

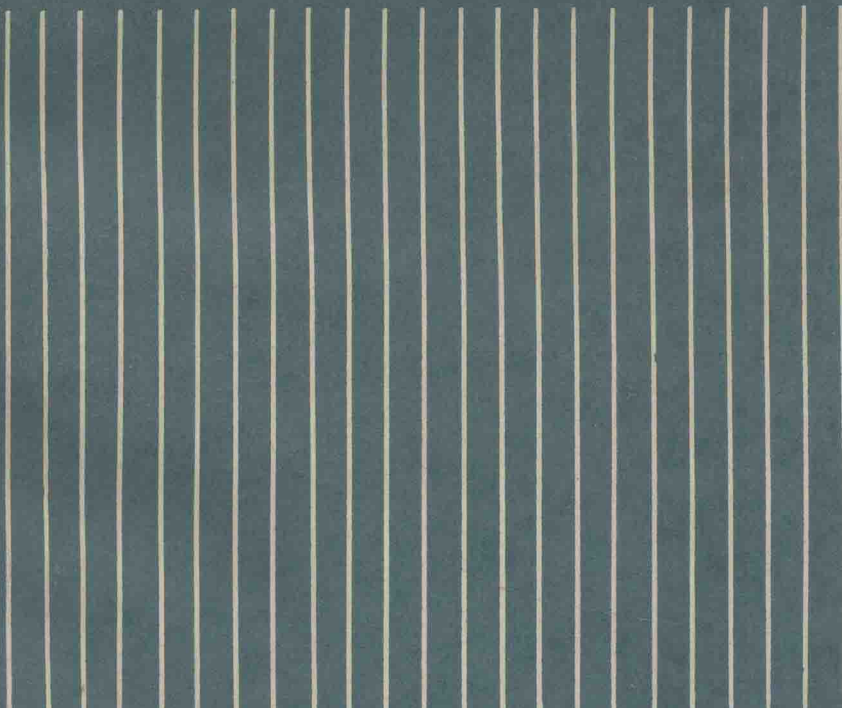
高等学校教材

无机化学

(第二版)

上册

华南工学院无机化学教研室编



高等教育出版社

无机化学教材

无机化学

第二版

上册

（供高等院校化学专业使用）



化学工业出版社

高等学校教材

无机化学

第二版

上册

华南工学院无机化学教研组编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在1979年第一版的基础上修订而成。修改和增删较大的地方有: (1)增写了化学热力学基础知识; (2)补充了一部分结构化学的内容; (3)变动某些内容的顺序; (4)在附录中编写了某些内容的概述, 综述书中分散的相关内容, 还列举了大量常用的数据, 便于读者查阅。第二版全书仍分上、下两册出版。

本书可供高等工业学校化工类各专业用作教材, 也可供其他有关专业教学参考。

本书第二版初稿经工科化学教材编审委员会无机化学编审小组委托浙江大学李博达、周实民、王惠英和华东化工学院路琼华、陈德康初审, 大连工学院袁万钟复审, 同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材 无 机 化 学 第 二 版 上 册

华南工学院无机化学教研组编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京市振华印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.25 插页 1 字数 320,000

1985年6月第2版 1985年6月第1次印刷

印数 00,001—11,600

书号 13010·01026 定价 2.80 元

第二版前言

本书第一版于一九七九年四月出版。根据四年来兄弟院校在试用过程中提出的宝贵意见和我院的教学实践，并参照高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议一九八〇年审订的《无机化学教学大纲》和一九八二年审订的《无机化学教学大纲补充说明》的精神，对第一版作了适当的修订和增删。

修订和增删较大的有：(1) 增写了化学热力学的基础知识；使学生能够初步运用化学热力学知识分析无机化学中难以说明的实际问题；(2) 补充了一部分结构化学的内容，使结构化学知识与物质性质更加紧密联系；(3) 变动某些内容的顺序，使前后知识更好衔接；(4) 在附录中编写了某些内容的概述，综述书中分散的相关内容；(5) 在附录中还列举了大量常用的数据便于读者查阅。

第二版全书分上、下两册出版，上册一至九章，下册十至十八章。某些节或段用小字排印，供教师选择和学生课外阅读。

第二版初稿完成后，由浙江大学李博达、周实民、王惠英，华东化工学院路琼华、陈德康初审，大连工学院袁万钟复审，同意修改和统稿后送高等教育出版社作为工科无机化学教材出版。

参加本书第二版工作的有龙惕吾(编写第二、三、四、八、十五、十七、十八章§ 1-5)、§ 6-5，黄定桀(编写第六、七、十四章)，古国榜(编写第一、五、九、十、十一、十二、十三、十六章)，张振民(索引)，尤惕吾主编。

审稿后，编者根据审稿意见仔细修改，最后由主编人定稿。

限于编者水平，错误和缺点仍所难免，敬希读者继续批评指正。

编 者

1983年8月

第一版编者的话

本书主要是根据一九七七年十一月“高等院校工科基础课化学课程教材编写会议”上制定的《无机化学》教材编写大纲而编写的。

根据教育部关于“同一门课程可以编写几种不同学术观点、不同体系和不同风格的教材”的指示精神,本书系结合我校多年来教学实践,在保持本门学科基本体系的前提下,采用理论部分和元素部分互相穿插、难点分散、难易结合的方式而编写的。在编写过程中,注意到:理论部分有机联系、前后呼应、散而不乱;元素部分仍保持元素周期律的系统;有选择地运用近代化学结构理论阐述元素和化合物的性质;内容的叙述由浅入深,力求通俗易懂,便于自学。

全书共十八章,分上下两册出版。用小字排印的为参考教材,供选学或自学用。本书适用于高等院校工科化工类各专业,也可供冶金、地质类专业选用,以及供理科化学专业参考。

参加本书编写工作的有龙惕吾(编写第三、八、十七章)、庞杨榆(编写第二、五、十二、十八章)、黄定桀(编写第六、七、十四章)、黄宁兴(编写第四、九、十一、十五章)、陈继红(编写第一、十、十三、十六章)等同志^①。本书索引由张振民同志编制。

书稿经上海化工学院路琼华、陈德康,浙江大学李博达(特邀)、陈时琪、何大煊等同志主审,参加审稿的有上海纺织学院、天津大学、南京化工学院、北京工业学院、成都科技大学、武汉钢铁学

^① 庞杨榆、黄宁兴二同志现已调广州暨南大学任教。

院、浙江化工学院等院校的教师。审稿后,编者根据审稿意见作了修改,最后由龙惕吾同志定稿。

本书初稿完成后,经上海化工学院和华南工学院78级化工工艺专业学生试用,并蒙各任课老师提供许多建设性意见,给编写工作以很大的帮助,在此一并致以衷心感谢!

限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,欢迎读者给予批评和指正。

编 者

1979年1月

第二版前言

第一版编者的话

目 录

第一章 物质的聚集状态 热化学基础	1
§ 1-1 物质及其“三态”	1
§ 1-2 气体	2
(一) 气体方程式	3
(二) 分压定律	4
§ 1-3 液体	9
(一) 体系和相的概念	9
(二) 液体的蒸气压	10
§ 1-4 固体	13
(一) 晶体的各向异性	14
(二) 晶体有固定的熔点	14
(三) 晶体有一定的几何外形	14
§ 1-5 热化学基础	15
(一) 体系、状态和状态函数	15
(二) 能量守恒和焓	15
(三) Hess 定律	19
(四) 标准生成焓(标准生成热)	20
(五) 反应热效应的表示法	20
习题	21
第二章 原子结构和元素周期律	23
§ 2-1 微观粒子的特征	23
(一) 微观粒子运动的量子化特性	23
(二) 微观粒子的波粒二象性	27
1. 光的波粒二象性	27
2. 电子的波粒二象性	28

3. 统计解释	28
§ 2-2 量子力学中氢原子轨道和电子云	29
(一) Schrödinger 方程	29
(二) 波函数和原子轨道	31
1. 波函数和三个量子数	31
2. 波函数和原子轨道	32
(三) 几率密度和电子云	35
1. 电子云的角度分布图	36
2. 几率径向分布图	37
§ 2-3 多电子原子的结构	39
(一) 电子自旋和 Pauli 不相容原理	39
(二) 电子层中的轨道数的最大容量	41
(三) 原子的能级	41
1. 能量最低原理和近似能级图	41
2. 屏蔽效应和钻穿效应	43
(1) 屏蔽效应	43
(2) 钻穿效应	45
3. 原子轨道的能级与原子序数的关系	46
§ 2-4 周期系中各元素的原子结构	48
(一) 各周期元素的原子的电子层结构	48
(二) 从原子结构理解元素周期律	55
(三) 元素的分类	57
§ 2-5 原子结构与元素性质的关系	57
(一) 影响元素金属性和非金属性的因素	58
1. 原子的电子层结构	58
2. 原子核电荷、原子半径	59
(二) 电离势、电子亲合势和电负性——元素的金属性非金属性强弱的量度	61
1. 电离势(电离能)	61
2. 电子亲合势(电子亲合能)	62
3. 电负性	62
(三) 元素的化合价	65
习题	68

第三章 分子结构 71

§ 3-1 离子键	72
-----------	----

(一) 离子键的形成	72
(二) 离子的结构	73
1. 离子的电荷	73
2. 离子的电子构型	74
3. 离子半径	75
§ 3-2 离子晶体	76
(一) 晶格的概念	77
(二) 离子晶体最简单的结构类型	78
*(三) 晶格中离子的配位数	80
(四) 离子晶体的晶格能	83
§ 3-3 共价键	86
(一) 价键理论	86
1. 价键理论本质	86
2. 价键理论的要点	88
3. 原子轨道的重叠	89
4. 共价键的类型	92
(1) σ 键的形成	92
(2) π 键的形成	92
(二) 杂化轨道理论	95
1. sp^3 杂化轨道和有关分子的结构	95
2. sp^2 杂化轨道和有关分子的结构	96
3. sp 杂化轨道和有关分子的结构	97
(三) 键参数	99
1. 键能	99
2. 键长	101
3. 键角	102
(四) 键的极性	103
§ 3-4 极性分子和非极性分子	105
§ 3-5 分子间力	108
(一) 色散力	110
(二) 诱导力	111
(三) 取向力	111
§ 3-6 离子的极化	113

(一) 离子极化的概念.....	117
(二) 离子极化对物质结构的影响.....	115
习题.....	117
第四章 氢 稀有气体.....	121
§ 4-1 氢.....	121
(一) 氢原子结构的特征和原子氢的性质.....	121
(二) 氢气的性质.....	123
(三) 重氢和重水.....	124
§ 4-2 水的特性和氢键.....	125
(一) 水的特性.....	125
(二) 氢键.....	128
§ 4-3 分子晶体.....	130
§ 4-4 稀有气体.....	130
(一) 稀有气体的结构和性质.....	130
(二) 稀有气体的化合物.....	133
习题.....	135
第五章 碱金属和碱土金属.....	137
§ 5-1 碱金属和碱土金属的通性.....	137
§ 5-2 碱金属和碱土金属化合物的通性.....	142
§ 5-3 碱金属和碱土金属的氧化物和氢氧化物.....	147
§ 5-4 碱金属和碱土金属重要的盐类.....	150
§ 5-5 硬水及其软化方法.....	157
(一) 硬水的概念.....	157
(二) 硬水的软化方法.....	157
1. 煮沸法.....	157
2. 苏打石灰法.....	157
3. 离子交换法.....	158
习题.....	159
第六章 化学反应速度和化学平衡.....	161
§ 6-1 化学反应速度.....	161
§ 6-2 影响化学反应速度的因素.....	163
(一) 浓度的影响.....	163
1. 质量作用定律.....	164

2. 关于应用质量作用定律的几个注意问题	166
(二) 温度对反应速度的影响和活化分子理论概述	169
1. 温度对反应速度的影响	170
2. 活化分子理论概述	171
(三) 催化剂对反应速度的影响	175
1. 催化剂	176
2. 催化剂的选择性	177
(四) 非均相体系中的反应	178
§ 6-3 化学平衡	181
(一) 化学平衡	181
(二) 平衡常数	183
1. 平衡常数的推导	183
2. 平衡常数和反应的进行程度	187
3. 有关化学平衡的若干计算	189
§ 6-4 化学平衡的移动	193
(一) 浓度的改变对化学平衡的影响	194
(二) 压力的改变对化学平衡的影响	195
(三) 温度的改变对化学平衡的影响	198
(四) 平衡移动的规律性	201
(五) 催化剂与化学平衡的关系	201
§ 6-5 化学反应进行的方向和程度	202
(一) 熵	203
(二) 自由焓	205
1. 自由焓变和自发过程	206
2. 标准自由焓变	207
3. 自由焓变和平衡常数	208
习题	211
第七章 电解质溶液和离子平衡	215
§ 7-1 电解质的电离平衡	215
(一) 弱电解质的电离平衡	216
1. 电离常数	216
2. 电离常数和电解质的相对强弱	217
(二) 弱电解质溶液中离子浓度的计算	218
(三) 分步电离	220

1. 多元酸溶液中 $[H^+]$ 的计算	220
2. 多元酸在溶液中的各步电离平衡和总平衡	221
§ 7-2 强电解质在溶液中的状况	223
(一) 强电解质溶液中离子浓度的计算	223
*(二) 缔合型强电解质和非缔合型强电解质	224
*(三) 活度	224
§ 7-3 水的电离和溶液的酸碱性	226
(一) 水的离子积	226
(二) 溶液的酸碱性和 pH 值	227
§ 7-4 电离平衡的移动	232
(一) 在弱电解质溶液中的同离子效应	232
(二) 溶液的稀释	234
§ 7-5 盐类水解	235
(一) 由一元弱酸或一元弱碱所成盐的水解	235
1. 弱酸和强碱所成盐的水解	235
2. 弱碱和强酸所成盐的水解	238
3. 弱酸和弱碱所成盐的水解	239
(二) 分步水解	239
(三) 影响水解的因素	240
1. 水解产物的性质	241
2. 溶液浓度对水解的影响	242
3. 温度的影响	243
§ 7-6 缓冲溶液	243
(一) 缓冲溶液的特性	243
(二) 缓冲作用	243
(三) 缓冲溶液 pH 值的计算	245
§ 7-7 酸碱的质子理论	250
(一) 酸碱的概念	251
(二) 酸碱的相对强度	254
(三) 在不同溶剂中酸碱的强度和溶剂的水平效应	255
§ 7-8 难溶电解质的沉淀和溶解	256
(一) 溶度积	256
(二) 难溶电解质沉淀的生成和溶解的规律	259
1. 沉淀的生成	259

2. 沉淀的溶解	261
(三) 有关溶度积的一些应用和计算示例	262
* § 7-9 离子互换反应及其平衡常数的推导	265
(一) 生成沉淀的反应	265
(二) 难溶电解质沉淀的转化	266
(三) 强酸与弱酸盐的反应	267
(四) 一元弱酸和强碱的中和反应	267
(五) 溶液中某离子和弱电解质沉淀剂的反应	268
习题	268
第八章 硼、铝、碳、硅及其同族元素	272
§ 8-1 硼族元素的通性	272
§ 8-2 分子轨道理论	275
(一) 分子轨道理论的基本假设	275
(二) 分子轨道的形成	275
(三) 分子轨道的能量次序	279
1. H_2^+ 分子离子和 He_2 分子	280
2. Li_2 分子和 Be_2 分子	281
3. B_2 分子和 C_2 分子	282
(四) 键级	283
(五) 分子轨道法与价键法的比较	284
§ 8-3 硼的化合物	284
(一) 硼的氢化物	285
1. 硼烷的结构	285
2. 硼烷的性质	287
(二) 硼的卤化物	287
(三) 硼的含氧化合物	289
1. 氧化硼	290
2. 正硼酸	290
3. 硼酸盐	292
§ 8-4 铝的化合物	293
(一) 铝的含氧化合物	293
1. 氧化铝	293
2. 氢氧化铝	294
3. 铝盐和铝酸盐	295

(二) 铝的卤化物	296
§ 8-5 碳族元素的通性	298
§ 8-6 碳的同素异形体	301
(一) 金刚石和石墨	301
*(二) 炭黑、吸附作用	305
§ 8-7 原子晶体	306
§ 8-8 碳的简单化合物	306
(一) 碳的含氧化合物	306
1. 碳的氧化物	306
2. 碳酸和碳酸盐	309
*(二) 碳化物	312
§ 8-9 硅的重要化合物	313
(一) 二氧化硅	313
(二) 硅酸和硅胶	315
(三) 硅酸盐	316
(四) 天然硅酸盐	317
*(五) 分子筛	321
(六) 同类型硅的化合物和碳的化合物的比较	323
§ 8-10 锡和铅的重要化合物	324
(一) 氧化物和氢氧化物的酸碱性	325
(二) Sn(II) 的还原性和 Pb(IV) 的氧化性	326
(三) 锡、铅的盐类的水解	327
(四) 锡、铅的硫化物和硫代酸盐	328
§ 8-11 对角线规则	328
习题	329

第九章 氧化还原反应 电化学基础 333

§ 9-1 氧化还原反应	333
(一) 氧化数	333
(二) 氧化和还原 氧化剂和还原剂	335
(三) 一些常见氧化剂和还原剂的变化规律	338
§ 9-2 氧化还原反应方程式的配平	338
(一) 氧化数法	338
(二) 离子-电子法	342

§ 9-3 原电池	345
(一) 原电池的概念	345
(二) 原电池的表示方法	347
(三) 原电池的电动势	348
§ 9-4 电极电位	349
(一) 金属电极电位的产生	349
(二) 电极电位的确定	350
(三) 影响电极电位的因素	355
(四) 标准电极电位与标准自由焓变的关系	358
1. 自由焓变与原电池电动势的关系	358
2. 标准电极电位与标准自由焓变的关系	358
*3. Nernst 方程式的导出	362
§ 9-5 标准电极电位的应用	363
(一) 比较氧化剂和还原剂的相对强弱	363
(二) 预测氧化还原反应可能进行的方向	364
(三) 判断氧化还原反应进行的程度	368
§ 9-6 元素电位图 φ -pH 图	370
(一) 元素电位图	370
*(二) φ -pH 图	373
§ 9-7 电解	376
(一) 电解池	376
(二) 分解电压	377
习题	380
附录 I 本书所用的有关单位	384
附录 II 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据	388
附录 III 元素周期表(见书末插页)	
附录 IV 主族元素和过渡元素的第一电离势 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	401
附录 V 元素的电子亲合势 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	402
附录 VI 标准电极电位 (291~298K)	403

第一章 物质的聚集状态 热化学基础

§ 1-1 物质及其“三态”

自然科学研究的对象是运动着的物质。化学是自然科学的一门分支。人类认识物质是从自己周围的事物开始的。从地球上各式各样的物体到宇宙间的繁星，从分子、原子到基本粒子都是物质的各种具体形态。按物质的相对大小，可以分割成一系列容易分清的层次。这种物质构造的无限层次大致可分为：……恒星系——太阳系——地球上宏观物体——分子——原子——原子核——基本粒子……。

基本粒子包括有电子、质子、中子等等。目前，我们发现的基本粒子有三百多种。这些基本粒子仍有复杂的结构，可以继续无限分割下去。物质构造各个层次之间，既有质和量的区别，也存在着中间过渡状态，没有绝对的界限。

到目前为止，人类已经认识了 107 种元素^①的原子。这 107 种元素的原子结合方式不同，形成了几百万种不同的分子，构成了几百万种的各式各样的物质具体形态。化学上，为了叙述方便，通常就把这各式各样的物质具体形态，说成是各种不同的物质。例如，水是由水分子组成，水是一种物质；氢气是由氢分子组成，它不同于水，所以氢气是另一种物质。分子是物质中能够独立存在并保持该物质一切化学特性的最小微粒，它是由原子(包括离子)组成。原

^① 据 1984 年 6 月 23 日《光明日报》报导，联邦德国达姆施塔特重离子研究所继发现 109 号元素之后，不久前又成功地合成了 108 号元素。这种元素尚未命名。