



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

(高职高专教材)

无机化学



● 王建梅 旷英姿 主编

WUJI HUAXUE



化学工业出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
(高职高专教材)

无机化学

第三版

● 王建梅 旷英姿 主编

WUJI HUAXUE



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《无机化学》的第三版，内容包括：绪论，化学反应速率和化学平衡，酸碱平衡，沉淀溶解平衡，氧化还原平衡和电化学基础，原子结构和元素周期律，化学键、分子间力和晶体结构，配位平衡，重要非金属元素及其化合物、重要金属元素及其化合物，定性分析。

全书注重基础理论、基本知识和基本技能的教學及对能力和学习兴趣的培养，章后的小结、思考题与习题及实验有利于知识的巩固、实验操作技能和学习能力的培养。

本书适用于高职高专工业分析专业及化工类其他各专业使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/王建梅，旷英姿主编。—3版。—北京：
化学工业出版社，2017.9

ISBN 978-7-122-30488-9

I. ①无… II. ①王… ②旷… III. ①无机化学
IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 203189 号

责任编辑：蔡洪伟 陈有华
责任校对：宋 夏

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 彩插 1 字数 543 千字 2017 年 11 月北京第 3 版第 1 次印刷

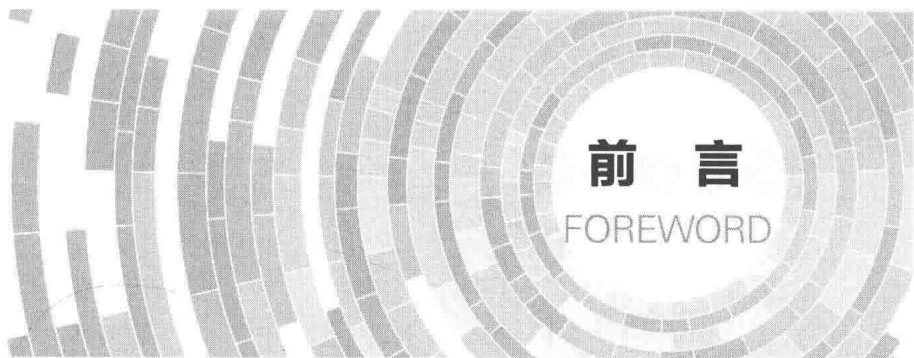
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：46.00 元

版权所有 违者必究



本教材是根据高职高专学生的特点及培养目标，结合国家和行业职业标准、就业岗位实际，专业课的要求，编者的教学实践，综合教材使用者意见，在第二版的基础上进行修订的。

此次修订，保持了第二版的特点、系统及基本格局，对有关内容及其深广度作了适当的精选、调整和充实。

通过修订，使教材内容更加简明扼要、通俗易懂，注重与国家职业资格证书体系和技能大赛题库的衔接，突出了对学生学习能力、知识的应用能力及综合素质的培养。

参加本次修订工作的有：南京科技职业学院王建梅（第一章、第二章、第三章、第五章和第八章）；山西综合职业技术学院杨海栓（第四章和第十一章）；山东临沂技术学院杜克生（第六章和第七章）；湖南化工职业技术学院旷英姿（第九章）；辽宁石化职业技术学院马超（第十章）。全书由王建梅、旷英姿担任主编，王建梅统稿。

在本次教材修订中，兄弟院校提出了许多宝贵建议和意见，化学工业出版社给予了大力的支持，在此一并表示衷心感谢！

限于修订者的水平，教材修订后仍难免有疏漏或不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2017年5月



第一版前言

FOREWORD

本教材是根据高职高专工业分析专业无机化学的教学基本要求及高等职业教育的特点,结合该层次学生的实际而编写的。教材在原子结构和元素周期律、分子结构、晶体结构、化学平衡、酸碱平衡、沉淀溶解平衡和配位平衡等理论上,介绍了分析化学中常用元素及其化合物的组成、结构、性质、制备及其变化规律和应用,并介绍了定性分析的基本理论及方法。依据高职高专人才培养目标,强调基础理论以够用为度,以掌握概念、强化应用为重点,突出在分析化学中具有实用价值的基础理论、基础知识和基本技能的教学。每章前有学习指南,章后有相应的阅读材料、本章小结、思考题与习题、实验等内容,有利于提高学生的学习兴趣、开阔视野,有利于培养学生的动手能力并为学习后继课程和从事专业实践打下坚实的基础。本教材适用于高职高专分析专业及化工类各专业使用。

全书共分十一章,第一、五、八章由王建梅(南京化工职业技术学院)编写;第二、三章由朱权(扬州工业职业技术学院)编写;第四、十一章由杨海栓(山西综合职业技术学院)编写;第六、七章由杜克生(山东临沂技术学院)编写;第九章由旷英姿(湖南化工职业技术学院)编写;第十章由马超(辽宁石化职业技术学院)编写。本书由王建梅、旷英姿担任主编、统稿,林俊杰(湖南化工职业技术学院)主审。

本书的编写得到了同行们的帮助,以及化学工业出版社的大力支持,在此谨表谢意!

由于编者水平有限,书中不尽完善之处,敬请读者批评指正。

编者

2004年4月



第二版前言

FOREWORD

《无机化学》教材第一版于2004年出版以来,受到广大师生的欢迎,使用效果良好。第二版是根据高职高专学生特点和培养目标,结合国家和行业职业标准及企业生产实际,综合教材使用者意见,在第一版的基础上进行修订的。

此次修订,保持了第一版的特点、系统及基本格局,结合学生、专业课程教学及生产实际等,对有关内容及其深广度作了适当的精选、调整和充实。

1. 精减了第二章化学反应速率中的部分理论推导内容,突出了化学反应速率在专业课程教学和生产实际中的应用。

2. 对第六章原子结构和元素周期律、第七章化学键、分子间力和晶体结构中有关内容作了适当调整。将其中理论性较强的部分作为拓展知识进行介绍,如描述原子核外电子运动规律的薛定谔方程、波函数与原子轨道、 σ 键和 π 键形成、杂化轨道理论等。

3. 增加了阅读材料:元素周期表和元素周期律的发现和发展。

通过修订,使教材内容更加简明扼要、通俗易懂,注重了与国家职业资格证书体系相衔接,更突出对学生综合素质及能力的培养。

参加本次修订工作的有:王建梅(第一章、第二章、第三章、第五章和第八章);杨海栓(第四章和第十一章);杜克生(第六章和第七章);旷英姿(第九章);马超(第十章)。全书由王建梅、旷英姿任主编,王建梅统稿。

在本次教材的修订中,兄弟院校提出了许多宝贵建议和意见,化学工业出版社给予了大力的支持,在此一并表示衷心感谢!

限于修订者的水平,教材修订后仍难免有疏漏或不妥之处,衷心希望读者批评指正。

编者

2008年11月



目 录

CONTENTS

本书常用符号的意义和单位	001	一、浓度对化学平衡的影响	023
第一章 绪论	002	二、压力对化学平衡的影响	024
一、无机化学研究的对象	002	三、温度对化学平衡的影响	026
二、无机化学的发展	003	四、催化剂与化学平衡	027
三、化学与人类社会发展的关系	003	本章小结	027
四、无机化学课程的任务、内容及学习方法	004	思考题与习题	028
第二章 化学反应速率和化学平衡	005	实验 2-1 化学反应速率和化学平衡	029
第一节 化学反应速率	005	第三章 酸碱平衡	033
一、化学反应速率及其表示方法	005	第一节 酸碱理论基础	033
二、化学反应速率的测定	007	一、酸碱电离理论	033
第二节 反应速率理论简介	007	二、酸碱质子理论	034
一、分子碰撞理论	008	第二节 溶液的酸碱性和 pH	037
二、过渡状态理论	009	一、溶液的酸碱性和 pH	037
第三节 影响化学反应速率的因素	009	二、溶液 pH 的测定	039
一、浓度(压力)对化学反应速率的影响	010	第三节 酸碱平衡中有关浓度的计算	039
二、温度对化学反应速率的影响	013	一、总浓度、平衡浓度及物料平衡	039
三、催化剂对化学反应速率的影响	016	二、水溶液中酸碱组分不同形体的分布	039
四、影响多相反应速率的因素	016	三、质子条件	042
第四节 化学平衡	017	四、酸碱溶液 pH 的计算	043
一、可逆反应和化学平衡	017	第四节 酸碱缓冲溶液	046
二、化学平衡常数	018	一、酸碱平衡的移动——同离子效应	046
三、有关平衡常数的计算	022	二、酸碱缓冲溶液	047
第五节 化学平衡的移动	023	阅读材料 酸碱理论简介	050
		本章小结	051
		思考题与习题	052
		实验 3-1 缓冲溶液的配制	053

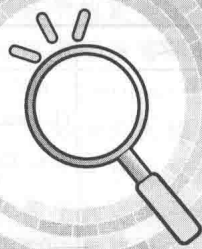
第四章 沉淀溶解平衡	055	第六节 电解及其应用	092
第一节 沉淀溶解平衡和溶度积		一、电解原理	092
规则	055	二、电解原理的应用	094
一、沉淀溶解平衡与溶度积	055	第七节 金属的腐蚀及防护	095
二、溶度积与溶解度的关系	056	一、金属的腐蚀	095
三、溶度积规则	057	二、防止金属腐蚀的方法	097
第二节 影响沉淀溶解平衡的因素 ..	058	阅读材料 化学电源	097
一、同离子效应	058	本章小结	098
二、盐效应	058	思考题与习题	100
三、配位效应	059	实验 5-1 氧化还原反应与电化学 ..	101
四、酸效应	059	第六章 原子结构和元素周期律	105
第三节 溶度积规则的应用	060	第一节 原子核外电子运动的特征 ..	105
一、判断沉淀的生成和沉淀的完全		一、核外电子运动的量子化特征 ..	105
程度	060	二、波粒二象性	106
二、沉淀的溶解	061	三、测不准关系	107
三、分步沉淀	063	第二节 原子核外电子运动状态的	
四、沉淀的转化	064	描述	108
第四节 胶体溶液	065	一、波函数与原子轨道	108
一、胶体的概念	066	二、电子云	109
二、胶体的重要性质	066	三、四个量子数	109
三、胶体的结构	066	第三节 原子核外电子的排布	110
四、胶体的保护与破坏	068	一、多电子原子体系轨道的能级 ..	110
阅读材料 胶体化学及其应用	069	二、基态原子电子的排布原理	112
本章小结	070	三、基态原子核外电子的排布	113
思考题与习题	070	第四节 元素周期律	114
实验 4-1 沉淀反应	072	一、元素周期表简介	114
第五章 氧化还原平衡和电化学基础 ..	074	二、元素性质的周期性	115
第一节 氧化还原反应	074	阅读材料 元素周期表和元素周期律	
一、氧化还原反应的基本知识	074	的发现和发展的	119
二、氧化还原反应方程式的		本章小结	120
配平	078	思考题与习题	121
第二节 原电池和电极电势	079	实验 6-1 元素性质的周期性	123
一、原电池	079	第七章、化学键、分子间力和晶体	
二、电极电势	081	结构	124
第三节 氧化还原反应的方向和		第一节 化学键	124
次序	087	一、离子键的形成及特征	124
一、影响氧化还原反应方向的		二、现代价键理论	125
因素	087	三、共价键的键参数	125
二、氧化还原反应的次序	089	四、金属键	127
第四节 氧化还原反应的程度	089	第二节 分子间力	131
第五节 元素电势图及其应用	090	一、分子间力的分类	131
一、元素电势图	090	二、分子间力对物质性质的	
二、元素电势图的应用	091	影响	132

第三节 氢键	133	阅读材料 红宝石和绿宝石	162
一、氢键的形成、分类与特点	133	本章小结	162
二、氢键对物质性质的影响	134	思考题与习题	163
第四节 晶体的结构及类型	135	实验 8-1 配合物的性质	164
一、晶体的基本概念	135	第九章 重要非金属元素及其化	
二、晶体的内部结构	135	合物	167
三、晶体的类型	136	第一节 卤素及其化合物	167
第五节 离子晶体	136	一、卤素单质	168
一、离子晶体的结构特征	136	二、卤化氢和氢卤酸	170
二、晶格能与离子晶体的性质	137	三、卤化物	171
第六节 离子极化	138	四、卤素的含氧酸及其盐	172
一、离子的极化作用和变形性	138	五、拟卤素	174
二、离子极化对化合物性质的影响	139	第二节 氧、硫、硒及其化合物	176
第七节 原子晶体和分子晶体	140	一、氧、臭氧、过氧化氢	176
一、原子晶体	140	二、硫及其重要化合物	179
二、分子晶体	141	三、硫的氧化物、含氧酸及其盐	182
第八节 金属晶体	142	四、硒及硒的化合物	185
一、金属晶体的结构	142	第三节 氮、磷、砷及其化合物	186
二、金属晶体的性质	143	一、氮及其重要化合物	186
阅读材料 同质多晶现象和类质同晶现象	144	二、磷及其化合物	190
本章小结	145	三、砷的重要化合物	192
思考题与习题	146	第四节 碳、硅、硼及其化合物	193
第八章 配位平衡	148	一、碳及其重要化合物	194
第一节 配合物的组成和命名	148	二、硅的重要化合物	195
一、配合物的组成	148	三、硼酸及其盐	196
二、配合物的命名	153	第五节 稀有气体 大气和大气污染	197
第二节 配合物的价键理论	153	一、稀有气体	197
一、配合物的价键理论	153	二、大气和大气污染	197
二、配合物的空间构型	154	阅读材料 含砷、含氟有毒废水的处理	199
三、外轨型配合物和内轨型配合物	155	本章小结	199
第三节 配合物的稳定性	155	思考题与习题	201
一、配位平衡和配合物的稳定常数	155	实验 9-1 重要非金属及其化合物的性质	203
二、配合物稳定常数的应用	156	第十章 重要金属元素及其化合物	206
第四节 配合物的应用	160	第一节 钠、钾及其重要化合物	206
一、贵金属的湿法冶金	160	一、钠及其重要化合物	206
二、分离和提纯	160	二、钾及其重要化合物	209
三、配位催化	161	第二节 镁、钙及其重要化合物	210
四、电镀与电镀液的处理	161	一、镁及其重要化合物	210
五、生物化学中的配位化合物	161	二、钙及其重要化合物	211
		三、硬水及其软化	213

第三节 铝、锡、铅及其重要化合物	214	五、空白试验和对照试验	262
一、铝及其重要化合物	214	第二节 阳离子的定性分析	263
二、锡及其重要化合物	218	一、常见阳离子与常用试剂的	
三、铅及其重要化合物	220	反应	263
第四节 铜、银、锌、镉、汞		二、常见阳离子的系统分析方法 ...	268
及其重要化合物	222	三、常见阳离子的鉴定反应	274
一、铜及其重要化合物	222	第三节 阴离子的定性分析	281
二、银及其重要化合物	225	一、阴离子的重要性质	281
三、锌及其重要化合物	226	二、阴离子的初步试验	282
四、镉及其重要化合物	229	三、阴离子的鉴定反应	284
五、汞及其重要化合物	230	第四节 一般物质的定性分析	286
第五节 铁、锰、铬、钼、钴、镍		一、试样的外表观察	286
及其化合物	232	二、初步试验	287
一、铁及其重要化合物	232	三、试样的制备	290
二、锰及其重要化合物	234	四、离子分析	290
三、铬及其重要化合物	236	五、分析结果的判断	290
四、钼及其重要化合物	239	本章小结	291
五、钴及其重要化合物	240	思考题与习题	293
六、镍及其重要化合物	242	实验 11-1 已知阳离子混合液中离子	
阅读材料 元素与人体健康	243	的分离与鉴定	293
本章小结	245	实验 11-2 已知阴离子混合溶液中阴	
思考题与习题	247	离子的分离与鉴定	295
实验 10-1 钾、钠、镁、钙及其重要化		实验 11-3 阳离子未知物	
合物的性质	250	分析	296
实验 10-2 铝、锡、铅及其重要化合物		实验 11-4 阴离子未知物	
的性质	251	分析	296
实验 10-3 铜、银、锌、汞及其重要化		附录	298
合物的性质	253	附录一 弱酸、弱碱在水中的离解	
实验 10-4 铬、锰、铁、钴、镍及其重		常数 (25℃)	298
要化合物的性质	255	附录二 难溶化合物的溶度积常数	
第十一章 定性分析	258	(18~25℃)	300
第一节 定性分析引言	258	附录三 标准电极电势	302
一、定性分析的方法	258	附录四 条件电极电势	305
二、鉴定反应的特征和进行的		附录五 配合物的稳定常数	
条件	258	(25℃)	306
三、反应的灵敏度和选择性	260	参考文献	307
四、系统分析与分别分析	262	元素周期表	

本书常用符号的意义和单位

符号	意义	单位	符号	意义	单位
v	化学反应速率	mol/ (L · s), mol/ (L · min), mol/ (L · h)	Q_i	难溶电解质溶液的离子积	
Δt	时间间隔	s, min, h	F	法拉第常数	96485C/mol
f	能量因子		$c(\text{Ox})$	电对氧化态的浓度	mol/L
R	气体常数	0.00831kJ/mol · K	$c(\text{Red})$	电对还原态的浓度	mol/L
T	绝对温度	$T = 273 + t^\circ\text{C}$	$\varphi^\ominus(\text{Ox/Red})$	电对的标准电极电势	
E_a	反应活化能	kJ/mol	$\gamma(\text{Ox})$	氧化态的活度系数	
P	取向因子		$\gamma(\text{Red})$	还原态的活度系数	
k	反应速率常数		$\alpha(\text{Ox})$	氧化态的副反应系数	
A	指前因子		$\alpha(\text{Red})$	还原态的副反应系数	
p	混合气体总压	Pa	$\varphi^{\ominus'}(\text{Ox/Red})$	条件电极电势	
p_i	各组分气体的分压	Pa	n	氧化还原电对的电子转移数	
K_c	浓度平衡常数		K'	条件平衡常数	
K_p	压力平衡常数		λ	光的波长	nm
K^\ominus	标准平衡常数		E	光子的能量	eV
c	总浓度	mol/L	h	普朗克常数	$6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
$c(\text{B})$	平衡浓度	mol/L	n	主量子数	
Q_c	浓度商		l	角量子数	
K_w^\ominus	水的离子积常数		m	磁量子数	
K_a^\ominus	弱酸的离解平衡常数		m_s	自旋量子数	
K_b^\ominus	弱碱的离解平衡常数		Z^*	有效核电荷数	
δ	分布系数		E	电池电动势	V
α	离解度		E^\ominus	标准电池电动势	V
K_{sp}^\ominus	难溶电解质溶度积常数		$K_{\text{不稳}}^\ominus$	配合物的不稳定常数	
s	难溶电解质溶解度		$K_{\text{稳}}^\ominus$	配合物的稳定常数	



第一章

绪论

学习指南

1. 了解无机化学研究的对象。
2. 了解无机化学的发展趋势。
3. 了解无机化学与人类社会发展的关系。
4. 了解无机化学课程的任务、内容及学习方法。

化学是一门对人类社会的发展起着重要作用的实用科学。现代人类的衣、食、住、行和健康都离不开化学。化学科学研究和应用的范围非常广泛，一般可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等分支学科。其中，无机化学是化学科学中最早形成的学科，也是最基础的学科。随着科学的发展和进步，化学与其他学科结合，产生了许多新的交叉学科，如生物化学、农业化学、地球化学、土壤化学、环境化学、食品化学等。很多学科和专业都与化学有着紧密的联系，而化工类各专业与化学的联系则更为紧密。

一、无机化学研究的对象

人类生活在纷繁复杂的物质世界之中，物质是由分子、原子或离子等微观粒子组成的，并且处在不停的运动和变化之中。人们要认识世界、改造世界，就必须研究物质的组成、运动及其变化规律等。

化学的主要研究对象是物质和物质的化学变化。在化学变化中，分子组成或原子、离子等结合方式发生了质变，产生了新物质，但各元素原子核均不改变。这种质变是由于分子中原子或离子的外层电子运动状态改变而引起的。

物质的性质是由它的组成和结构决定的，研究化学变化必须研究物质的组成和结构。而在化学变化过程中往往伴随着能量的变化，所以研究化学变化还必须了解变化与能量的关系。因此说，化学是一门在分子、原子或离子的层次上研究物质的组成、结构、性能、相互变化以及变化过程中能量关系的科学。

无机化学是一门研究所有元素的单质及其化合物（碳氢化合物及其衍生物除外）的组成、结构、性质、制备及其变化规律和应用的科学。

化学研究的目的在于，通过对实验的观察、认识，探明物质的化学变化规律，并将这些规律应用于人类生活、生产和科学研究各领域。

二、无机化学的发展

在 18 世纪后半叶到 19 世纪初期,化学尚未形成分支学科,可以说一部化学发展史就是无机化学发展史。后来,随着有机工业的发展,有机化学得到蓬勃发展,相比之下,在 19 世纪中叶以后,无机化学的发展相对滞后。20 世纪 50 年代以来,随着原子能、电子、航天、激光等新兴工业的发展,对具有特殊电、磁、声、光、热或力性能的新型无机材料的需求日益增加,从而出现了无机新材料工业体系,并且日益壮大;此外,随着化学结构理论(化学键、配合物)的发展、现代物理方法的引入及无机化学与其他学科的相互渗透,无机化学又得到了新的发展,同时产生了一系列新的边缘学科,如生物无机化学、固体无机化学和金属有机化学等。

1. 生物无机化学

生物无机化学是无机化学和生物化学相互渗透而形成的一门边缘学科,它应用无机化学的理论和方法,研究元素及其化合物与生物体系及其模拟体系的相互作用、结构及生物活性的关系。

生物无机化学正在拓宽它的覆盖面。除了早已为人们所熟悉的 Fe、Cu、Zn、Co 等金属蛋白以及宏量元素 Mg、Ca、K、Na 等生物分子外,近年来,人们相继发现和分离了一系列新的金属蛋白,其中包括镍酶、锰酶、含钼酶、含钨酶及硒酶等。与此同时,正如传统的生物化学发展经历了从氨基酸、肽、蛋白质到核酸的历程一样,生物无机化学已全面开展了对核酸中金属离子作用的研究。该研究几乎涉及核酸的结构、稳定性,基因转录与表达,信息的传递与调制,细胞分裂、分化与发育等各个核酸研究领域。这必将为解决基因组工程、蛋白质组工程中的问题以及理解大脑的功能与记忆的本质等重大问题做出贡献。

2. 固体无机化学

固体化学是研究固体物质(包括材料)的制备、组成、结构和性质的科学。固体无机化学是跨越无机化学、固体物理、材料科学等学科的交叉领域。现代科学技术,如空间技术、激光、能源、计算机、电子技术等都需要特殊性能的新的固体材料,即具有耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐老化、高韧性的结构材料,以及具有特殊光、电、磁、声、气或力性能的功能材料。这些材料多为无机物。固体无机化学就是研究它们的制备和性质。例如,人工合成的硼氮聚合物(BN)_x比金刚石还硬,人工合成的一系列 Nb₃M 金属间化合物具有超导性等。目前合成的固体无机化合物,已在高温超导、激光、发光、高密度存储、永磁、结构陶瓷、太阳能、核能利用与传感等领域取得了重要的应用。

3. 金属有机化学

金属有机化学是无机化学与有机化学相互渗透的边缘领域,金属有机化合物是指金属与有机基团的碳原子直接键合的化合物。这类化合物具有独特的键合和结构方式。20 世纪初,法国化学家格林里亚合成了有机化合物 RMgX,这在有机合成中有着重要的应用。RMgX 称为格林试剂,格林里亚并因此而获得 1912 年诺贝尔化学奖。从 1951 年二茂铁的合成开始,这一学科有了飞速的发展。1963~1979 年间先后有 7 位化学家在这一领域获得诺贝尔化学奖,可见金属有机化学的重要性。金属有机化合物在催化剂、半导体、医药、农药、能源等方面也得到了广泛的应用。

三、化学与人类社会发展的关系

化学是一门实用性很强的科学,它与社会生产和人类生活有着广泛而密切的关系。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,新材料的开发和应用,往往是社会发展和人类进步的一种标志。科学技术的进一步发展,对材料提出了越来越高的要求,为适应科技迅猛发展所需要的如耐高温、耐腐蚀、耐辐射、耐磨损的结构材料,以及敏感、记忆、半导体、光导纤维、液晶高分子等信息材料和超导体、离子交换树脂与交换膜等高性能材料的研制,都需要化学进一

步参与研究的重要课题。

能源是人类社会活动的物质基础,现在我们使用的能源主要来自化石燃料——煤、石油和天然气等。但化石燃料是一种不可再生、贮藏量有限的能源,而且在开采和利用过程中会对环境造成污染。为了更好地解决能源问题,人们一方面在研究如何提高燃料的燃烧效率,另一方面也在寻找新的能源(如太阳能、氢能、核能等),发展多元结构的能源系统,使用高效、清洁的能源技术,是世界能源发展战略的需要,也是化学正在加以重点研究的课题。

环境问题是当今世界各国都非常关注的问题。在世界人口不断增长、生产不断发展、生活水平不断提高的过程中,由于人们对环境与生产发展的关系认识不够以及对废弃物的处理不当,使环境受到了不同程度的破坏,如臭氧层的破坏、酸雨、水资源危机、土地的沙漠化、有毒化学物质造成的污染等,已严重威胁到人类和动植物的生存与生长。因此,保护环境已成为当今和未来全球性的重大课题之一,也是我国的一项基本国策。环境污染问题的解决主要还得靠化学等方法。

健康问题同样是人类关注的重要课题。大家知道,用于保证人体健康的各种营养物质、药品的研究、疾病的诊断治疗以及揭示生命现象的奥秘等,都离不开化学。

在科学技术飞跃进步的 21 世纪,化学科学的发展将在设计、合成和生产医药、农药新产品及各种特性能材料方面,在发展新的分析方法和检测仪器,使测定更灵敏、更准确、更快速,在更深入地探讨和了解物质的微观结构、反应的历程等自然奥秘方面,在改进生产过程,使工艺更合理、更节能、更高效,同时还要减少排放对环境的污染方面为人类做出贡献。

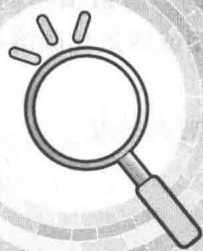
四、无机化学课程的任务、内容及学习方法

无机化学是化工类各专业首要的基础课。课程的主要任务是:使学生掌握无机化学的基本知识、基础理论和基本技能,为后续课程的学习及提高学生的综合素质打下必要的基础。

无机化学课程由基础理论和元素各论两部分组成。基础理论部分包括酸碱理论基础、化学反应速率和化学平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和电化学基础、配位平衡、原子结构和元素周期律、分子结构、晶体结构及物质的定性分析。元素各论包括元素及其主要化合物的性质及其变化规律。这两部分内容相辅相成,缺一不可。学好基础理论,有利于理解众多的化学事实。有了丰富的元素知识,才能深化对理论的认识。因此,不仅要学好基础理论,还要掌握重要的单质和化合物的性质,并能运用学过的基础理论去阐明单质及化合物性质的变化规律。

基础理论又分为宏观理论和微观理论。学习宏观理论时,应注意弄清有关概念、定律的意义、应用条件与范围,弄清它们的区别及联系;学习微观理论时,要通过自己的想象力,在头脑中建立起一套微观体系模型,使通常认为抽象难懂的原子、分子结构理论迎刃而解。对于元素各论的学习,则应注重在基础理论的指导下,以元素周期系为基础,充分理解,用来解释各族、各周期元素性质变化的规律。

无机化学是一门实验属性极强的科学,其理论来源于实验,同时又为实验所检验。因此,要重视实验课的学习。要认真做好化学实验,掌握实验操作的基本技能,以巩固、深化理论知识,学会用有关化学理论知识分析和解释化学现象,解决实际问题。通过接受实验训练,培养实事求是的科学态度和严谨的科学作风,为今后的学习和工作打下良好的基础。



第二章

化学反应速率和化学平衡

学习指南

1. 了解化学反应速率的概念、表示方法和反应速率方程及速率的实验测定。
2. 了解基元反应、复杂反应、反应级数、反应分子数的概念。
3. 掌握浓度、温度及催化剂对反应速率的影响。了解速率方程的实验测定和阿伦尼乌斯公式的有关计算。
4. 初步了解活化能的概念及其与反应速率的关系。了解化学平衡的概念,理解平衡常数的意义,掌握有关化学平衡的计算。
5. 掌握化学平衡移动原理。

任何化学反应都涉及两个重要问题:一是在一定条件下反应进行的快慢,即化学反应速率问题;二是在一定条件下反应进行的方向和程度,即有多少反应物转化为生成物,也就是化学平衡问题。它们之间既有区别,又有联系。讨论化学反应速率和化学平衡问题,是为了通过改变反应条件、控制反应速率、调节反应进行的程度,提高主反应速率,抑制或降低副反应速率,减少原料消耗,提高产品质量和数量,也可以避免危险品的爆炸、材料的腐蚀、产品的老化和变质等。

第一节 化学反应速率

一、化学反应速率及其表示方法

化学反应速率是衡量化学反应进行快慢的物理量,它反映了在单位时间内反应物或生成物量的变化情况。不同的化学反应,其反应速率的差异很大。有些反应瞬间完成,如爆炸反应、酸碱中和反应等;而有些反应则非常缓慢,如煤、石油的形成,室温下氢气和氧气化合成水的反应等。即使是同一反应,在不同的条件下反应速率也不相同。例如,钢铁在室温下氧化缓慢,在高温下则迅速被氧化。

对于恒容条件下的均相反应,可用单位时间、单位体积内反应物浓度的减小或生成物浓度的增加表示其化学反应速率。浓度单位常以 mol/L 表示,根据具体反应的快慢,时间单位可用秒(s)、分(min)或小时(h)表示,则化学反应速率(v)的单位为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 、 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 或 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

在表示反应速率时, 可选择参与反应的任一物质 (反应物或生成物)。但用不同物质表示同一反应速率时, 其数值不同。因此, 在表示化学反应速率时, 必须指明具体物质。例如, N_2O_5 在气相或四氯化碳溶剂中的分解反应为



其反应速率可分别表示为

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} \quad (2-1)$$

$$v(\text{NO}_2) = \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} \quad (2-2)$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t} \quad (2-3)$$

式中 Δt —— 时间间隔;

$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)$ —— Δt 时间内反应物 N_2O_5 的浓度变化;

$\Delta c(\text{NO}_2)$ —— Δt 时间内生成物 NO_2 的浓度变化;

$\Delta c(\text{O}_2)$ —— Δt 时间内生成物 O_2 的浓度变化。

当用反应物浓度变化表示反应速率时, 由于随着反应的进行, 反应物不断被消耗, 浓度不断减小, 浓度的变化为负值, 为使其速率为正值, 可在浓度变化符号前加一负号。

在 298K 时, 上述 N_2O_5 的分解反应中, 各物质的浓度与反应时间的对应关系见表 2-1 所列。

表 2-1 各物质的浓度与反应时间的对应关系

t/s	0	100	300	700
$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol/L})$	2.10	1.95	1.70	1.31
$c(\text{NO}_2)/(\text{mol/L})$	0	0.30	0.80	1.58
$c(\text{O}_2)/(\text{mol/L})$	0	0.08	0.20	0.40

在反应开始后的 300s 内, 用不同物质浓度的变化表示的该反应速率为

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{1.70 - 2.10}{300 - 0} = 1.33 \times 10^{-3} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$$

$$v(\text{NO}_2) = \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} = \frac{0.80 - 0}{300 - 0} = 2.66 \times 10^{-3} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t} = \frac{0.20 - 0}{300 - 0} = 6.67 \times 10^{-4} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$$

虽然, 用不同物质表示同一时间内反应速率的数值不等, 但其比值恰好等于反应中各物质的化学计量系数之比, 即

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) : v(\text{NO}_2) : v(\text{O}_2) = 2 : 4 : 1 \quad (2-4)$$

实际上, 大部分化学反应都不是等速率进行的。反应过程中, 体系中各组分的浓度和反应速率均随时间而变化。上述所表示的反应速率实际上是在一段时间间隔内的平均速率 (\bar{v})。在这段时间间隔内的每一时刻, 反应速率是不同的。要确切地描述某一时刻的反应速率, 必须使时间间隔尽量的小, 当 $\Delta t \rightarrow 0$ 时, 反应速率就趋近于瞬时速率。

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} \quad (2-5)$$

只有瞬时速率才能代表化学反应在某一时刻的实际速率。

二、化学反应速率的测定

化学反应速率是通过实验测得的,其测定方法主要有化学分析法和物理法。

1. 化学分析法

化学分析法是在某一时刻取出反应体系的一部分物质,并设法迅速使反应停止(用骤冷、稀释、加阻化剂或除去催化剂等方法),然后进行化学分析,即可直接得到不同时刻某物质的浓度,而求得反应速率。例如,在 340K 时,将 0.160mol N_2O_5 放在 1L 容器中,实验测定浓度随时间变化数据见表 2-2 所列。

表 2-2 实验测定浓度随时间变化数据

t/min	0	1	2	3	4
$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol/L})$	0.160	0.113	0.080	0.056	0.040
$v/[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$	0.056	0.039	0.028	0.020	0.014

以 N_2O_5 浓度为纵坐标,时间为横坐标,可以得到反应物浓度随时间的变化曲线,如图 2-1 所示。在曲线上任一点作切线,其斜率为

$$\text{斜率} = \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt}$$

在图 2-1 的曲线上任一点斜率的负值,即为该点对应时间的化学反应速率。如在该曲线上 2min 时,曲线斜率为 $-0.028\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$,该时刻的反应速率为 $v(\text{N}_2\text{O}_5) = -(-0.028) = 0.028[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$

用相同的方法可以求得其他时刻的反应速率(见表 2-2 所列),由表中数据可见,该反应的速率是逐渐下降的。

化学分析法测定的操作往往较繁琐,且误差较大。

2. 物理方法

物理方法是在反应过程中对某一种与物质浓度有关的物理量进行连续监测,获得不同时刻的反应数据。常用的物理性质和测定方法有测定压力、体积、旋光度、折射率、吸收光谱、电导、电动势、介电常数、黏度、热导率和进行比色等。对于不同的反应可选用不同的方法和不同的仪器。

由于物理方法不是直接测量浓度,所以首先需要知道浓度与这些物理量间的依赖关系,最好是选择与浓度变化呈线性关系的一些物理量。

对于一些反应时间很短(在秒以下)的快速反应,必须采用某些特殊的装置才能进行测量。否则在反应物尚未完全混匀之前,已混合的部分已经开始反应甚至可能已经接近反应完全,这给准确记录反应时间带来困难或根本无法计算反应时间,对于这类快速反应常采用快速流动法进行测量。在流动法中,反应物迅速混合并在长管式反应器的一端以一定速度输入,产物在反应器的另一端流出,用物理方法测定反应管不同位置反应物的浓度,也可获得绘制浓度随时间变化曲线的必要数据,工业上常用此技术。

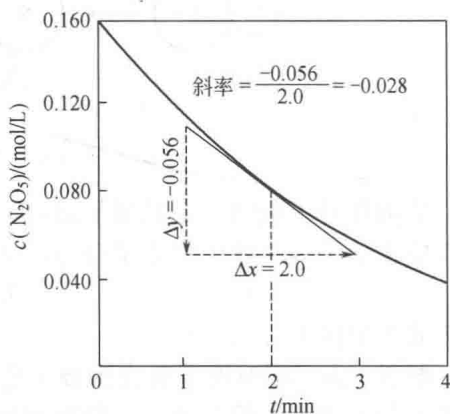


图 2-1 N_2O_5 浓度随时间的变化曲线

第二节 反应速率理论简介

研究化学反应速率的理论主要有分子碰撞理论和过渡状态理论。