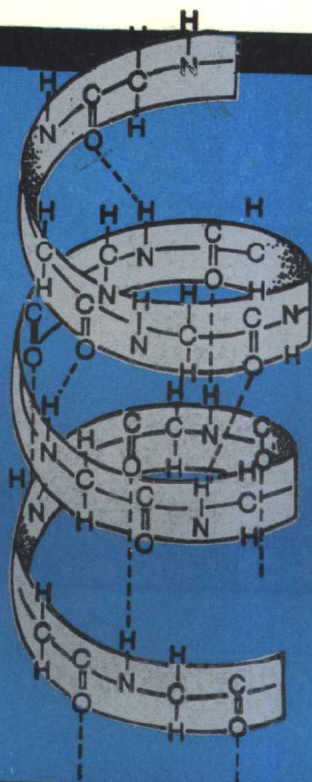


WU JI HUA XUE WU JI HUA XUE

无机化学

(生物类)

孙淑声 赵钰琳



北京大学出版社

无机化学

(生物类)

孙淑声 赵钰琳 编著

北京大学出版社

新登字(京)159号

无机化学(生物类)

孙淑声 赵钰琳 编著

责任编辑:段晓青

*

北京大学出版社出版发行

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 20.625印张 510千字

1993年6月第一版 1993年6月第一次印刷

印数:00001—3 000册

ISBN 7-301-02002-3/O·304

定价:15.80元

前 言

本书作者长期担任生物系及协和医科大学的〈无机化学〉课的教学,在教学实践中,比较全面、深入地调研了生物学对无机化学的要求。自1978年以来,全部使用自编教材进行教学,经过10届学生的使用后,修改成此书稿。

全书内容包括化学热力学初步、化学平衡及反应速率、电解质溶液和酸碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原与电化学基础、原子结构、化学键与分子结构、配位化合物、元素概论、 s 区和 ds 区元素、 p 区元素、 d 区元素、定性分析简介等十三章。在内容的选取上既考虑了生物学科的基本要求也考虑到与后续化学课程的衔接与分工。

书中每章前有要求、后有小结及数量较多的思考题和习题,以加深读者对基本概念、原理的理解及元素知识的灵活运用,其中计算题的参考答案列于附录十二中。

书中带有*的,可供不同类型的学校、专业按需要选用。

十几年来,有不少教员和研究生参加过此课的教学工作,对所使用的教材提出了宝贵的意见;历届学生也提出过许多具体而有益的意见,为本书的修改做出了贡献。化学系王连波同志参与本书的部分编写和定稿工作,复旦大学化学系顾莎菲同志在审稿过程中提出许多宝贵意见,北大出版社孙德中编审和责任编辑段晓青同志为本书的出版付出了大量的、辛勤的劳动,刘瑞雯同志为本书绘制插图,在此一并表示衷心的感谢。鉴于作者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者及同行批评指正。

孙淑声 赵钰琳

1991.12于北京大学

目 录

第一章 化学热力学初步	(1)
1.1 热力学第一定律	(2)
一、热力学中的常用术语	(2)
二、热力学第一定律	(5)
三、热力学第一定律在化学中的应用	(6)
1.2 热化学	(9)
一、热化学方程式	(9)
二、热效应的计算	(10)
1.3 化学反应的方向	(17)
一、自发反应	(17)
二、熵和熵变	(18)
三、自由焓和自由焓变	(21)
四、Gibbs-Helmholtz方程的应用	(29)
小 结	(31)
思考题	(32)
习 题	(33)
第二章 化学平衡与反应速率	(37)
2.1 化学平衡	(37)
一、化学平衡	(37)
二、平衡常数	(38)
三、平衡常数与自由焓变	(41)
四、非标准态反应方向的判断	(43)
五、多重平衡	(48)
2.2 化学平衡的移动	(49)

一、浓度对化学平衡的影响	(49)
二、压力对化学平衡的影响	(52)
三、温度对化学平衡的影响	(53)
四、Le Châtelier原理	(55)
2.3 化学反应速率	(55)
一、化学反应速率的表示	(55)
二、浓度对反应速率的影响	(57)
三、温度对反应速率的影响	(63)
2.4 反应速率理论	(66)
一、碰撞理论	(66)
二、过渡状态理论	(70)
三、催化剂对反应速率的影响	(71)
小 结	(76)
思考题	(77)
习 题	(80)
第三章 电解质溶液和酸碱电离平衡	(85)
3.1 强电解质在溶液中的电离	(85)
一、强电解质的电离过程	(86)
二、活度和活度系数	(87)
三、离子强度	(89)
3.2 酸碱质子理论	(90)
一、质子理论关于酸碱的定义	(90)
二、酸碱反应的方向	(91)
3.3 水的自偶电离平衡	(94)
一、水的离子积	(94)
二、溶液的酸碱性和pH	(95)
三、酸碱指示剂	(97)
3.4 一元弱酸(碱)的电离平衡	(98)
一、 CH_3COOH (简写为HAc)的电离平衡	(99)
二、 NH_3 水的电离平衡	(102)

3.5 影响电离平衡移动的因素	(102)
一、同离子效应	(103)
二、盐效应	(105)
3.6 多元弱酸的电离平衡	(107)
一、 H_2CO_3 的电离平衡	(107)
二、 H_3PO_4 的电离平衡	(108)
3.7 盐类水溶液的pH	(110)
一、一元离子酸(碱)的电离平衡	(111)
二、多元离子酸(碱)的电离平衡	(116)
三、两性离子的电离	(118)
3.8 缓冲溶液	(120)
一、缓冲溶液的组成及缓冲原理	(121)
二、缓冲溶液的pH	(123)
三、缓冲溶液的选择和配制	(127)
小 结	(129)
思考题	(129)
习 题	(130)
第四章 沉淀溶解平衡	(134)
*4.1 离子型化合物的溶解度	(134)
4.2 溶度积原理	(136)
一、溶度积	(136)
二、溶度积原理	(138)
三、溶度积和溶解度	(139)
4.3 沉淀的生成	(140)
一、沉淀的完全度	(140)
二、同离子效应	(141)
三、盐效应	(142)
4.4 沉淀的溶解	(143)
一、弱碱	(144)
二、弱酸	(144)

三、弱酸盐	(144)
四、强酸盐	(146)
4.5 沉淀的转化	(149)
4.6 分步沉淀	(151)
4.7 溶度积原理的应用	(153)
小 结	(156)
思考题	(157)
习 题	(158)
第五章 氧化还原反应及电化学基础	(160)
5.1 氧化还原反应	(161)
一、氧化与还原	(161)
二、氧化数	(161)
5.2 氧化还原方程式的配平	(163)
一、氧化数法	(163)
二、半反应法	(164)
5.3 原 电 池	(165)
一、原 电 池 的 组 成	(167)
二、盐桥的作用	(167)
三、电池的类型及电池符号	(168)
5.4 电 极 电 势	(169)
一、电极电势的产生	(170)
二、标准电极电势及其测定	(171)
三、标准电极电势表	(174)
四、标准电极电势的应用	(176)
5.5 电 动 势 与 自 由 焓 变	(178)
一、电池电动势和自由焓变的关系	(178)
二、标准电动势和平衡常数	(180)
5.6 影响电极电势的因素	(183)
一、Nernst 方程式	(183)
二、浓度对电极电势的影响	(186)

三、酸度对电极电势的影响.....	(191)
5.7 元素电势图.....	(196)
一、判断歧化反应能否发生.....	(197)
二、计算未知电对的电极电势.....	(198)
小 结.....	(200)
思考题.....	(201)
习 题.....	(203)
第六章 原子结构	(208)
6.1 Bohr理论.....	(208)
一、氢原子光谱.....	(208)
二、量子论.....	(211)
三、Bohr 理论.....	(211)
6.2 微观粒子运动的规律	(216)
一、微观粒子的波粒二象性.....	(216)
二、波函数和原子轨道.....	(221)
三、电子云.....	(222)
*四、氢原子电子的波函数和Schrödinger方程.....	(223)
五、四个量子数	(225)
六、Pauli不相容原理.....	(232)
6.3 波函数和电子云的空间图象.....	(232)
一、径向分布图.....	(232)
二、角度分布图.....	(236)
三、原子轨道轮廓图.....	(239)
四、其他图形.....	(240)
6.4 原子的电子层结构	(240)
一、原子中的能级.....	(241)
二、核外电子排布的原则.....	(248)
三、核外电子排布和电子层结构.....	(249)
四、外电子层构型和元素周期系.....	(254)
小 结.....	(258)

思考题	(259)
习 题	(260)
第七章 化学键与分子结构	(263)
7.1 离子键	(264)
一、离子键的形成	(264)
二、离子键的特征	(266)
三、离子键的离子性成分	(266)
四、离子的特征	(268)
7.2 共价键	(271)
一、 H_2 分子共价键的形成和本质	(272)
二、原子轨道重叠成键	(274)
三、共价键的特征	(276)
四、共价键的类型	(277)
7.3 杂化轨道理论	(283)
一、键参数	(283)
二、杂化轨道理论	(286)
7.4 价电子对互斥理论和分子的几何构型	(293)
一、价电子对互斥理论的要点	(294)
二、分子的几何构型	(296)
三、分子的极性和偶极矩	(304)
7.5 分子间作用力和氢键	(308)
一、分子的极化	(309)
二、分子间作用力	(310)
三、氢键	(314)
7.6 晶体结构	(322)
一、晶体的特征	(322)
*二、晶格和晶胞	(323)
三、离子晶体	(326)
四、原子晶体	(333)
五、分子晶体	(334)

六、金属晶体.....	(335)
七、物质的溶解性能.....	(341)
小 结.....	(343)
思考题.....	(344)
习 题.....	(346)
第八章 配位化合物	(349)
8.1 配位化合物的基本概念.....	(350)
一、配合物的含义.....	(350)
二、配合物的组成.....	(351)
三、配合物的命名.....	(355)
8.2 配合物的立体构型和几何异构	(356)
一、配合物的立体构型.....	(356)
二、配合物的几何异构.....	(357)
8.3 配合物的价键理论.....	(360)
*一、物质的磁性.....	(360)
二、价键理论的要点.....	(364)
8.4 配位平衡	(370)
一、配位平衡和稳定常数.....	(370)
二、配位平衡的移动.....	(374)
8.5 螯合物	(381)
一、螯合物的概念.....	(381)
二、螯合物的稳定性.....	(382)
*8.6 软硬酸碱理论	(386)
一、Lewis酸碱理论.....	(386)
二、软硬酸碱理论.....	(387)
8.7 配(螯)合物在生物及医药方面的应用	(392)
一、血红蛋白的输氧功能.....	(392)
二、叶绿素与光合作用.....	(394)
三、医药学方面的应用.....	(395)
小 结	(396)

思考题	(397)
习 题	(399)
第九章 元素概论	(402)
9.1 元素某些性质的周期性变化规律	(402)
一、原子半径	(402)
二、电离能	(404)
三、电子亲和能	(407)
四、元素的电负性	(407)
9.2 人体中的元素分类及生理功能	(409)
一、人体中的元素分类	(409)
二、元素在人体中的作用	(412)
思考题	(426)
习 题	(427)
第十章 s区和ds区元素	(428)
10.1 离子的极化作用	(428)
一、离子极化的概念	(429)
二、影响离子极化的因素	(430)
三、离子极化作用对物质的结构及性质的影响	(430)
10.2 s区和ds区元素通论	(432)
一、电子层构型	(434)
二、电极电势	(435)
三、对角线规则	(436)
10.3 s区元素	(436)
一、物理性质	(436)
二、化学性质	(437)
三、氢氧化物	(441)
四、盐类	(443)
五、锂、铍的特殊性	(446)
六、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的鉴定反应	(447)
10.4 ds区元素	(448)

一、单质的物理化学性质	(448)
二、常见氧化态及其转化	(450)
三、重要化合物	(454)
四、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 的鉴定反应	(461)
思考题	(463)
习 题	(465)
第十一章 p 区元素	(468)
11.1 卤素	(469)
一、卤素的物理化学性质	(469)
二、卤化氢和氢卤酸	(472)
三、卤化物	(475)
四、卤素的含氧酸及其盐	(478)
11.2 氧、硫	(482)
一、氧分子的结构及性质	(482)
二、氧化物、过氧化氢	(488)
三、硫化氢、硫化物	(491)
四、硫的含氧酸及其盐	(493)
11.3 氮、磷	(498)
一、氮、氨和铵盐	(498)
二、氮的氧化物、含氧酸及其盐	(503)
三、磷的氧化物、含氧酸及其盐	(507)
11.4 碳、硅、硼	(512)
一、碳及碳的化合物	(513)
二、硅的氧化物和硅酸盐	(517)
三、硼及硼的重要化合物	(519)
11.5 p 区金属元素	(522)
一、铝及其化合物	(523)
二、锡、铅的化合物	(525)
三、铋、铊的重要化合物	(528)
11.6 p 区高氧化态含氧酸酸性和氧化性	(529)

一、含氧酸的酸性	(529)
二、含氧酸及其盐的氧化性	(529)
思考题	(529)
习 题	(533)
第十二章 过渡元素 (<i>d</i> 区和 <i>f</i> 区元素)	(538)
*12.1 晶体场理论	(538)
一、中心离子 <i>d</i> 轨道能级的分裂	(538)
二、影响晶体场分裂能的因素	(543)
三、晶体场理论的应用	(545)
12.2 <i>d</i> 区元素的通性	(552)
一、金属活泼性的变化规律	(552)
二、氧化态的变化	(553)
三、易成配合物	(554)
四、包含生物金属	(554)
*12.3 钪	(554)
12.4 铬、钼、钨	(555)
一、铬的化合物	(555)
二、钼、钨的重要化合物	(560)
三、同多酸和杂多酸	(561)
12.5 锰	(562)
一、锰 (Ⅱ) 化合物	(563)
二、锰 (Ⅲ) 化合物	(564)
三、锰 (Ⅳ) 化合物	(564)
四、锰 (Ⅵ) 化合物	(564)
五、锰 (Ⅶ) 化合物	(565)
六、锰的检验	(566)
*七、锰的氧化态与自由焓变图	(566)
12.6 铁、钴、镍	(567)
一、铁系元素的氢氧化物	(569)
二、铁 (Ⅱ) 化合物	(570)

三、铁(Ⅲ)化合物	(571)
*四、铁的 E -pH 图	(573)
五、钴的化合物	(576)
六、镍的化合物	(578)
七、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 性质比较及分离	(579)
八、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的分离和鉴定	(580)
*12.7 镧系元素概述	(582)
一、镧系元素的电子排布	(582)
二、氧化态及离子颜色	(582)
三、镧系收缩	(584)
四、镧系元素的某些性质	(584)
思考题	(585)
习 题	(586)
第十三章 定性分析简介	(589)
13.1 定性分析反应	(590)
一、定性反应的方法和条件	(590)
二、反应的灵敏度和选择性	(592)
三、分别分析和系统分析	(595)
四、空白实验和对照实验	(596)
13.2 阳离子定性分析	(597)
一、常见阳离子与常用试剂的反应	(597)
二、常见阳离子的系统分析方法	(601)
13.3 阴离子定性分析	(611)
一、阴离子的初步检验	(612)
二、阴离子的鉴定反应	(613)
思考题	(618)
习 题	(619)
附录	(622)
附录一 一些物质的 $\Delta H_f^\ominus$ 、 $\Delta G_f^\ominus$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 及 $S^\ominus$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	(622)

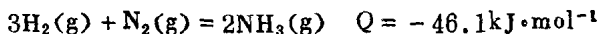
附录二	弱酸弱碱的电离常数	(626)
附录三	常用缓冲溶液和pH范围	(627)
附录四	难溶电解质的 K_{sp} (25°C)	(629)
附录五	标准电极电势 ($E^\ominus$, V) , 25°C	(630)
附录六	一些配离子的稳定常数 (β_n)	(633)
附录七	元素的原子半径	(634)
附录八	元素的第一电离势 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	(635)
附录九	一些元素的电子亲和势 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	(636)
附录十	元素的电负性	(637)
附录十一	习题参考答案	(638)
附录十二	元素周期表	(643)

第一章 化学热力学初步

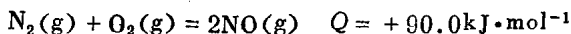
本章要求

1. 了解内能、焓、熵和自由焓等状态函数及其改变量的物理意义。
2. 掌握反应热的几种计算方法。
3. 掌握焓变和自由焓变的有关计算。
4. 用自由焓变判断化学反应的方向，并能分析温度对化学反应自发性的影响。

物质在化学反应过程中，除了发生质的变化外，还总伴随着能量的变化。例如，合成氨的反应是放热反应



氮的氧化反应是吸热反应



反应过程中能量的释放或吸收除表现为热能外，还表现为电能、光能、磁能等。化学反应中，能量的变化具有十分重要的意义，它不仅可以为人们提供能源，而且对化学反应的方向、进行的程度等都有着重要的影响，因此，人们在一百多年前就对此进行了专门的研究。

定量地研究能量相互转化过程中所遵循的规律的学科称为热力学 (Thermodynamics)。当应用热力学定律去研究化学现象及有关的物理现象时，又形成了化学热力学 (Chemical Thermodynamics)。

热能是化学反应中普遍存在的能量形式，而且其他形式的能量又可换算成热能形式，因此，化学变化与热能的关系就成为化学热力学讨论和研究的主要问题了。化学热力学内容丰富、体系严