

无机化学

(生物专业用)

张启昆 张永安 编

北京师范大学出版社

无 机 化 学

(生物专业用)

张启昆 张永安 编

*

北京师范大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

通县电子外文印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.875 字数: 365千

1987年2月第1版 1989年9月第2次印刷

印数: 6 000—7 500

ISBN 7-303-00287-1/0.71

定价: 3.15 元

内 容 简 介

本书是北京师范大学生物系使用的无机化学教材。在编写过程中力求简明扼要、体现生物专业的特点。全书除预备知识部分外共分九章。一、二、三、四、五、六、八章为化学原理部分，七、九章为元素化学部分。

本书可供大专院校生物专业作教材或教学参考书，亦可作师资培训、函授或自学的教材或教学参考书。

前 言

本书是我校生物系生物专业无机化学课程的教材。无机及分析化学是高等师范院校生物专业的一门重要基础课，为了适应我国科学技术的发展及认真办好师范教育的新形势，根据高等师范院校生物专业的需要，结合多年的教学经验，我们于1983年编写了生物专业使用的无机化学讲义，其初稿在北京师范大学生物系及北京师范大学分校生物系使用了三年，在此基础上，几经修改，成为这本生物专业使用的无机化学教材。

本教材以阐明无机化学的系统知识为主，并注意结合高等师范院校生物专业的需要，通过教学，为使学生学习生物专业后续课程以及将来从事专业实践打下良好的基础。

编写过程中，我们力图贯彻系统性、科学性、先进性和针对性；贯彻少而精、以培养学生分析问题和解决问题能力为主的精神；文字表达上力求通俗易懂、深入浅出，便于学生自学。

本教材内容分为预备知识、化学基本理论和元素、化合物知识几个部分。在内容编排上遵从以下原则。

1. 既注意与中学化学教材的衔接，又避免不必要的重复。在正式学习无机化学内容之前，安排预备知识部分以便起到承前启后的作用。为了能用对称性知识讨论分子的极性等问题，在预备知识部分简单地介绍了对称性常识。

2. 既把重点放在基本概念、基本理论和基本知识的系统学习上，又注意介绍当代科学发展的新理论、新成就，以适应生物专业对化学知识越来越高的需要。

3. 理论部分采取先易后难，集中与分散相结合的形式安排，注意理论联系实际。

4. 元素化合物知识部分, 注意用化学基本理论去阐明物质变化的本质、化学反应的规律及条件。元素化合物内容的选择力求突出重点, 以跟生物体(体内的主要元素及微量元素)及环境有关的元素以及常用化学试剂为主, 并结合生物系特点, 重点学习水溶液化学。鉴于中学已有较完整的主族知识, 该章按单质、氢化物、氧化物、含氧酸及其盐的体系安排, 在归纳同类物质共性的基础上, 重点介绍一些重要物质及反应。过渡元素则按族学习, 重点讨论。

本书基本上采用我国国务院颁布的法定计量单位, 但压强单位全部由大气压改为帕斯卡涉及的问题较多, 故二者暂时并用。

根据我们教学实践的情况, 讲授本教材约需70学时, 带*的内容可由学生自学。

本教材在编写过程中始终得到陈伯涛老师的指导和帮助, 并在百忙之中审阅了全稿, 提出许多宝贵的意见; 吴国庆老师对本书编写的指导思想方面的见解和多年从事教学工作的经验都给了我们许多有益的启示, 谨此一并致谢。

由于水平有限、时间仓促, 错误之处在所难免, 欢迎读者批评指正。特别是恳请高等师范院校生物专业无机化学课程的授课老师和用过此教材的同学们多提宝贵意见。

编 者 1986年1月

目 录

预备知识	1
0 - 1 气体定律	1
0 - 2 稀溶液通性	7
0 - 3 对称性常识	20
0 - 4 胶体溶液	26
习题	35
第一章 化学反应中的能量关系——热力学	37
1 - 1 热力学第一定律	38
1 - 2 恒压化学反应热效应——焓变 (ΔH)	41
1 - 3 熵变 (ΔS)	52
1 - 4 自由焓变 (ΔG)	57
习题	66
第二章 化学反应速度和化学平衡	69
2 - 1 化学反应速度	70
2 - 2 影响化学反应速度的因素	80
2 - 3 化学平衡	90
2 - 4 化学平衡的移动	101
习题	109
第三章 电离平衡	113
3 - 1 溶液的酸碱性	114
3 - 2 弱电解质的电离平衡	120
3 - 3 盐类水解	133
3 - 4 缓冲溶液	142
3 - 5 沉淀溶解平衡	147

习题	161
第四章 原子结构	165
4-1 核外电子的特性	165
4-2 核外电子的运动状态	171
4-3 核外电子的排布	189
4-4 原子结构和元素周期系	195
4-5 元素性质的周期性	200
习题	209
第五章 分子结构和晶体结构	213
5-1 化学键	214
5-2 离子键	217
5-3 共价键(一)——价键理论	224
5-4 共价键(二)——分子轨道理论	236
5-5 配位键	245
5-6 分子的极性	247
5-7 分子间作用力和氢键	250
5-8 晶体结构	255
习题	267
第六章 氧化与还原	270
6-1 氧化-还原反应	271
6-2 电极电势和电池电动势	281
6-3 电极电势的应用	298
6-4 氧化还原平衡和自由焓	304
习题	309
第七章 主族元素	314
7-1 单质	314
7-2 氢化物	324
7-3 氧化物及对应水化物	331

7-4 含氧酸盐	338
* 7-5 主族元素在生物界的作用	349
习题	355
第八章 络合物	358
8-1 络合物的基本概念	358
8-2 络合物的化学键理论	368
8-3 络合物的性质	383
8-4 络合物在生物方面的应用	395
习题	399
第九章 过渡元素	402
9-1 概述	402
9-2 铜副族和锌副族	406
9-3 钒	421
9-4 铬	422
9-5 锰	428
9-6 铁 钴 镍	433
习题	441
参考书目	446
附录	447
一、国际原子量表(1979)	447
二、基本物理常数	449
三、常用单位的换算因数	451
四、标准电极电势	452
五、人体中的必需元素(黑体字)、有益元素和某些致癌元素(下划线)	460
六、人体中重要金属元素的存在及其络合作用	461
七、本书所用符号和代号	462
元素周期表	467

预 备 知 识

目 的 要 求

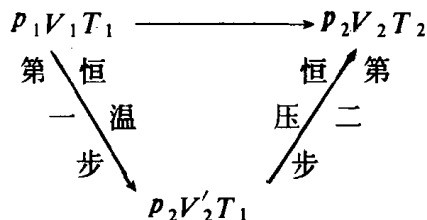
为了保持知识的连贯性和与中学化学内容的衔接，在学生学习正课之前，加进预备知识这部分内容。以起承前启后的作用，并为学习后面各章加进一些必要的补充性材料。

本部分内容注重联系中学化学教学实际，但处理这部分内容时有些地方略有加深，并且只提要点和重点。便于在自学这部分内容时既不过多地占用时间，又能起到温故知新，学以致用为目的。根据以后讲课的需要还简单地介绍了一些新概念、新内容。

0 - 1 气体定律

一、理想气体方程式

在温度较高而压强较低的情况下，十分稀薄的气体分子之间的平均距离很远，分子间的作用力可以忽略；而分子本身体积与气体体积相比较也可以忽略，在这种条件下，可将气体看作是理想气体。根据理想气体定律，一定质量的气体，由 p_1 、 V_1 、 T_1 状态改变到 p_2 、 V_2 、 T_2 状态，可看作由两步完成。



第一步恒温条件，遵守Boyle's定律，体积与压力成反比：

$$p_1 V_1 = p_2 V'_2 \quad V'_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} \quad (1)$$

第二步恒压条件，遵守Charles定律，体积与温度成正比：

$$\frac{V'_2}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad V'_2 = \frac{T_1 V_2}{T_2} \quad (2)$$

将(1)式和(2)式结合起来，并运用Avogadro定律，就可得出表示一定质量理想气体的压强、体积、温度三者之间关系的方程式：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

这就是理想气体方程式。

上式还有另外的表达形式，最常用的是：

当物质的量为1摩尔气体时 $PV = RT$

当物质的量为 n 摩尔气体时 $PV = nRT$

P ——压力^①（单位Pa或atm）

①按照我国国务院颁布的法定单位制的要求，压强的单位为Pa，即帕斯卡，中文代号“帕”。1Pa相当于每平方米(m^2)所受的力为1牛顿(N)。而1牛顿(N)力是质量为1kg的物体得到 $1m \cdot s^{-2}$ 加速度的力。

$$Pa = N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$$

Pa和atm之间的关系是

$$1 atm = 1.01325 \times 10^5 Pa = 101.325 kPa$$

在化学上把压强习惯称作压力。

V ——体积 (单位 L 或 m^3)

T ——热力学温度^① (单位 K)

n ——物质的量 (单位 mol)

R ——理想气体常数或称摩尔气体常数

理想气体方程式 $PV = nRT$ 中 R 的单位和数值随 P 、 V 单位的变化而变化。 R 的数值与 PV 单位的关系列在表 0-1 中

表 0-1 常用的 R 值及单位

PV 的单位	R 值	R 的单位
$\text{Pa} \cdot \text{m}^3$	8.3143	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{Pa} \cdot \text{L}$	8314.3	$\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{atm} \cdot \text{L}$	0.08206	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{mmHg} \cdot \text{ml}$	62363	$\text{mmHg} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

R 的数值和单位的取用要与 P 、 V 的单位一致，切不可张冠李戴。有的单位如大气压、毫米汞柱虽已废除，为了照顾习惯，仍列入上表，以便查对。

本书尽量使用我国国务院颁布的法定单位制。但是，个别单位比如压力，过去常用大气压 (atm)，现全部改为“帕”，涉及到的某些化学问题有待统一，所以本书中压力的单位大气压和帕斯卡并用，需要用“atm”进行计算时，都有脚注说明。

二、分压定律

理想气体方程式不仅适用于一种气体体系，也适用于混合气体体系。混合气体所具有的压力称之为总压，各组分分别占有与

^①国际单位制 (SI 制) 和国家法定单位允许使用 $^{\circ}\text{C}$ 。所以“热力学温度”和“摄氏度”并用。热力学温度，单位名称开尔文，中文符号“开”，国际符号“K”。

$$\text{K} = 273 + t$$

t 为“摄氏度”。

混合气体相同的总体积时所产生的压力叫分压。

1802年 J. Dalton 发现下述关系：混合气体的总压力等于各组分气体的分压之和。

$$P = p_A + p_B + \dots$$

这就是 Dalton 分压定律。

假定混合气体只含 A、B 两种气体，根据理想气体方程式，分压定律证明如下：

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT \quad (1)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (2)$$

因为

$$n = n_A + n_B$$

$$P = \frac{n}{V} RT \quad (3)$$

$$P = \frac{n_A + n_B}{V} RT = \frac{n_A}{V} RT + \frac{n_B}{V} RT$$

$$= p_A + p_B$$

若 (1) ÷ (3) 整理得：

$$p_i = P \frac{n_i}{n}$$

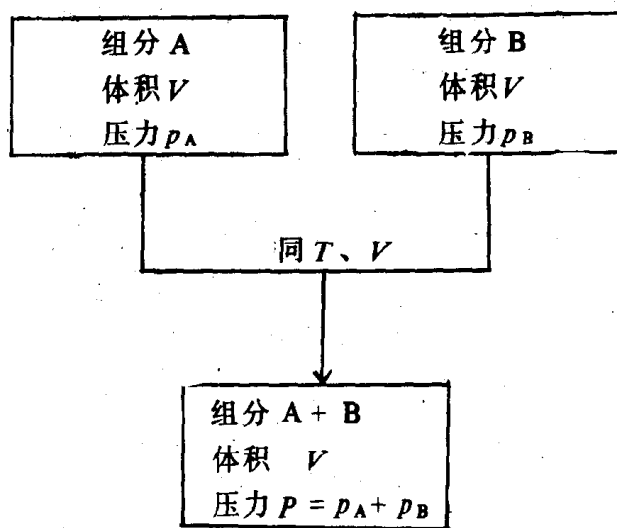
$\frac{n_i}{n}$ 为组分 i 的物质的量与各组分气体物质的量的和之比，称摩尔

分数。若摩尔分数用 x_i 表示, 可表示为:

$$p_i = P x_i$$

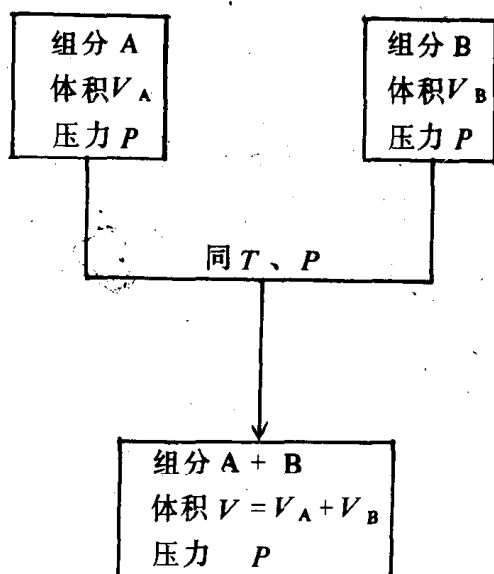
分压定律可表述为: 混合气体中某组分气体的分压, 等于总压乘以该组分的摩尔分数。

下面再讨论分压与体积的关系: 假定组分气体 A 占有体积 V , 产生的压力为 p_A ; 组分气体 B 也占有体积 V , 产生的压力为 p_B ; 组分气体 A 和 B 共同占有体积 V , 产生的压力为 P , 显然 P 等于 $p_A + p_B$ 之和。图示表示为:



由此可得如下结论: 恒温恒容条件下, 混合气体中的某组分占有总体积时, 具有分压力, 或者说具有分压力时, 占有总体积。

若组分 A 的压力不是 p_A , 而是 P , 根据在恒温条件下, 体积与压力成反比, 其体积为 V_A (即占有分体积); 组分 B 具有总压 P 时, 占有体积 V_B 。显然 $V = V_A + V_B$, 图示表示为:



由此可得如下结论：恒温恒压条件下，混合气体中的某组分占有分体积时，具有总压；或者说具有总压时占有分体积。所谓分体积是指组成混合气体的各组分分别具有与混合气体相同的总压力时所占的体积。

类似分压定律可得分体积定律。即在恒温恒压时，混合气体的总体积（ V ）等于各组分气体体积（ V_i ）之和。

$$V = V_1 + V_2 + \dots\dots\dots$$

$$\frac{V_i}{V} \text{ 称体积分数}$$

引申也可得出,对同一混合气体中 i 组分来说, $\frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V} = x_i$

$$p_i = P \frac{V_i}{V} = P \times i$$

这也是分压定律的一种数学表达式。

0 - 2 稀溶液通性

一、溶液的组成和浓度

溶液由溶质和溶剂两部分组成。一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量称溶液浓度。

化学上常用的浓度表示方法有体积摩尔浓度、质量百分比浓度、ppm等。今后学习中还涉及两种浓度，即质量摩尔浓度和摩尔分数浓度。现将这两种浓度扼要介绍如下：

质量摩尔浓度 用1000克溶剂中所含溶质的物质的量来表示的溶液浓度，叫做质量摩尔浓度，用符号 m 表示，单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

〔例1〕 将4.6 g HCOOH 溶解于500g水中，求溶液的质量摩尔浓度。

解： HCOOH 的摩尔质量为 $46\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，4.6g HCOOH 的物质的量为

$$n = \frac{4.6}{46} = 0.1(\text{mol})$$

HCOOH 溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{0.1}{500} \times 1000 = 0.2(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

答：此 HCOOH 溶液的质量摩尔浓度为 $0.2(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

当温度发生变化时，体积也随之改变，故溶液的体积摩尔浓度也将略有变化。而质量摩尔浓度则不随温度的变化而改变，这是在严格的公式推导中常用质量摩尔浓度的原因所在。

摩尔分数浓度 用溶液中任一物质的量与该溶液中所有物质的量之和的比来表示溶液浓度，叫摩尔分数浓度。常用符号 x_i 来表示。若以 n_A 表示溶剂的物质的量， n_B 表示溶质的物质的量，则

$$\text{溶剂摩尔分数 } x_A = \frac{n_A}{\sum n}$$

$$\text{溶质摩尔分数 } x_B = \frac{n_B}{\sum n}$$

显然 $\sum n = n_A + n_B$

$$x_A + x_B = 1$$

〔例2〕 46g C_2H_5OH (1mol) 溶于72g H_2O (4 mol) 中， C_2H_5OH 的摩尔分数浓度是多少？

解：依摩尔分数浓度定义知

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{1}{1 + 4} = \frac{1}{5} = 0.2$$

答： C_2H_5OH 的摩尔分数浓度为0.2。

这种浓度的特点是溶质和溶剂完全等同，即溶质和溶剂均可分别用摩尔分数浓度表示。溶液的许多性质都和这个比值 (x) 有关，常用于物理化学和理论研究。

现将常见的几种浓度表示法罗列于表 0 - 2 中。

二、稀溶液通性

溶液的性质既不同于溶剂，也不同于溶质。根据溶液的性质

表 0 - 2 几种常用的溶液浓度

浓度名称	符号	单位	定 义	表 达 式	应用范围
摩尔浓度	C_M	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	单位体积溶液中所含溶质的物质的量	$C_M = \frac{n}{V}$	用于常温或指定温度下的化学计算问题。
百分比浓度	$\%$		一百份质量溶液里所含溶质的质量份数	$\% = \frac{w_{\text{溶质}}}{w_{\text{溶液}}} \times 100$	主要在工农业生产中使用。
ppm 浓 度	ppm		一百份质量溶液里所含溶质的质量份数	$\text{ppm} = \frac{w_{\text{溶质}}}{w_{\text{溶液}}} \times 10^6$	土壤和植物体内微量元素的测定, 大气测量, 水中杂质含量, 分析测定。
质量摩尔浓度	m	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	1000 g 溶剂中所含溶质的物质的量	$m = \frac{n}{w_{\text{溶剂}}}$	用于化学计算研究, 比如溶液依数性的计算。
摩尔分数 浓度	x_i		某组分的物质的量与溶液各组分物质的量之和的比	$x_i = \frac{n_i}{\sum n}$	多用于理论研究。

可将溶液分为两类：一类决定于溶质的本性，如溶液的颜色、体积变化、导电性等等；另一类对于稀溶液来说，只决定于稀溶液的浓度，而与溶质的本性无关，这些性质包括蒸气压、沸点、凝固点和渗透压等，这就是所谓稀溶液通性。稀溶液通性就是本节所要讨论的问题。