在教师讲授元素化学的反应现象时,可以用理论主线贯穿始终。

所选的元素化学知识基本依元素周期表IA~VIIA族、0族、IB~VII B族、VIII族、镧系和锕系的次序写出。将每一族中每一种元素的单质、氢化物、氧化物及氢氧化物或含氧酸及其盐、卤化物、硫化物等分别加以介绍。对于每一种物质将讨论其物理性质和包括稳定性、酸性、氧化还原性在内的化学性质,对于某些物质还要较详细地讨论其成键特征和结构特点。许多单质的提取及一些重要化合物的制备都十分重要,除其自身的知识意义外,也可以从中学习和理解相关物质的物理、化学性质的应用,因此本教材较多地介绍了单质提取和化合物制备。

为巩固学生的学习效果,每章后附有习题。习题的编选有如下特点:普通化学原理各章的习题按照教材内容次序给出,尽可能地覆盖教材的全部知识,同时体现出教学的重点和难点;元素化学各章的习题则按其内容分成名词术语的解释,完成化学反应方程式并描述实验现象,物质的生产、合成与制备,物质的分离、提纯与鉴别、推理判断等。对于应用化学原理说明元素及其化合物反应现象或结构特点的综合性较强的题目,则在简答题的标题之下出现。

本书最后一章介绍无机化学新兴领域。它属于知识的拓展,由于内容过于宏观、跳跃性较大,不便于课堂讲授,可以作为学生的选读材料。

教材既是教师授课时的主要参考资料,也是学生学习时的重要依据。教材最重要的特点当然应该是它的可讲授性和可读性。本教材在不脱离大学新生知识基础的前提下,在许多重点知识和难点知识的处理上文字较多,着意讲透,力争做到深入浅出。在介绍化学反应时,本教材注意对反应情境的描述,以使读者基本了解反应进行的温度、压力、催化剂及介质条件,反应物和生成物的存在状态,反应物料的添加顺序,以至实验的具体操作步骤。这样讲授化学反应与仅写出一个反应方程式的做法使学生得到的知识肯定是不同的。

本书出版后,将有完整的授课视频问世,也将有完整的课堂教学 PPT 投入使用。配套的习题解答或学习指导书也将在本书出版后完稿。

吉林大学无机化学教学团队徐家宁、史苏华、张萍、于杰辉、张丽荣、井淑波、崔小兵、王莉和宋晓伟等教师,与我一起完成教学工作,对于本书的问世,做出过重要贡献。在此诚表感谢。

这些年的教学工作在相当大的程度上得益于西北大学唐宗薰教授、北京大学姚光庆教授、南开大学程鹏教授、武汉大学程功臻教授、大连理工大学孟长功教授、山东大学宋其圣教授、南京大学王志林教授、厦门大学朱亚先教授、东北师范大学彭军教授、中国海洋大学冯丽娟教授、中山大学龚孟濂教授等朋辈的帮助与指导。北京大学华彤文先生、严宣申先生、陈景祖先生、北京师范大学吴国庆先生、天津大学杨宏孝先生、华东理工大学朱裕贞先生等师辈多年来对于我的关心与肯定一直使我受到鼓励而加倍努力工作。值本书出版之际,谨对各位益友良师深表谢忱。

西安武警工程大学马泰儒教授担任本书主审,并提出许多宝贵意见。这里要特别表示感谢。但学识与能力所限使我很难完全按照马老师的意见对本书的内容甚至体例做出较大的改动,只能将其作为今后努力奋斗的方向。

高等教育出版社从本书的策划、编写到出版自始至终给予高度重视和关心。在此谨对他们表示感谢与敬意。

由于编者水平所限,本书的错误之处在所难免,在此恳请广大读者和同行不吝赐教,以期及时得以改正。

宋天佑

2012年7月于吉林大学

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

总 目 录

化学的继往开来(代绪论)	1
第一章 化学基础知识	5
第二章 化学热力学初步	37
第三章 反应速率和化学平衡	71
第四章 原子结构和元素周期律	113
第五章 分子结构和共价键理论	153
第六章 晶体结构基础	183
第七章 配位化合物的结构	219
第八章 酸碱解离平衡	247
第九章 沉淀溶解平衡和配位解离平衡	277
第十章 氧化还原反应和电化学	299
第十一章 碱金属和碱土金属	349
第十二章 硼族元素	365
第十三章 碳族元素	391
第十四章 氮族元素	423
第十五章 氧族元素	473
第十六章 卤素	515
第十七章 氢和稀有气体	547
第十八章 铜、锌副族元素	567
第十九章 钛、钒副族元素	591
第二十章 铬、锰副族元素	613
第二十一章 铁系和铂系元素	639
第二十二章 钨、钼、镧系和锕系元素	665
第二十三章 无机化学新进展	683

附录	709
主要参考书目	776
索引	778
元素周期表	

化学的继往开来(代绪论)

1661年,波义耳(Boyle)在其著名论文《怀疑派的化学家》中提出“元素”的概念,从而把化学确立为学科。1803年道尔顿(Dalton)提出原子论,1811年阿伏加德罗(Avogadro)提出了“分子”的概念,1860年康尼查罗(Cannizzaro)提出了原子-分子论,经历了这些重要的发展,到1870年门捷列夫(Mendeleev)发现了元素周期律,奠定了化学学科的理论基础。19世纪末,化学的重要分支学科(二级学科)相继建立,包括分析化学、无机化学、有机化学和物理化学。这种分工大大推动了化学研究的深化。进入20世纪后,量子力学诞生,近邻学科特别是物理学、生物学和数学的发展,以及各种新的实验技术和精密仪器的发明和计算机的出现,使化学学科得到迅猛的发展,化学学科中这些变化大致概括为:

(1) 从宏观到微观

各种观察原子、分子及晶体结构实验手段的相继出现,使人类对物质世界微观层次的认识成为可能,开拓了崭新的研究领域,认识有了质的飞跃。

20世纪初诞生的量子力学很快在化学学科中得到运用,1927年以来量子化学的创立和发展,不仅更新了人们对化学键本质的认识,也深化了人们对化学反应本质的理解。人们通过核与核外电子作用的计算成功地确定了一些简单化学反应的途径。把化学键理论引入生物大分子结构研究,为DNA双螺旋结构的发现奠定了基础,开拓了在分子层次上研究生物系统的广阔领域。

(2) 从静态到动态

20世纪中叶提出的分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论,推动了量子力学的发展,实现了从动态的角度来判断和预言化学反应的方向、难易程度和产物的立体构型等,同时,由于各种测量快速反应动力学方法的建立,特别是激光技术和分子束技术的出现和发展,使人们研究和观察动态下的化学反应成为可能。人们已可以追踪飞秒(10^{-15} s)时间内物质的变化,研究确定不同状态分子之间的化学反应,即态-态反应。这些进展大大深化了人们对化学反应本质的理解,“微观反应动力学”应运而生。

(3) 从定性到定量

化学的发展经历了定性到半定量再到定量的过程,而且定量化的程度不断

提高,这不仅包括对具体体系一些物质含量的精确鉴定和分析(例如,检测一些含量仅为 $10^{-13} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 化学组分已可实现),更包括对于研究体系中存在的一系列规律性行为量化的认识。“量子化学”和计算机结合产生了“计算量子化学”,不仅运用于分子的结构和物质的研究,并可望在中尺度体系或分子聚集体(介观体系)的研究中得到应用。出现了一系列分子科学,如分子水平上研究反应历程、结构与反应活性的定量关系的分子反应动力学,分子水平上研究热力学平衡态、结构与热力学性质定量关系的分子热力学,学科的发展已使单个分子的检测与分子器件的制造成为可能。

(4) 从体相到表相

20世纪60年代以来出现了一系列研究表面的方法和手段,使人们能直接测定5~10个表面分子层、甚至一个单分子层以及原子最近邻的结构和性质,可以观察到原子、分子在样品表面纳米尺度的形貌及化学信息,更可操纵原子、分子对表面进行纳米尺度的修饰加工,形成特殊功能的表面,如新一代的信息存储材料的出现。新实验结果在不断深化人们对表面化学与物理行为的认识,例如规则单晶上表面结构和吸附分子结构的测定,使人们对表面化学作用、催化作用本质的认识得到飞跃,使催化作用的研究进入到分子设计水平。

(5) 从平衡态到非平衡态

平衡态热力学与平衡态统计热力学始建于19世纪并取得了巨大的成功。20世纪60年代“化学振荡”的发现到普里高京(Prigogin)提出耗散结构理论,人们认识到一个远离平衡态的开放体系处于非线性区域,通过涨落现象可以使体系发生从无序到有序的变化,产生自组织现象,这与传统热力学在孤立体系中体系从有序到无序的自发变化是完全不同的概念。非平衡态的研究大大发展了热力学理论,扩大了它的应用范围,非平衡态热力学从分子层次洞察生命过程的大门,不但对化学学科有意义深远的影响,而且可能对物理学、生命科学、天文学、气象学、医学以至社会学科的发展产生重大影响。

(6) 分子工程学正在兴起

立足于实验化学、理论化学和计算化学及近邻学科的成就,化学家已不满足于按经验来合成和研究一些已有化合物的性能的模式,而是力图预言、设计和合成所需的特殊性能的各类化合物及其聚集体。在分子水平上预示并实现结构设计的分子工程学正在兴起。通过综合科学理论和实验研究,以诸多分子结构和功能关系认识为基础,建立起各种模型,模拟归纳已知事物的变化规律,从而提出分子局域结构的设想,实现优化或调控分子功能的目的。这类方法已在有机合成和药物研制中取得显著成效,并迅速为其他学科借鉴应用。

(7) 学科交叉渗透结合

一方面,通过 19 世纪末化学形成的四个二级学科间自身相互交叉,已经形成了一系列新生长点:例如,元素有机化学、金属有机化学、原子簇化学、高分子科学等;另一方面,通过和其他一级学科之间的交叉渗透,已形成了一系列新的学科前沿领域,如生物化学、材料化学、海洋化学、药物化学、医化学、大气化学、天体化学,等等。以环境科学为例,90%的污染物是通过化学手段的检测而发现的,如果不能发现和确定污染源,谈何治理和根除。又如,汽车尾气中 NO_x 和 CO 等的治理采用的净化催化剂、破坏臭氧层的氟利昂代用品的研制、更有绿色化工工艺流程的设计,都有化学工作者参与。总之,环境保护中的一系列问题:环境中有什么潜在有毒物质?来自何方?进入环境后有什么变化?可能造成哪些危害?应采取什么措施?……无一能离开化学学科,特别是分析科学、催化及化学动力学。不难看出,化学既是这些交叉学科的基础,而交叉学科的诞生和发展又增添了化学学科的生命力。

(8) 化学与国计民生

在 20 世纪,化学对社会的贡献与日俱增,化学已经渗透到社会的方方面面,已经关系到各行各业。例如,丰富多彩的合成纤维满足人们的衣料的需要;化肥和农药保证我们的食物;各种食品添加剂、化妆品、洗涤剂提高了人们的生活质量;各种各样的建筑新材料大都是化工产品;绝大多数的药品由化学合成,目前使用的能源、煤、石油和天然气的开发和炼制离不开化学,环境保护要依靠化学,化学已能开发具有特殊用途的功能材料以满足工业及国防的需要……化学已成为保证人类生存、改善人类生活条件最有成效的学科。化学支持着同人类生存密切相关的重大高新技术领域的发展(如能源、生物、材料、信息、海洋、自动化、航天等)。

以化学学科飞速发展为基础,化学工业迅猛发展。20 世纪前半叶,由于基础化学中的高分子化学的兴起和发展,逐步形成了塑料、纤维、橡胶三大合成材料工业。到 20 世纪末,世界年产合成橡胶能力已达 1 200 万吨、合成纤维达 1 500 万吨、合成塑料已超过 6 000 万吨。以塑料为主体的三大合成材料,其世界体积总产量已超过全部金属的产量,所以有人称 20 世纪为聚合物时代。

化学工业已成为世界各国的支柱产业。例如,美国 20 世纪 90 年代化学工业产值约占 30%,化学品出口占总出口的 30%,位居第二位。美国的调查报告“化学中的机会”指出,化学工业在国际市场上要保持竞争力,主要看作为基础学科的化学能否保持领先地位。可见,没有基础学科的发展为后盾,国民经济、高新技术的发展是不可能的。

上述扼要回顾已可看出 20 世纪化学学科在深度和广度上的迅速发展及其在科学中的地位,至今,化学已经成为分子、原子及其聚集体(介观)尺度上研究

物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学学科对其他相关学科的深入发展有着不可或缺的作用,20世纪化学已发展成为为了“中心学科”。

展望21世纪,化学将有更大的发展,化学作为“中心学科”和化学工业作为“支柱产业”的地位不会改变。

——摘自*《化学专业教学改革研究报告》(高等教育面向21世纪教学内容和课程体系改革计划系列报告,高等教育出版社2002年出版)

* 节选时对原文个别词句进行了改动。

第一章 化学基础知识

目 录

1.1 理想气体的状态方程	6	1.6.2 拉乌尔定律	19
1.1.1 理想气体的基本假定	6	1.7 溶液的沸点升高和凝固点降低	21
1.1.2 气体压力的产生	6	1.7.1 饱和蒸气压图	21
1.1.3 理想气体的经验公式	7	1.7.2 计算公式	22
1.2 实际气体的状态方程	8	1. 沸点升高公式	22
1.2.1 实际气体的压力	8	2. 凝固点降低公式	23
1.2.2 实际气体的体积	9	1.7.3 水和溶液的步冷曲线	24
1.2.3 实际气体的状态方程	9	1.7.4 冰盐混合物制冷剂	25
1.3 混合气体的分压定律	10	1.8 渗透压	26
1.3.1 基本概念	10	1.8.1 渗透现象	26
1. 总体积和分压	11	1.8.2 渗透压	26
2. 总压和分体积	11	1.8.3 渗透压公式	27
1.3.2 分压和总压的关系	11	1.9 酸碱理论的发展	28
1.3.3 分压和组成的关系	12	1.9.1 阿仑尼乌斯理论	28
1.4 气体扩散定律	14	1.9.2 酸碱质子理论	29
1.5 气体分子的速率分布和能量分布	15	1. 酸碱定义	29
1.5.1 数学预备知识	15	2. 酸碱的共轭关系	30
1.5.2 气体分子的速率分布	15	3. 两性物质	30
1.5.3 气体分子的能量分布	17	4. 酸碱反应	30
1.6 溶液的饱和蒸气压下降	18	1.9.3 酸碱溶剂体系理论	32
1.6.1 饱和蒸气压	18	1.9.4 酸碱电子理论	33
1. 纯溶剂的饱和蒸气压	18	1. 酸碱定义及酸碱反应	33
2. 溶液的饱和蒸气压	19	2. 酸碱的软硬分类	34
3. 解释实验现象	19	习题	35

第一章

化学基础知识

本章作为化学课程的基础,主要学习有关气体、溶液和酸碱等知识。

1.1 理想气体的状态方程

1.1.1 理想气体的基本假定

理想气体是人们为了研究问题的方便而在实际气体的基础上抽象成的一种模型,凡符合下面两条假定的气体,称为理想气体:

① 忽略气体分子的自身体积,将分子看成有质量的几何点。

② 忽略分子间的作用力,且认为分子与分子之间、分子与器壁之间的碰撞属于完全弹性碰撞——即无动能损失的碰撞。

在高温和低压下,实际气体分子间的距离相当大。这时气体分子的自身体积远远小于气体占有的体积,且分子间的作用力极弱。

高温和低压下的实际气体很接近理想气体,故理想气体的这种模型是有实际意义的。

1.1.2 气体压力的产生

盛放在容器中的气体,其压力体现为气体对于器壁的压力,气体压力是气体分子碰撞器壁的结果。

假设有一质量为 m ,速度为 v ,沿着垂直于器壁方向运动的气体分子碰撞器壁。根据理想气体的基本假定,碰撞过程无动能损失,故它以速度 $-v$ 弹回。碰撞过程中动量的改变量为

$$(-mv) - mv = -2mv$$

动量的改变量等于器壁对分子的作用力 F' 的冲量,即

$$F't = -2mv$$

故

$$F' = -\frac{2mv}{t}$$

设分子对器壁的作用力为 F , 它是器壁对分子的作用力 F' 的反作用力, 所以有

$$F = \frac{2mv}{t}$$

这个作用力和分子运动的方向一致, 在一定的面积上形成气体的压力。

对于其运动方向与器壁不垂直的分子, 可以考虑其在垂直方向的分运动。

尽管这种碰撞是不连续的, 由于分子极多, 碰撞的时间间隔极小, 故形成的压力在宏观上是连续的。这好比撑伞在大雨中行走, 感觉雨点对伞的作用似是连续和均匀的。

1.1.3 理想气体的经验公式

中学阶段, 曾学习过与气体有关的几个定律, 其内容如下:

波义耳定律(Boyle's law) n, T 一定时 $V \propto \frac{1}{p}$, 式中 \propto 读做“正比于”。

盖-吕萨克定律(Gay-Lussac's law) n, p 一定时 $V \propto T$ 。

阿伏加德罗定律(Avogadro's law) p, T 一定时 $V \propto n$ 。

综合以上三个定律的公式, 得

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

以 R 做比例系数, 则有

$$V = \frac{nRT}{p}$$

即

$$pV = nRT$$

此式即为理想气体状态方程式。式中

$$R = \frac{pV}{nT}$$

若压力 p 的单位为 Pa, 体积 V 的单位为 m^3 , 温度 T 的单位为 K, 物质的量 n 的单位为 mol, 则 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, R 称为摩尔气体常数。

从式 $R = \frac{pV}{nT}$ 和 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 看出, pV 乘积的物理学单位为焦耳