

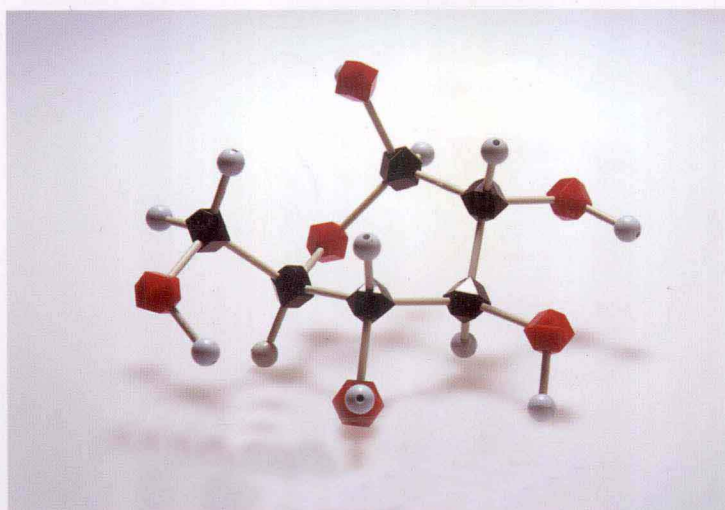


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

无机化学

孙 挺 张 霞 主 编
李光禄 桑晓光 副主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

无机化学

孙 挺 张 霞 主 编
李光禄 桑晓光 副主编

北 京

冶金工业出版社

2011

内 容 提 要

全书共 18 章, 前 10 章介绍化学热力学、化学动力学和化学平衡理论的基础知识, 包括酸碱平衡、多相离子平衡、氧化还原反应和配合反应, 原子、分子和晶体结构等; 11~16 章介绍元素化学; 17~18 章介绍生物无机化学, 化学信息等内容。

本书可作为高等院校一些理工科专业, 如应用化学、化学、冶金、材料、生物等专业的教学用书; 也可作为从事化学、化工及相关专业的科技人员的参考用书。

本书可以选用《无机化学实验》(冶金工业出版社, 2009 年) 与之配套使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/孙挺, 张霞主编. —北京: 冶金工业出版社,
2011. 8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-4184-5

I. ①无… II. ①孙… ②张… 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(2011) 第 140599 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-4184-5

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 8 月第 1 版, 2011 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 26.5 印张; 644 千字; 409 页

49.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编写说明

无机化学是最古老和基础的化学分支科学，是研究元素、单质和无机化合物的来源、制备、结构、性质、变化和应用的科学。无机化学的研究范围极其广阔。化学中最重要的概念和规律，如元素、分子、化合、分解、定比定律和元素周期律等，都是无机化学早期发展过程中形成和发现的。当前无机化学正处在蓬勃发展的新时期，研究范围不断扩大。例如，无机化学与有机化学的结合产生了有机金属化合物化学；生物化学与无机化学（特别是配位化学）的结合产生了生物无机化学；固体物理与无机化学的结合产生了无机固体化学；此外还有物理无机化学、无机高分子化学、地球化学等。

现代社会中的三大支柱产业，能源、信息和材料都与无机化学的基础研究密切相关。如太阳能的高效开发需要高效率的以多晶硅为主要材料的太阳能集光和转换装置作基础；高能蓄电池、燃料电池的应用也需特殊的电解质和电极材料；信息的产生、转化、存储、调制、传输、传感、处理和显示都要有相应的信息材料作为材料和器件，这些都是固体无机化学中的新材料的研究内容。而生物无机化学的基础研究方向直接与生命过程相关，它探讨人体中的微量金属离子与蛋白质的配位作用以及金属酶的活性中心对生物功能的影响和在生命过程中的作用。无机化学的各个前沿领域内容十分丰富，它们的新概念、新理论、新方法、新反应、新结构和新的功能，在化学学科的基础研究中具有重要地位，促进了化学及相关科学的发展。

作为化学学科的基础，近代无机化学的建立就是近代化学的创建。它完整和充分体现了化学学科的基本科学方法，即搜集事实、建立定律和创立学说，同时在搜集事实的过程中体现了高超的实验方法和技巧。其思维方式的培养和实验技能的训练对于从事化学、化工、材料、冶金、地质和环境等相关专业的科技人员尤为重要。无机化学课程是东北大学应用化学、冶金工程、环境工程、采矿工程、生物工程、矿物加工和环境科学等专业的必修课程。针对材料、冶金等理工科专业特色，东北大学无机化学课程教学经过几代教师几十年的探索和建设，形成了具有一定特色的教学内容和教学体系。本书的编者均为长期工作在无机化学教学与科研第一线的骨干教师。在本书的编写中也充分汲

取了东北大学的教学经验。在内容设计上,除了化学理论和知识的阐述之外,还从认识论的角度加强了化学发展史的相关内容以及化学思维方式的培养,并根据社会进步和可持续发展观念加入了绿色化学、绿色冶金、资源与能源的合理使用等相关内容,力求在教学中培养学生科学的思维方式、良好的环境生态意识和利用化学理论及知识解决实际问题的能力。教材吸取了国外教材联系生活常识和深入浅出的特点,利用生动鲜活有趣的实例激发学生的学习兴趣,同时注重理论与知识的系统性和内在联系。

本书共分为18章,由孙挺教授和张霞教授担任主编并统稿。编者的分工如下:孙挺教授(第10章),王林山教授(第6章),张霞教授(第7、9章),牛盾副教授(第2、3章),王毅副教授(第12、15、16章),李光禄讲师(第1、4、5章),桑晓光博士(第11、13、14、17、18章),徐欣欣博士(第8章以及第10章的部分工作)。此外,张霞教授和徐欣欣博士负责了全书的校订工作。本书在编写过程中,得到了东北大学无机化学教研组老师们的关心和帮助,在此一并表示感谢!本书的出版还要感谢东北大学教材出版基金的支持。

本书可作为高等院校一些理工科专业,如应用化学、化学、冶金、材料、生物等专业的教学用书;也可作为从事化学、化工及相关专业的科技人员的参考用书。

本书可以选用《无机化学实验》(冶金工业出版社,2009年)与之配套使用。

由于编者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请使用本教材的老师和同学们批评指正。

编 者

2011年2月于沈阳南湖

目 录

1 稀溶液的依数性和理想气体分压定律	1
1.1 稀溶液的依数性	1
1.1.1 溶液的蒸气压下降	1
1.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降	2
1.1.3 渗透压	4
1.2 气体分压定律	6
习题	9
2 化学热力学基础	11
2.1 化学反应中的能量关系	11
2.1.1 基本概念	11
2.1.2 热力学第一定律	14
2.2 化学反应的热效应	15
2.2.1 恒容反应热	15
2.2.2 恒压反应热和焓	15
2.2.3 热化学方程式	16
2.2.4 盖斯定律	16
2.2.5 标准摩尔生成焓与化学反应的标准摩尔焓变	17
2.2.6 标准摩尔燃烧焓与化学反应的标准摩尔焓变	18
2.3 化学反应的方向	19
2.3.1 化学反应的自发性	19
2.3.2 熵和熵变	19
2.3.3 熵增加原理 (热力学第二定律)	21
2.3.4 吉布斯自由能和化学反应自发过程的判断	21
习题	25
3 化学反应速率与化学反应平衡	28
3.1 化学反应速率	28
3.1.1 化学反应速率的表示方法	28
3.1.2 影响化学反应速率的因素	29
3.1.3 化学反应速率理论简介	33
3.2 化学反应平衡	35

3.2.1 可逆反应与化学平衡状态	35
3.2.2 标准平衡常数	36
3.2.3 化学反应等温方程式	37
3.2.4 有关平衡常数的计算	37
3.2.5 化学平衡的移动	39
习题	44
4 酸碱平衡	47
4.1 酸碱理论	47
4.1.1 酸碱电离理论	47
4.1.2 酸碱质子理论	47
4.1.3 酸碱电子理论	50
4.1.4 软硬酸碱理论	50
4.2 弱电解质的解离	51
4.2.1 水的解离平衡	51
4.2.2 弱酸、弱碱的解离平衡	53
4.2.3 多元弱酸的解离平衡	54
4.2.4 盐溶液的酸碱平衡	55
4.2.5 解离平衡的移动——同离子效应	58
4.3 缓冲溶液	59
4.3.1 缓冲溶液的作用原理	59
4.3.2 缓冲溶液 pH 值计算	59
4.3.3 缓冲溶液的应用	60
习题	62
5 沉淀-溶解平衡	65
5.1 难溶电解质的溶度积和溶解度	65
5.1.1 溶度积常数	65
5.1.2 溶度积和溶解度的换算关系	66
5.2 沉淀的生成反应	67
5.2.1 溶度积规则	67
5.2.2 分步沉淀	68
5.2.3 影响沉淀反应的因素	69
5.3 沉淀的溶解反应	73
5.4 沉淀反应应用举例	74
5.4.1 制备难溶化合物	74
5.4.2 去除溶液中杂质	75
5.4.3 离子鉴定	75
习题	77

6 氧化还原平衡	80
6.1 氧化还原反应基本概念	80
6.1.1 氧化数	80
6.1.2 氧化还原反应方程式的配平	81
6.1.3 半反应与氧化还原电对	83
6.1.4 氧化还原反应的应用	83
6.2 原电池	84
6.2.1 原电池组成	84
6.2.2 电池符号	85
6.2.3 电极	85
6.3 电极电势	86
6.3.1 电极电势的产生	86
6.3.2 电极电势的确定	87
6.4 Nernst 方程	88
6.4.1 原电池电动势与 Gibbs 函数	88
6.4.2 电动势的 Nernst 方程	89
6.4.3 电极电势的 Nernst 方程	90
6.4.4 电极电势的影响因素	90
6.5 电极电势的应用	92
6.5.1 判断原电池的正、负极, 计算原电池的电动势	92
6.5.2 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	93
6.5.3 判断氧化还原反应进行的方向	93
6.5.4 计算氧化还原反应进行的程度	94
6.5.5 元素电势图及其应用	95
6.6 化学电源	97
6.6.1 干电池	97
6.6.2 蓄电池	98
6.6.3 锂离子电池	98
6.6.4 燃料电池	99
6.7 电解及其应用	100
6.7.1 电解	100
6.7.2 电镀	100
6.7.3 电解抛光	100
6.7.4 阳极氧化	101
6.8 金属腐蚀与防护	101
6.8.1 金属的腐蚀	101
6.8.2 金属腐蚀的防护	102
习题	105

7 原子结构与元素周期律	109
7.1 玻尔理论	109
7.1.1 氢原子光谱	109
7.1.2 玻尔理论	110
7.2 量子力学原子模型	111
7.2.1 微观粒子运动的特殊性——波粒二象性	111
7.2.2 薛定谔方程	112
7.2.3 薛定谔方程的解	113
7.2.4 4个量子数	114
7.2.5 波函数图形	115
7.2.6 电子云	116
7.3 多电子原子结构	119
7.3.1 多电子原子轨道的能级图	119
7.3.2 多电子原子基态核外电子排布	123
7.4 元素周期律	125
7.4.1 元素周期系与原子的电子层结构	125
7.4.2 元素周期律	127
习题	134
8 分子结构	136
8.1 表征化学键的参数	136
8.2 离子键	138
8.2.1 离子键的形成	138
8.2.2 离子键的特征	139
8.2.3 键的离子性	139
8.3 共价键理论 I——现代价键理论	139
8.3.1 共价键的形成	140
8.3.2 现代价键理论要点	140
8.3.3 共价键的特点	141
8.3.4 共价键的类型	142
8.3.5 杂化轨道理论	143
8.3.6 价层电子对互斥理论	147
8.4 共价键理论 II——分子轨道理论	150
8.4.1 分子轨道理论的要点	150
8.4.2 分子轨道能级	152
8.4.3 分子轨道理论的应用	154
8.5 金属键理论	155
8.5.1 自由电子理论	155

8.5.2 能带理论	156
8.6 分子间作用力	158
8.6.1 分子的极性和变形性	158
8.6.2 分子间力	160
8.6.3 氢键	161
习题	164
9 晶体结构	165
9.1 晶体和非晶体	165
9.1.1 晶体的内部结构	165
9.1.2 晶体的特征	167
9.1.3 晶体的类型	167
9.1.4 非晶体	168
9.1.5 液晶	168
9.2 离子晶体	169
9.2.1 离子晶体的三种典型构型	169
9.2.2 离子的配位数和半径比规则	170
9.2.3 离子晶体的稳定性	171
9.2.4 离子极化	173
9.3 金属晶体	175
9.4 原子晶体和分子晶体	176
9.4.1 原子晶体	176
9.4.2 分子晶体	176
9.5 混合型晶体	177
9.5.1 链状结构晶体	177
9.5.2 层状结构晶体	177
9.6 实际晶体	178
习题	180
10 配位化学基础	181
10.1 配合物的基础知识	181
10.1.1 配合物的组成	181
10.1.2 配合物的命名	182
10.1.3 配合物的分类	183
10.2 配合物的空间异构现象	184
10.2.1 空间异构	184
10.2.2 结构异构	185
10.2.3 旋光异构	185
10.3 配离子的解离平衡	185

10.3.1 配离子解离平衡的表示方法	185
10.3.2 配离子解离平衡的移动	186
10.4 配离子的稳定性	189
10.4.1 中心离子对配合物稳定性的影响	189
10.4.2 配体性质对配合物稳定性的影响	190
10.4.3 中心离子与配体的相互作用对配离子稳定性的影响	190
10.5 配合物的化学键理论	190
10.5.1 配合物的价键理论	190
10.5.2 晶体场理论	194
10.6 非经典配合物简介	200
10.6.1 冠醚配合物	200
10.6.2 簇状配合物	201
习题	204
11 氢和稀有气体	208
11.1 氢	208
11.1.1 氢的发现和分布	208
11.1.2 氢的成键特征	209
11.1.3 H_2 的性质和用途	209
11.1.4 H_2 的制备	210
11.1.5 氢化物	211
11.2 稀有气体	213
11.2.1 稀有气体的发现	213
11.2.2 稀有气体的分布和分离	214
11.2.3 稀有气体的通性	214
11.2.4 稀有气体的用途	215
11.2.5 稀有气体的化合物	215
习题	218
12 碱金属和碱土金属	219
12.1 S 区元素概述	219
12.2 碱金属和碱土金属单质	220
12.2.1 物理性质	220
12.2.2 化学性质	221
12.2.3 制备方法	223
12.3 碱金属和碱土金属的化合物	224
12.3.1 氧化物	224
12.3.2 氢氧化物	227
12.3.3 氢化物	228

12.3.4 盐类	229
12.3.5 几种重要的盐	231
12.4 对角线规则	233
12.4.1 锂与镁的相似性	233
12.4.2 铍与铝的相似性	233
习题	234
13 硼族、碳族和氮族元素	236
13.1 硼族元素	236
13.1.1 硼族元素的发现和存在	236
13.1.2 硼族元素的性质	236
13.1.3 硼及其化合物	237
13.1.4 铝及其化合物	240
13.1.5 镓、铟、铊及其化合物	244
13.2 碳族元素	244
13.2.1 碳族元素发现和存在	244
13.2.2 碳族元素的性质	245
13.2.3 碳及其化合物	245
13.2.4 硅及其化合物	249
13.2.5 锗、锡、铅及其化合物	252
13.3 氮族元素	254
13.3.1 氮族元素的发现和存在	254
13.3.2 氮族元素的性质	255
13.3.3 氮及其化合物	256
13.3.4 磷及其化合物	264
13.3.5 砷、锑、铋及其化合物	268
习题	272
14 氧族元素和卤素	275
14.1 氧族元素	275
14.1.1 氧族元素的发现和存在	275
14.1.2 氧族元素的性质	276
14.1.3 氧及其化合物	276
14.1.4 硫及其化合物	283
14.1.5 硒和碲及其化合物	292
14.2 卤族元素	293
14.2.1 卤素的发现和存在	293
14.2.2 卤素的通性	294
14.2.3 卤素单质	295

14.2.4 卤化氢和氢卤酸	299
14.2.5 卤化物	301
14.2.6 卤素的含氧酸及其盐	303
习题	308
15 过渡元素	310
15.1 过渡元素通性	310
15.1.1 原子半径	310
15.1.2 物理性质	311
15.1.3 化学性质	312
15.1.4 氧化态	313
15.1.5 离子的颜色	314
15.2 钪及其化合物	314
15.3 钛及其化合物	315
15.3.1 单质的性质和用途	315
15.3.2 钛的化合物	316
15.4 钒及其化合物	318
15.4.1 单质的性质和用途	318
15.4.2 钒的化合物	318
15.5 铬及其化合物	320
15.5.1 单质的性质和用途	320
15.5.2 铬的化合物	321
15.6 锰及其化合物	324
15.6.1 锰族元素概述	324
15.6.2 锰的化合物	325
15.7 铁、钴、镍	327
15.7.1 铁系元素的基本性质	327
15.7.2 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	328
15.7.3 铁、钴、镍的盐	330
15.7.4 铁、钴、镍的配合物	332
15.8 铜族元素	335
15.8.1 铜族元素的通性	335
15.8.2 铜族元素的单质	336
15.8.3 铜族元素的主要化合物	338
15.8.4 IB族与IA族元素性质的对比	345
15.9 锌族元素	345
15.9.1 锌族元素概述	345
15.9.2 锌族元素的金属单质	346
15.9.3 锌族元素的主要化合物	348

15.9.4 锌族元素与碱土金属的对比	352
习题	354
16 镧系与锕系金属	357
16.1 镧系元素	357
16.1.1 镧系元素通性	357
16.1.2 镧系元素的提取和分离	361
16.1.3 镧系元素的重要化合物	362
16.2 锕系元素	365
16.2.1 锕系元素的通性	365
16.2.2 钍及其化合物	367
16.2.3 铀及其化合物	368
习题	371
17 生物无机化学	372
17.1 生物体中的元素	372
17.1.1 生命元素	372
17.1.2 生命元素的选择	373
17.1.3 生命元素的存在形式	373
17.1.4 污染元素	374
17.1.5 医用元素	374
17.2 生物配体	375
17.2.1 氨基酸	375
17.2.2 蛋白质	376
17.2.3 核酸	377
17.3 生命元素的生理功能	378
17.3.1 宏量元素的生理功能	378
17.3.2 微量元素的生理功能	380
17.4 地方病	383
习题	384
18 化学信息	385
18.1 国际化学学术组织	385
18.2 化学文献检索	386
18.3 电子期刊	389
18.4 化学数据库	391
18.5 专利数据库	392
习题	394

附 录	395
附表 I 一些物质在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$, $S_m^\ominus$	395
附表 II 弱酸、弱碱的解离常数 (298.15K)	401
附表 III 溶度积常数 (298.15K)	402
附表 IV 标准电极电势 (298.15K)	404
附表 V 一些配离子的标准稳定常数 (298.15K)	407
参考文献	408

1 稀溶液的依数性和理想气体分压定律

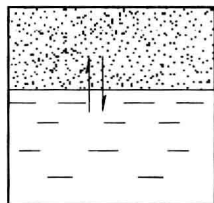
1.1 稀溶液的依数性

由两种或两种以上不同物质混合所形成的均匀、稳定的体系称为溶液。溶液可以是气态、液态和固态。例如，空气就是由 N_2 、 O_2 、Ar 等多种气体组成的气态溶液。在溶液的各组分中，数量最多的一种组分称为溶剂，其他组分称为溶质。其中以水为溶剂的水溶液最为常见。宏观上各种溶液的性质不同于溶剂的性质，例如溶液的颜色、导电能力、体积的变化等等。

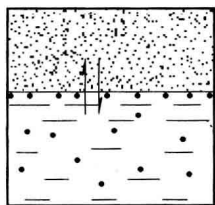
非电解质的稀溶液在化学发展中占据了重要地位，这类溶液具有共同的性质规律，如：蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低，在不同浓度的溶液之间以及溶液与溶剂之间产生渗透压等性质。这些性质主要决定于溶质的粒子的数目，而与溶质的化学组成无关，因此被称为稀溶液的依数性。

1.1.1 溶液的蒸气压下降

如果把一部分液体如水置于密闭的容器中，液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出，成为蒸气分子（蒸发过程）。与此同时，某些蒸发出来的蒸气分子在液面上的空间不断运动时可能撞到液面，为液体分子所俘获而重新进入液体中（凝聚过程）。在一定的温度下，蒸发刚开始时，蒸气分子不多，蒸发的速率远大于凝聚的速率。随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增大，凝聚的速率也就随之增大。当凝聚的速率和蒸发的速率达到相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态，此时，蒸气所具有的压力称作该温度下液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。



对难挥发溶质溶液来说，由于溶质是难挥发的，其蒸气压可忽略不计，所以溶液的蒸气压实际是指溶液中溶剂的蒸气压。当溶剂溶解了难挥发的溶质后，溶剂的一部分表面或多或少的被溶质的微粒所占据，从而使得单位时间内从溶液中蒸发出的溶剂分子数比从纯溶剂中蒸发出的分子数要少，也就是使得溶剂的蒸发速率变小。纯溶剂气相与液相之间原来势均力敌的蒸发与凝聚两个过程，在加入难挥发溶质后，由于溶剂蒸发速率的减小，使凝聚占了优势，结果使系统在较低的蒸气压条件下，溶剂的蒸气（气相）与溶剂（液相）重建平衡。因此，当达到平衡时，难挥发溶质的溶液中溶剂的蒸气压力低于纯溶剂的蒸气压力。显然，溶液浓度越大，其蒸气压下降越多。同一温度下，纯溶剂蒸气压力与溶液蒸气压力之差称作溶液的蒸气压下降。



大量实验结果表明，在一定温度时，对于难挥发的非电解质稀溶

液，其蒸气压下降值 (Δp) 与溶质的摩尔分数成正比，其数学表达式为：

$$\Delta p = \frac{n(B)}{n} \times p(A)$$

式中， $n(B)$ 为溶质 B 的物质的量， $n(B)/n$ 为溶质 B 的物质的量分数， n 为溶液的物质的量， $p(A)$ 为纯溶剂的蒸气压。

【例 1-1】 25℃，4.27g 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 溶于 50.0g 水中，计算此溶液的蒸气压 (葡萄糖的相对分子质量为 180，水的蒸气压为 2338Pa)。

解：葡萄糖物质的量 $n_1 = \frac{4.27}{180} = 0.024 \text{ mol}$

水物质的量 $n_2 = \frac{50.0}{18} = 2.78 \text{ mol}$

溶液总物质的量 $n = n_1 + n_2 = 0.024 + 2.78 = 2.80 \text{ mol}$

$$\Delta p = \frac{n_1}{n} p_{\text{水}} = \frac{0.024}{2.80} \times 2338 = 20.04 \text{ Pa}$$

因此，葡萄糖溶液的蒸气压为：

$$p_{\text{溶液}} = p_{\text{水}} - \Delta p = 2338 - 20.04 = 2317.96 \text{ Pa}$$

1.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

日常生活中我们经常看到：在严寒的冬季里，晾洗的衣服上的冰可以逐渐消失；大地上的冰雪不经融化也可以逐渐减小乃至消失；樟脑丸在常温下逐渐挥发变小等现象。这些现象都说明固体表面的分子也能蒸发。如果把固体放在密封的容器内，固体和它的蒸气之间也能达成平衡，也存在一定的蒸气压。

若某一液体的蒸气压压力等于外界压力时，液体就会沸腾，此时的温度称为该液体的沸点。

某物质的凝固点 (或熔点) 是该物质的液相和固相平衡时的温度。此时两相的蒸气压必然相等，否则蒸气压较大的一相就会消失，两者不能保持相平衡。

溶液的凝固实质上是溶液中溶剂的凝固，除非对溶质来说已达到饱和，否则溶质不会结晶析出。因此，溶液的凝固点是溶液中溶剂的蒸气压和固态纯溶剂的蒸气压相等时的温度，这时固态纯溶剂可以和溶液平衡共存。

溶液蒸气压下降会导致溶液沸点上升和凝固点下降。现在以水溶液为例来说明这个问题。

以蒸气压为纵坐标，温度为横坐标，画出纯水和冰的蒸气压曲线，如图 1-1 所示。水在正常沸点 (100℃ 即 373.15K) 时其蒸气压恰好等于外界压力 (101.325kPa)。如果水中溶解了难挥发性的溶质，其蒸气压就要下降。因

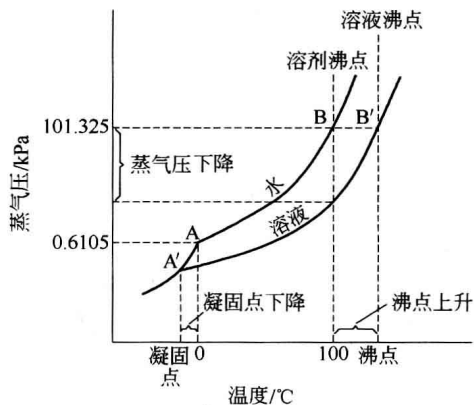


图 1-1 水溶液的沸点上升和凝固点下降示意图