

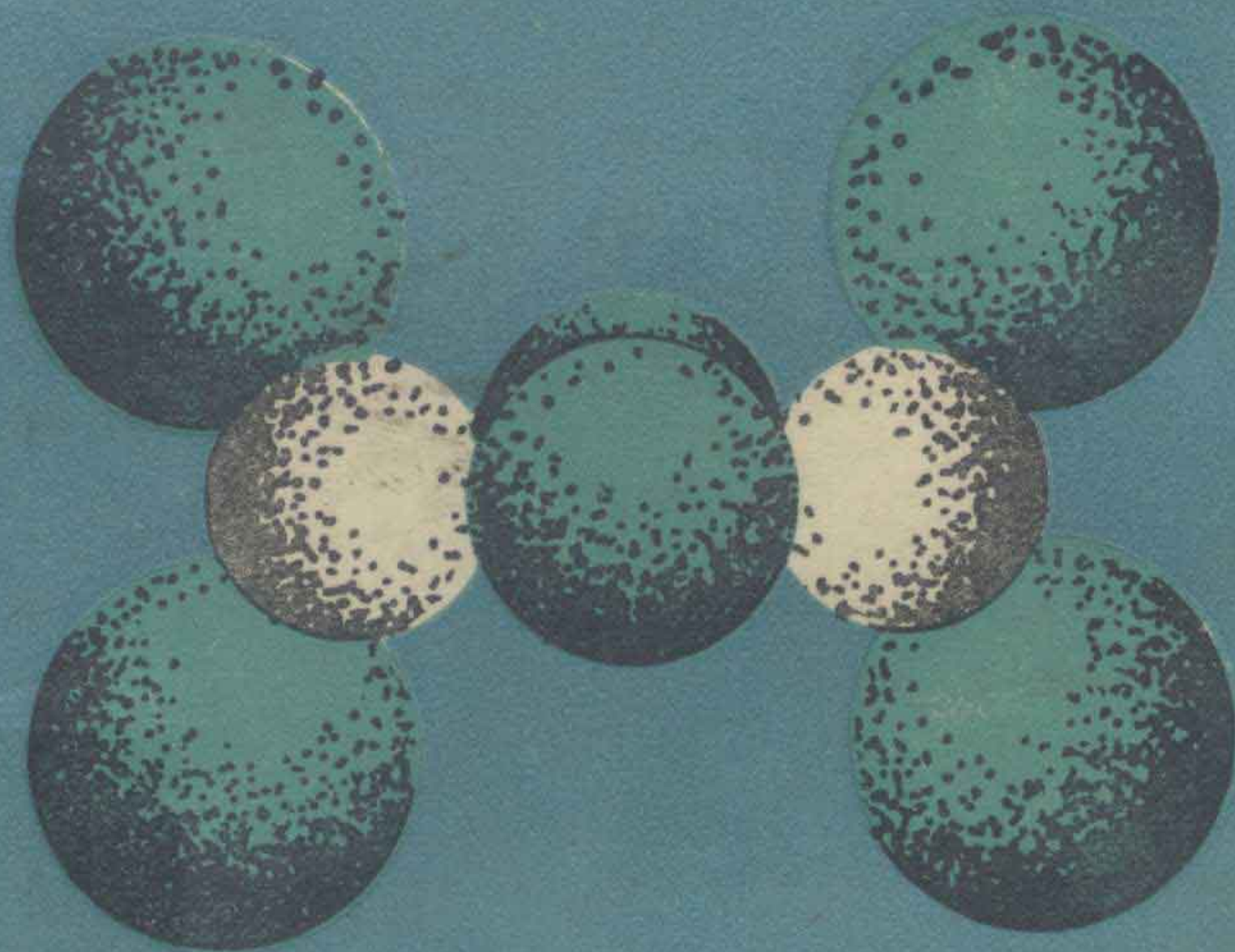
高等学校教材

无机化学

(第二版)

上册

天津大学无机化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

(第二版)

上册

天津大学无机化学教研室 编

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 提 要

本书是在 1984 年第一版基础上修订而成的。修订后保持了第一版选材适当、系统性好、文字通顺等优点，并对第一版内容作了适当调整，删去了电势-pH 图、软硬酸碱理论、酸碱电子理论等，增加了多重平衡规则、离子水合焓、实际晶体、非化学计量化合物、有机金属化合物等。内容符合工科无机化学课程教学基本要求。

本书可作为工科高等学校化工、冶金、轻工、纺织等专业无机化学课程的教材。

全书分上、下两册出版。

高等学校教材

无 机 化 学

(第二版)

上 册

天津大学无机化学教研室 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京朝阳北苑印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.25 插页 1 字数 264 000

1984 年 8 月第 1 版 1992 年 5 月第 2 版 1994 年 5 月第 4 次印刷

印数 39 457—59 664

ISBN 7-04-003788-2/O·1117

定价 5.45 元

第二版前言

本书第一版自 1984 年出版以来,在工科高等学校无机化学教学中得到了广泛使用。无机化学学科的发展、课程教学基本要求和法定计量单位制的贯彻实施,中学化学教学大纲的修订都对无机化学教材建设产生一定影响;教学实践的经验亟待反映到无机化学教材中去,为此我们对本书第一版作了修订。

这次修订,在继续保持第一版教材选材适当、系统性好、文字通俗易懂等特点的基础上,侧重注意到以下几点:

- (1) 体现无机化学课程教学的基本要求;
- (2) 与中学化学教学大纲(1990 年修订本)内容衔接;
- (3) 加强理论联系实际,渗透应用意识;
- (4) 适当更新内容;
- (5) 尽可能渗透辩证唯物主义和科学方法论;
- (6) 发挥习题在复习、巩固所学知识和开发学生智力方面的多种功能。

本书与第一版相比较,明显的变化是:(1) 化学原理部分以无机化学反应为主线,结构部分加强结构与物性之间的联系;(2) 把原来第三章(单相电离平衡)和第四章(多相电离平衡),第十三章(碳族元素)和第十四章(硼族元素)分别并成一章讨论;(3) 适当精简和更新了内容,如删去电势-pH 图、软硬酸碱理论、酸碱电子理论,增加了多重平衡规则、离子水合焓、实际晶体、非化学计量化合物、有机金属化合物等内容;(4) 元素部分加强了与环境、生产、生活的联系;(5) 充实、提高了习题内容,并且把复习、思考题从原习题中分出来,以利于教学,其中加有*号者表示该题难度较大或属非基本要求。

全书分上、下两册,上册包括第 1~7 章,下册包括第 8~18 章。书中加有*号或用小号字排印的均属非基本内容,供因材施教。

施教之用。参加修订版编写工作的有凌芝（第1，4，13章和第8章的1～3节）、沈君朴（第2，3章）、杨宏孝（第5，6，7章）、马福华（第9，10，11，12，14章和第8章第4节）、孙玲（第15，16，17，18章），颜秀茹、杨桂琴参加了习题的选编和验算工作，全书由杨宏孝修改、统稿，由马福华、杨宏孝定稿。

修订后的初稿曾在1989年广州召开的工科无机化学课程教学指导小组扩大会议上进行过初审，大连理工大学、华东化工学院为主审单位。根据审查意见修改后再经大连理工大学袁万钟、隋亮教授进行复审。初、复审中提出的宝贵意见对我们的修订工作很有帮助，在此表示由衷的感谢。本书修订过程中得到校内外、教研室内外许多同志的关心、支持和帮助，借此机会一并表示感谢。

限于我们的水平，书中纰漏之处，敬希读者不吝赐教。

编者

1991年春于津大园

第一版前言

本书是根据1980年8月教育部审定的高等工业学校无机化学教学大纲（草案）的基本要求编写的。编写过程中参考了1982年5月高等学校工科化学教材编审委员会关于无机化学教学大纲的补充说明。本书可供高等工业学校化工类各专业用作无机化学课程的教材。

本书初稿于1981年5月完成后，经本校近两年的教学实践，于1983年3月在工科无机化学教材评选会上评审通过。会议认为本书基本符合无机化学教学大纲的要求，并对本书提出了进一步修改的意见。

编写本书时，根据我们教学实践中的体验，结合当前工科无机化学教学的实际，侧重考虑了以下几点：

（1）在内容的选材方面，力求符合工科无机化学教学大纲的要求。注意精选内容，尽量删去与中学化学重复的部分，又要保持课程本身的系统性。

（2）注意教材内容起点适当，与现行的全日制十年制学校高中化学教材衔接。尽量使内容选材的深广度和分量适当，以便在规定的教学时数内完成。

（3）注意理论联系实际。加强基本理论在元素化学部分的应用；在元素化学部分适当联系生产和生活实际。

（4）力求便于自学。在篇幅允许的范围内，叙述力求循序渐进、深入浅出、通俗易懂；计算有例题；有些章节后附有本章节的内容小结，以利于学生系统掌握和巩固所学的知识。

（5）根据教育部1978年关于教材采用国际单位制的通知精神，本书基本采用国际单位制。但是鉴于目前教学的实际情况，对于个别计量单位如大气压（atm）等仍暂时沿用。

（6）本课程的总学时数（包括实验）为140学时。本书中

打*号部分，不属教学基本要求，可根据教学需要灵活选用。

参加本书编写工作的有沈君朴（1～5章）、杨宏孝（6～8章）、马福华（9～16章）、孙玲（17～20章）、全书由杨宏孝统稿并由马福华复核。在本书编写过程中，得到教研室许多教师的大力协助和支持。因此本书实际上是我们教研室教师共同努力的成果。

本书修改过程中，得到了工科无机化学编审小组的具体指导；南京化工学院张瑞钰、合肥工业大学孔荣贵、华东纺织工学院谢洛琳、浙江工学院刘国毅、北京化工学院李秀琳和成都科技大学沈敦瑜对本书提出了许多宝贵的修改意见；特别是工科无机化学编委曹庭礼，受工科无机化学编审小组的委托担任本书修改后的复审，付出了辛勤的劳动。在此，对以上曾热情帮助过我们的各位老师一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中存在缺点和错误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

天津大学化工系普通化学教研室

1983年6月

目 录

第一章 化学反应中的能量关系	1
1-1 基本概念和术语	1
1-1-1 体系和环境	1
1-1-2 状态函数	1
1-1-3 功和热	2
1-1-4 内能	3
1-1-5 能量守恒	3
1-2 反应热与反应焓变	5
1-2-1 恒压反应热	5
1-2-2 热化学方程式	6
1-2-3 反应焓变	7
1-2-4 黑斯定律	8
1-3 化学反应中常见的几种热效应	10
1-3-1 生成焓	10
1-3-2 离子水合焓	12
1-3-3 键焓	13
1-4 反应热的热力学计算	13
1-4-1 由标准生成焓计算反应热	13
1-4-2 由键焓估算反应热	15
复习、思考题	16
习题	18
第二章 化学反应的方向、速率和限度	21
2-1 化学反应速率的概念和表示方法	21
2-2 反应速率理论	23
2-2-1 分子碰撞理论简介	23
2-2-2 过渡状态理论简介	25
2-2-3 活化能与反应热的关系	26

2-3	影响化学反应速率的因素	27
2-3-1	浓度（或压力）对反应速率的影响	27
2-3-2	温度对反应速率的影响	30
2-3-3	催化剂对反应速率的影响	32
2-3-4	影响多相反应速率的因素	34
2-4	化学反应的限度	35
2-4-1	化学平衡状态	35
2-4-2	化学平衡常数	37
2-4-3	标准平衡常数	40
2-4-4	多重平衡规则	41
2-4-5	化学平衡的计算	42
2-5	化学反应方向和限度的判断	46
2-5-1	化学反应的自发性	46
2-5-2	化学反应的熵变	48
2-5-3	吉布斯（Gibbs）自由能和化学反应的方向	50
2-5-4	化学反应限度的判据	52
2-6	化学平衡的移动	55
2-6-1	浓度对化学平衡的影响	55
2-6-2	压力对化学平衡的影响	56
2-6-3	温度对化学平衡的影响	57
2-6-4	催化剂和化学平衡	58
2-7	化学反应速率与化学平衡原理的综合应用	62
2-7-1	综合应用的基本思路	62
2-7-2	合成氨生产操作最佳条件的选择	63
	复习、思考题	64
	习题	68
第三章	溶液中的离子平衡	72
3-1	溶液中的单相离子平衡	72
3-1-1	弱电解质的电离平衡	72
3-1-2	水的电离和溶液的酸碱性	76
3-1-3	弱酸或弱碱溶液中离子浓度的计算	79

3-1-4	电离平衡的移动, 同离子效应	82
3-1-5	缓冲溶液	84
3-1-6	盐类的水解	88
3-2	溶液中的多相离子平衡	93
3-2-1	难溶电解质的溶解度和溶度积	93
3-2-2	沉淀反应	97
3-2-3	沉淀的溶解	104
3-2-4	沉淀的转化	107
3-3	强电解质的电离	108
3-3-1	强电解质在溶液中的状态	108
3-3-2	活度和活度因子	108
* 3-4	酸碱的质子理论	109
3-4-1	酸、碱定义及其共轭关系	110
3-4-2	酸碱反应	112
	复习、思考题	114
	习题	116
第四章	氧化还原反应	120
4-1	氧化还原方程式的配平	120
4-1-1	氧化值法	120
4-1-2	离子-电子法	123
4-2	电极电势	124
4-2-1	原电池	124
4-2-2	电极电势的产生	126
4-2-3	电极电势的测定	128
4-2-4	电极电势的理论计算	131
4-2-5	影响电极电势的因素——能斯特 (Nernst) 方程式	132
4-2-6	电极电势的应用	137
4-3	氧化还原反应的方向和限度	139
4-3-1	氧化还原反应的方向	139
4-3-2	氧化还原反应的限度	141
4-4	元素标准电极电势图及其应用	144

复习、思考题	147
习题	150
第五章 原子结构	155
5-1 玻尔原子模型	155
5-1-1 原子光谱	155
5-1-2 玻尔 (Bohr) 的氢原子模型	157
5-2 量子力学原子模型	159
5-2-1 微观粒子及其运动的特性	159
5-2-2 原子轨道	162
5-2-3 电子云	166
5-2-4 量子数	169
5-3 核外电子的分布	174
5-3-1 基态原子中电子分布原理	174
5-3-2 多电子原子轨道的能级	175
5-3-3 基态原子中电子的分布	178
5-3-4 简单基态阳离子的电子分布	184
5-3-5 元素周期系与核外电子分布的关系	184
* 5-3-6 屏蔽效应和钻穿效应	187
5-4 原子性质的周期性	189
5-4-1 原子半径	189
5-4-2 电离能和电子亲合能	192
5-4-3 电负性 (χ)	196
5-4-4 元素的氧化值	196
5-4-5 元素的金属性和非金属性	199
复习、思考题	199
习题	200
第六章 分子结构	205
6-1 键参数	206
6-1-1 键能	206
6-1-2 键长	207
6-1-3 键角	207

6-2	共价键	209
6-2-1	价键理论	209
6-2-2	共价键的类型	213
6-2-3	配位共价键	215
6-3	离子键及键型过渡	216
6-3-1	离子键	216
6-3-2	键型过渡	216
6-4	分子的几何构型	218
6-4-1	杂化轨道理论	218
* 6-4-2	价层电子对互斥理论	227
6-5	分子轨道理论	234
6-5-1	分子轨道的基本概念	235
6-5-2	分子轨道的形成	235
6-5-3	分子轨道的能级	238
6-5-4	分子轨道理论的应用	241
6-6	分子间力和氢键	245
6-6-1	分子的极性和变形性	245
6-6-2	分子间力	250
6-6-3	氢键	254
	复习、思考题	259
	习题	261
第七章	晶体结构	264
7-1	晶体及其内部结构	264
7-1-1	晶体的特征	264
7-1-2	晶体的内部结构	267
7-1-3	单晶体和多晶体	268
7-2	离子晶体	269
7-2-1	离子晶体的特征和性质	269
7-2-2	离子晶体中最简单的结构类型	269
7-2-3	离子的堆积规则	270
7-2-4	离子晶体的稳定性	275

7-3	原子晶体和分子晶体	278
7-3-1	原子晶体	278
7-3-2	分子晶体	279
7-4	金属晶体	280
7-4-1	金属晶体的内部结构	280
7-4-2	金属键	281
7-5	混合型晶体	282
7-6	离子极化	283
7-6-1	离子的电子构型	284
7-6-2	离子极化的概念	284
7-6-3	离子极化对物质结构和性质的影响	288
* 7-7	实际晶体	291
7-7-1	实际晶体的缺陷及其影响	291
7-7-2	实际晶体的键型变异	292
	复习、思考题	292
	习题	294
附录		297
附录 1	本书常用量的符号	297
附录 2	本书所用单位制的几点说明	298
附录 3	标准热力学数据 (298.15K)	301
附录 4	电离常数 (298.15K)	306
附录 5	溶度积常数 (298.15K)	307
附录 6	标准电极电势 (298.15K)	309

元素周期表

第一章 化学反应中的能量关系

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学反应是化学研究的核心部分。化学反应的进行大都伴随有能量（热、电、光能等）的变化。如煤燃烧时要放热，碳酸钙分解要吸热；原电池反应可产生电能，电解食盐水溶液要消耗电能；镁条燃烧时会产生刺眼的亮光，叶绿素在光的作用下可使二氧化碳和水转化为糖类。研究化学反应及相变化过程中能量转换规律的科学称为化学热力学。本章主要讨论化学反应和相变化过程中的热效应以及反应热的热化学计算。

1-1 基本概念和术语

1-1-1 体系和环境

宇宙间各事物总是相互联系的。为了便于研究，常把要研究的那部分物质或空间，与其它物质或空间人为地分开，作为我们研究的对象，并称之为体系（或物系，或系统），而把体系之外与体系有密切联系的其它物质或空间部分称为环境。例如，如果我们研究硝酸银和氯化钠在水溶液中的反应，把两种溶液混合在一只烧杯中，那么这个溶液及其反应生成物就是研究的体系；而溶液之外与之有联系的其它部分（例如烧杯、玻璃搅棒、溶液上方的空气……等）都是环境。

1-1-2 状态函数

为了描述一个体系所处的状态，必须确定它的一系列宏观性质（或宏观物理量）。例如确定一瓶气体所处的状态，要用温度、压力、体积、气体的物质的量来表示。这就是说，体系的一切宏

观性质的综合，决定了体系的状态。反过来说，体系的状态确定后，各种宏观性质也就有了确定的数值。热力学中把这些确定体系状态的宏观性质称为状态函数。例如，温度为 T 、压力为 p 、体积为 V 、物质的量为 n 的理想气体，其状态可用含有 T ， p ， V ， n 等四个宏观物理量的气体状态方程来描述：

$$pV = nRT \text{③}$$

反之，体系的状态一经确定，各状态函数（ p ， V ， T ， n ）便各有其确定的数值。

状态函数具有如下的特征：体系状态发生变化时，状态函数的改变量，只与体系的起始状态和最终状态有关，而与状态变化的具体途径无关。例如，1mol 理想气体由始态（ $p_1=101325\text{Pa}$ ， $V_1=22.4\text{L}$ ， $T_1=273\text{K}$ ）变到终态（ $p_2=1013250\text{Pa}$ ， $V_2=4.48\text{L}$ ， $T_2=546\text{K}$ ），无论中间是否经过其它过程，这些状态函数的改变量均为

$$\Delta p = p_2 - p_1 = (1013250 - 101325)\text{Pa} = 911925\text{Pa}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (4.48 - 22.4)\text{L} = -17.9\text{L}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = (546 - 273)\text{K} = 273\text{K}$$

1-1-3 功和热

功和热是体系状态变化时与环境交换（传递或转换）能量的两种不同形式。体系和环境之间因温度不同而传递的能量形式称为热。热既然是一种传递过程中的能量，因而热总是与变化途径有关，所以，热不是状态函数。热力学中，热的符号一般以 q 来表示。并规定：体系吸热时， q 为正值；体系放热时， q 为负值。

③ 根据我国法定计量单位制，压力（ p ）的基本单位用帕斯卡（Pa），体积（ V ）的基本单位用立方米（ m^3 ），物质的量（ n ）的基本单位用摩尔（mol），温度（ T ）的单位用开尔文（K），则摩尔气体常数（ R ）= $8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在与能量有关的计算中， $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

热力学中，体系与环境之间除热以外的其它能量传递形式统称为功。功又有多种形式。化学反应涉及较广的是，由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功，这种功称为体积功：

$$w = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (1-1)$$

除体积功以外的其它功统称为非体积功（如电功等）。热力学中功的符号以 w 来表示，并规定：体系对环境做功， w 为正值；环境对体系做功， w 为负值①。

功和热一样，也不是状态函数。它们的单位均以千焦（kJ）来表示。

1-1-4 内能

内能②是体系内部能量的总和，用符号“ U ”表示，具有能量单位。体系的内能只包括体系内部分子（或离子、原子）的内动能，分子之间相互作用能（分子间的位能）、分子内部具有的能量（包括分子内各种粒子例如原子、原子核、电子等运动的能量与粒子间相互作用的能量），但不包括体系整体运动的动能和体系整体处于外力场中具有的位能。体系内部质点运动及相互作用很复杂，无法确定一个体系内能的绝对值。由于一定量某种物质的内能与物质的种类、温度、体积、压力等性质有关，所以内能也是体系的一种性质，即内能亦为状态函数，其改变量（ ΔU ）只取决于体系的始态和终态，而与体系状态变化的途径无关。

1-1-5 能量守恒

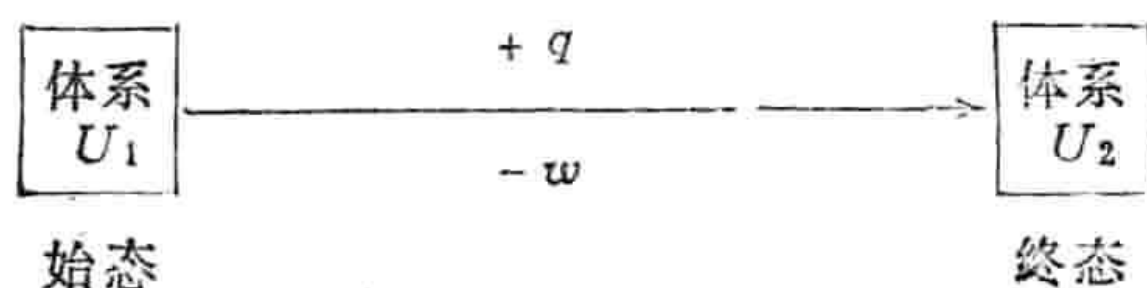
人们经过长期的实践证明：“在任何过程中，能量是不会自生自灭的，只能从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中能

① 根据国际纯粹化学和应用化学联合会的最新规定： $q > 0$ 和 $w > 0$ 均表示系统能量增加， $\Delta U = q + w$ 。考虑到我国尚未正式颁布实施，本书仍按习惯规定处理， $q > 0$ 和 $w < 0$ 表示系统能量增加， $\Delta U = q - w$ 。

② 按新规定，内能将更名为热力学能。

量的总值不变。”这个规律称为能量守恒定律，即热力学第一定律。

设有一个封闭体系^①，它的内能为 U_1 ，这个体系从环境吸热 (q)，同时体系对环境做功 (w)，结果使这个体系从内能 U_1 的状态 (始态) 变化到内能为 U_2 的新状态 (终态)：



根据能量守恒定律，可得：

$$U_2 = U_1 + (q - w) \quad (\text{能量守恒})$$

$$U_2 - U_1 = q - w$$

U_2 和 U_1 之差称为体系内能的改变量，以 ΔU 表示。则

$$\Delta U = q - w \quad (1-2)$$

式 (1-2) 即为热力学第一定律的数学表达式。它表明：体系从始态变到终态时，其内能的变化等于体系吸收的能量和体系对环境做功耗去的能量之差，即体系和环境之间净能量的转移。

例如，某体系吸收了 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量，对环境做了 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的功，那么，体系摩尔内能 ($U_m = U/n$) 的变化为：

$$\begin{aligned} \Delta U(\text{体系}) &= q - w = (+40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= +20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即体系状态在变化过程中，摩尔内能净增加 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而对于环境来说，放出了 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的热量，对体系做了 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的功 (即 $w = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，则环境的能量变化为：

$$\begin{aligned} \Delta U(\text{环境}) &= q - w = (-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

① 封闭体系：指体系和环境之间只有能量交换，而无物质交换的体系。