

[illegible]

54.4

地学无机化学

罗淑仪 臧希文 范景晖 编著

北京地质出版社

内 容 简 介

《地学无机化学》是地学类丛书中的一本。在内容方面除保持化学本身的规律性、科学性外，着重选编了与地学环境相关的化学知识和原理。全书共分十三章，每章都有指导性的小结，另附思考题和习题。书中还附有与地学类有关的辅导读物。

本书可供综合性大学、师范及地学类高等院校地质、地理专业教学使用，也可供地质勘探、环境保护、水质监测等专业人员学习参考。

地学无机化学

罗淑仪 臧希文 范景晖 编著

责任编辑：段晓青

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 15.5印张 410千字

1990年9月第一版 1990年9月第一次印刷

印数：0001—3,000册

SBN 7-301-01156-3/O·200

定价：7.30元

编 者 的 话

《地学无机化学》是作者在北京大学地质学、地理学系无机化学课多年教学实践基础上编写而成的。本书所依据的大纲是《全国综合大学自然地理专业无机化学教学大纲》。大纲是由本书作者之一罗淑仪起草的，在1980年5月高等学校理科（包括部分师范院校）地理教材编审会通过；同年7月，全国部属综合大学第二次无机化学教材、教学经验交流会及理科化学教材编审委员会审定并出版了这个大纲，沿用至今。作者根据上述大纲，结合长期从事地质、地理学科基础课教学、科研实践经验，首先编写成讲义，经过几届北京大学和分校地学类学生及全国水质短训班等使用，广泛征求了意见，并与兄弟院校进行过交流，作了多次修改后，方成此书。

本书在编写过程中，注意了与全日制中学十年制化学教材的衔接，力求体现与其他学科交叉的特点，因此教材中除保持化学本身的规律性、科学性外，还着重阐述了在地学环境中所涉及的化学知识和原理。本教材的深度和广度适合地学类专业学生的基础，体现便于自学、学以致用原则。力图在较少课时内能掌握在地质学、地理学中必须且常用的化学知识。

无机化学是地学类学科的重要基础课之一。根据课程的性质和任务，本教材由两大部分组成。一是基础理论部分，由于地球表面上的化学过程主要是在水溶液中发生的，地表环境化学实为水溶液化学。因此本书以水溶液中四大平衡为主要内容，特别把酸、碱平衡和配位平衡以及四大平衡间的联系作重点介绍。另对化学热力学和物质结构知识作了简单介绍。二是元素部分，在取材和安排上，既不采取以族或区分述，也不采取以金属和非

金属的规律性分类进行阐述，而是选择与地学研究有关的代表性的元素，介绍其性质以及与周期律的联系，从而突出了地学类专业要求，强调了成岩元素（如氧化物、硫化物、碳酸盐、硅酸盐）和过渡元素，并增加了与造成环境污染关系密切的某些元素的章节，以反映环境化学的特点。另外，教材中还以辅助读物形式编入了对地学类有关的一些化学知识，以扩充无机化学的基础知识。

本书共分十三章，参加编写工作的有范景晖（编写一、四章及附录）、臧希文（编写二、三、七、八章）、罗淑仪（编写五、六、九、十、十一、十二、十三章），最后由罗淑仪和范景晖定稿。此书得到北京大学地理学系环境地学教研室主任陈静生教授、环境中心徐云麟教授、地质学系魏菊英、冯仲燕教授，殷纯嘏、寿曼丽、黄福生、杨承运副教授以及化学系普通化学教研室许多同志的帮助，提出了许多宝贵意见。化学系严宣申教授审阅全书。北大出版社编审孙德中、责任编辑段晓青等同志对本书的出版给予许多支持和帮助，在此一并致以谢意。

由于编写者水平有限，教材中定会存在某些缺点和错误，恳请专家和读者指正。

罗淑仪 臧希文 范景晖

1989年4月

目 录

第一章 气体定律和稀溶液的通性	(1)
1.1 气体状态方程、分压定律	(1)
1.1.1 气体	(1)
1.1.2 理想气体方程	(3)
1.1.3 分压定律	(4)
1.1.4 实际气体的 van der waals 方程	(8)
1.2 溶液	(9)
1.2.1 溶液的浓度	(10)
1.2.2 稀溶液的通性	(11)
1.2.3 电解质溶液的依数性	(19)
小结	(21)
思考题与习题	(21)
第二章 化学热力学简介	(24)
2.1 化学反应与能量	(24)
2.1.1 化学反应与能量	(24)
2.1.2 化学反应热效应的测量	(24)
2.1.3 热力学第一定律	(25)
2.1.4 盖斯定律	(29)
2.1.5 生成热 (生成焓)	(30)
2.1.6 键能与反应热	(32)
2.2 化学反应方向的判断	(33)
2.2.1 熵	(33)
2.2.2 自由焓	(36)

小结.....	(39)
思考题与习题	(40)
第三章 化学反应速度与化学平衡.....	(44)
3.1 反应速度	(44)
3.1.1 化学反应速度和表示方法.....	(44)
3.1.2 化学反应速度理论简介.....	(46)
3.1.3 影响化学反应速度的因素.....	(49)
3.2 化学平衡	(56)
3.2.1 化学反应的可逆性与化学平衡.....	(57)
3.2.2 化学平衡常数.....	(58)
3.2.3 多重平衡规则.....	(65)
3.2.4 平衡常数与自由焓变化的关系.....	(67)
3.2.5 化学平衡的移动.....	(69)
小结.....	(74)
思考题与习题	(75)
第四章 弱酸、弱碱的电离平衡	(79)
4.1 溶液的 pH 值.....	(79)
4.1.1 溶液的酸度——pH 值.....	(79)
4.1.2 指示剂	(83)
4.2 弱酸、弱碱的电离平衡.....	(84)
4.2.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡.....	(84)
4.2.2 多元弱酸在溶液中的电离平衡——分步电离概念.....	(91)
4.3 电离平衡的移动——同离子效应	(93)
4.4 缓冲溶液	(98)
4.4.1 缓冲溶液的特性.....	(99)
4.4.2 缓冲溶液 pH 值计算公式.....	(101)
4.5 盐的水解	(105)
4.5.1 一元弱酸强碱盐的水解.....	(105)

4.5.2	一元弱碱强酸盐的水解	(107)
4.5.3	一元弱酸、一元弱碱盐的水解	(108)
4.5.4	多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解——分步水解	(110)
4.5.5	影响水解的因素	(113)
4.6	酸碱质子理论	(115)
	小结	(121)
	思考题与习题	(121)
第五章 难溶电解质沉淀-溶解平衡		(127)
5.1	溶度积	(127)
5.1.1	溶度积常数	(127)
5.1.2	溶度积和溶解度的相互换算	(131)
5.2	沉淀溶解平衡的移动	(134)
5.2.1	沉淀的生成	(135)
5.2.2	沉淀的溶解	(138)
5.3	分步沉淀和沉淀的转化	(142)
5.3.1	分步沉淀	(142)
5.3.2	金属氢氧化物、硫化物分步沉淀与溶液pH值的关系	(144)
5.3.3	沉淀的转化	(149)
	小结	(151)
	思考题与习题	(151)
第六章 氧化还原		(154)
6.1	氧化还原反应	(154)
6.1.1	氧化数	(155)
6.1.2	氧化还原反应方程式的配平	(158)
6.2	原电池和电极电势	(162)
6.2.1	原电池	(162)
6.2.2	电极电势	(164)
6.2.3	浓度对电极电势的影响——奈斯特(Nernst) 方程	(175)

6.3 电池电动势与氧化还原平衡	(177)
6.3.1 已知电池电动势求平衡常数	(177)
6.3.2 自由焓与原电池电动势的关系	(181)
6.3.3 电池的奈斯特 (Nernst) 方程	(183)
6.4 酸度、沉淀对氧化还原平衡的影响	(184)
6.4.1 酸度对氧化还原平衡的影响	(184)
6.4.2 沉淀反应对氧化还原平衡的影响	(185)
6.5 电势-pH平衡图(ϕ -pH图)	(186)
小结	(193)
思考题与习题	(194)
 第七章 原子结构与元素周期律	 (197)
7.1 简单的回顾——原子的组成	(197)
7.2 微观粒子的波粒二象性	(198)
7.2.1 黑体辐射、光电效应和光的波粒二象性	(198)
7.2.2 氢原子光谱	(200)
7.2.3 玻尔的氢原子模型	(201)
7.2.4 德布罗依波和电子的波粒二象性	(203)
7.3 核外电子运动状态的描述	(204)
7.3.1 波函数	(204)
7.3.2 四个量子数	(205)
7.3.3 描述电子几率分布的几种图形	(209)
7.4 多电子原子核外电子排布与元素周期表	(214)
7.4.1 多电子原子近似能级图	(214)
7.4.2 屏蔽效应	(216)
7.4.3 核外电子排布	(217)
7.5 周期表中元素某些性质的变化规律	(226)
7.5.1 原子半径	(226)
7.5.2 电离能	(229)
7.5.3 电子亲合能	(231)

7.5.4 电负性.....	(232)
小结.....	(232)
思考题与习题	(233)
第八章 分子结构与晶体结构	(236)
8.1 化学键与分子结构.....	(236)
8.1.1 离子键.....	(236)
8.1.2 共价键.....	(241)
8.1.3 配位键.....	(252)
8.1.4 金属键.....	(253)
8.1.5 分子间作用力.....	(254)
8.1.6 离子的极化作用.....	(259)
8.2 晶体结构	(262)
8.2.1 晶体的特征.....	(262)
8.2.2 晶体的内部结构.....	(262)
小结.....	(267)
思考题与习题	(268)
第九章 配位化合物.....	(272)
9.1 配位化合物的一般概念	(272)
9.2 配位化合物的组成和命名	(274)
9.2.1 配位化合物的组成.....	(274)
9.2.2 配位化合物的命名.....	(278)
9.3 配位化合物溶液中的配位平衡	(279)
9.3.1 配位平衡常数.....	(279)
9.3.2 配位平衡的移动.....	(285)
9.4 配位化合物的化学键理论	(292)
9.4.1 价键理论.....	(293)
9.4.2 晶体场理论简介.....	(301)
9.5 配位化合物的同分异构现象.....	(311)

9.5.1 几何异构	(311)
9.5.2 水合异构	(313)
9.6 螯合物	(314)
9.7 配位化合物在地球化学和环境保护监测中的应用	(318)
小结	(319)
思考题与习题	(320)
第十章 氧、硫	(324)
10.1 氧与硫的单质	(325)
10.1.1 氧、臭氧	(325)
10.1.2 硫	(332)
10.2 氧与硫的化合物	(334)
10.2.1 氧化物与过氧化物	(334)
10.2.2 硫化物与多硫化物	(341)
10.2.3 硫的氧化物及其含氧酸盐	(347)
小结	(354)
思考题与习题	(354)
第十一章 碳、硅、胶体	(357)
11.1 碳和硅	(357)
11.1.1 碳	(357)
11.1.2 硅	(358)
11.2 碳与硅的化合物	(359)
11.2.1 碳的化合物	(359)
11.2.2 硅的化合物	(367)
11.3 胶体	(373)
11.3.1 什么是胶体	(373)
11.3.2 胶体与地质、环保工作的关系	(375)
11.3.3 胶体的吸附性	(376)

11.3.4 胶团的结构	(380)
11.3.5 胶体的稳定性	(383)
小结	(386)
思考题与习题	(387)

第十二章 过渡元素铬、锰、铁

12.1 过渡元素的通性	(390)
12.1.1 过渡元素的原子半径	(390)
12.1.2 过渡元素的氧化态	(391)
12.1.3 过渡元素易形成配位化合物	(392)
12.1.4 过渡元素化合物的颜色和磁性	(392)
12.2 铬及其化合物	(393)
12.2.1 金属铬的性质和用途	(393)
12.2.2 铬的化合物	(394)
12.2.3 铬化合物对人体的危害及含铬废水的处理	(400)
12.3 锰及其化合物	(402)
12.3.1 锰	(402)
12.3.2 锰的化合物	(402)
12.4 铁及其化合物	(409)
12.4.1 铁	(409)
12.4.2 铁的化合物	(410)
小结	(416)
思考题与习题	(417)

第十三章 环境化学中几个有毒性的元素——砷、铅、

铜、锌、镉、汞

13.1 砷、铅	(419)
13.1.1 存在与性质	(420)
13.1.2 砷、铅的化合物	(422)
13.2 铜与锌分族	(432)

13.2.1	存在与性质	(433)
13.2.2	铜的主要化合物	(438)
13.2.3	锌分族元素的主要化合物	(442)
小结		(451)
思考题与习题		(452)
阅读材料		(454)
一	水化学	(454)
二	重金属在水体和土壤中的迁移、转化	(465)
附录		(476)
附录一	国际单位制(SI)的基本单位和导出单位	(476)
附录二	常见化学键的键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (298K, 101.3kPa)	(477)
附录三	若干难溶化合物的溶度积 K_{sp} (室温)	(478)
附录四	常见矿物的化学式	(479)
附录五	地面水环境质量标准	(480)
附录六	原子量表	(482)

第一章 气体定律和稀溶液的通性

在人们生活的物质世界里，物质一般可以呈现为三种不同的物理状态，即气态、液态和固态，简称物质三态。物质存在的状态不是物质本身所固有的，也并非固定不变，而是与外界条件密切相关，一定条件下状态可相互转化。例如水在常温常压下是液体，若常压下冷却到 0°C 以下则为固体（冰）， 100°C 时则为气体（水蒸气），再如氧在常温常压下是气体，但在 101kPa 压力下，冷却到 -183°C 以下为液体，继续冷却到 -219°C 以下时则为固体，这是纯物质的三态。通常所说的一种物质是气体、液体、固体皆是指该物质在室温及 101kPa 压力条件下物质的状态。

溶液是指两种或两种以上的物质混和形成的均匀、稳定的分散体系，溶液可以是液态、气态（如空气）或固态（合金）。本章将重点介绍气体分压定律及稀溶液通性，前者是描述气体混和物性质的基本定律，后者是描述液态溶液的有关性质。下面将分别进行讨论。

1.1 气体状态方程、分压定律

1.1.1 气体

一般来说，固体有确定的形状并具有体积；液体能够流动，它有一定的体积而无一定形状；而低压的气体由于分子间距离大，相互引力较小，分子可以自由运动，没有一定形状，若不加外力，它将要无限膨胀，其体积永远和盛它的器皿一样大。

液体蒸发变为气体时，其体积有时增长 1000 倍以上，例如

1mol 水在 101kPa、100℃时为 0.0188L，如使其沸腾全部变成水蒸气时，在 101kPa 时约为 30.1L，体积约增至 1600 倍。又如，在 25℃时将气体从 101kPa 压力加到 $2 \times 101\text{kPa}$ ，气体的体积要减小 50%，而这时液体的体积只减少 0.005%。可见气体分子的间距大，与液体相比气体容易被压缩。由于气体分子的高速运动，以及相互碰撞不断改变分子运动的方向，气体能很快充满容器，能以任意比例与其它气体相混合。通常所说的压力就是高速运动的气体分子从各方向与容器相碰撞而产生的。

人们对气体认识最早、最透彻。化学早期发展的许多方面涉及气体，气体的研究对原子-分子论的发展起着重要作用；阿佛加德罗 (Avogadro) 的假说的提出，即等体积的气体中无论是单质或化合物都含有相同数目的分子；利用这一原理，康尼查罗 (Cannizzaro) 精确测定了许多物质的分子量和原子量，并断言单质气态分子中不一定含有相同数目的原子，澄清了当时的某些错误见解，确定了原子-分子的统一理论；可靠原子量的确定为周期律的形成和发展提供了条件。

从化学反应来看，许多反应是气态反应，或反应物、生成物中有一部分是气体。例如电解水生成氢气和氧气的反应；氮气和氢气在高温高压和催化剂作用下合成氨的反应；地质上四氟化锡气体与水蒸气通过气成热液产生锡石的反应；以及诸如接触法制硫酸过程的尾气中含有二氧化硫造成空气污染等等，皆与气体性质有关。

气体与固体和液体显著不同之处，在于它的体积随温度和压力发生明显的变化。因此，对气体的压力-体积-温度关系的讨论常是化学中一个重要的部分。

根据前人实验的总结，发现低压下气体的行为表现出一定的规律。在压力约为 101kPa 的范围内，一定量气体所占的体积-压力-温度的关系可用若干关系式描述，这些关系中最重要的是理想气体方程式（也称气体状态方程式）。

1.1.2 理想气体方程

理想气体方程是一个用来描述气体四个基本性质之间关系的方程式，可以用下式表示：

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

式中 P 是压力， V 是体积， n 是气体摩尔数， T 是以开尔文 (Kelvin 温标) 表示的气体的绝对温度 (K)， T 与摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$) t 的关系为：

$$T = t + 273$$

数值 R 称为气体常数，所有气体的 R 值均相同，但 R 数值与压力和体积单位有关。在国际单位制 (SI) 中，压力用帕斯卡 (Pa) 或千帕斯卡 (kPa) 表示，则 atm 与 Pa 和 kPa 关系如下：

$$1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} = 101.3 \text{kPa}$$

体积可用 dm^3 表示^①，已知标准状态下 1mol 气体体积为 22.414dm^3 。如果压力、温度和体积都采用 SI 单位，也就是当 $n = 1\text{mol}$ ， $P = 101.3\text{kPa}$ ， $T = 273\text{K}$ ， $V = 22.4\text{dm}^3$ ，把这些数据代入理想气体方程，则得：

$$R = \frac{101.3\text{kPa} \times 22.4\text{dm}^3}{1\text{mol} \times 273\text{K}} = 8.31 \text{kPa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$$

对照过去气体压力单位 $P = 1\text{atm}$ 表示， R 的数值与单位有如下关系 $R = 0.0821 \text{L} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K} = 8.31\text{kPa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K} = 8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$ ，因此计算时，一定要注意压力、体积单位，否则会得出错误的结果。

气体状态方程是一个含有四个变量 P 、 V 、 n 与 T 的表达式。实际上气体状态方程是建立在只涉及两个变量的若干实验基础上的，从中学物理知道，波义耳 (Boyle) 定律是在 n 和 T 固定时，气体压力和体积两个变量关系，实验证明，一定量的气体的体积

^① $1\text{L}(\text{升}) = 1\text{dm}^3 (\text{分米}^3) = 10^3 \text{cm}^3$ 。

与其压力的乘积基本上保持为常数。查理斯 (Charles) 和盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律是在 n 和 P 固定时, 绝对温度和气体体积两个变量的关系; 或以 n 和 V 固定时, 绝对温度和气体压力两个变量的关系。实验证明, 一定量气体, 当压力不变时, 体积与绝对温度成正比; 或当体积不变时, 气体的压力与绝对温度成正比。而阿佛加德罗定律阐明了气体的量与气体的压力、体积和温度关系, 即在同温同压下同体积气体所含分子数目相等。所以理想气体方程式 $PV = nRT$ 实为 Boyle, Charles, Avogadro 等定律所有关系合并的一个方程式。

将理想气体方程式应用于各种气体的计算时发现, 在温度不太低, 压力不太大, 特别对于一些难液化气体 (如 N_2 、 O_2 、 H_2 等) 计算结果与实际测定值比较符合, 因为这种情况下, 气体分子本身的体积和分子间引力计算时可以忽略不计。但在高压、低温, 特别是对一些容易液化的气体 (如 NH_3 、 CO_2 、 SO_2 等), 计算值与实际测定值有较大偏差, 将在本节 1.1.4 中讨论。

1.1.3 分压定律

前面叙述的是单组分气体的性质, 但一般常见的气体大都是混合物。例如空气主要是氮气和氧气的混合物, 精确地说, 大气则是由多种气体混合组成的。又如, 用排水集气法收集气体是在

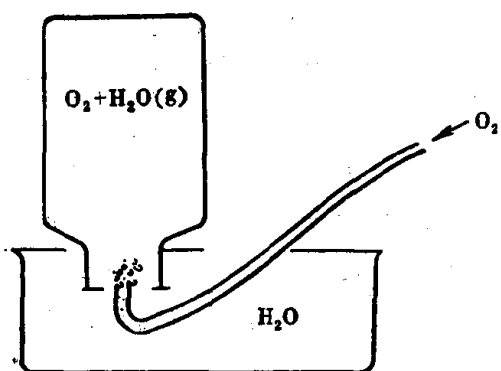


图1-1 液面上收集氧气

水面上进行, 因此收集的气体中总含有水蒸气, 见图1-1。在这种情况下, 测量出的气体压力不是纯气体的压力, 而是混合气体的压力, 对于混合气体来说, 理想气体方程式是否还能适用呢?