

高等学校试用教材

# 无机化学

上册

《无机化学》编写组编

人民教育出版社

354.4  
732  
1:1

高等学校试用教材

# 无机化学

上册

《无机化学》编写组编

26610/2

人民教育出版社

# 无机化学

上册

〈无机化学〉编写组编

\*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

北京外文印刷厂印装

\*

1978年1月第1版 1978年9月第3次印刷

书号13012·091 定价0.76元

## 编者的话

综合大学化学系无机化学试用教材是在一九七七年七月下旬根据党中央、国务院的有关指示和教育部有关编写教材的原则精神，由八所综合大学协商着手编写的。先由武汉大学主持召开了教材编写大纲讨论会议，制订了大纲，并组成了教材编写小组进行编写工作。十月下旬在武昌召开了有二十一所院校参加的初稿审查会议，又由审查会议推荐组成了定稿小组，根据审稿意见修改定稿。

编写过程中，编者结合我国社会主义革命和建设的要求，并对外国教材的情况做了一定的研究分析，努力以近代化学学科基础理论作为起点，注意贯彻精简的原则，叙述力求深入浅出。理论部分重视联系生产和科研实际，元素部分侧重基本性质、反应规律和重要应用的论述，以期学员既能正确掌握基本概念和基础理论，又能通过整个课程学习提高分析问题和解决问题的能力，并为后续课程打好基础。

本书共二十章，分上下两册出版，上册为无机化学原理部分，下册为元素部分。本书除供综合大学化学系使用外，也可供其他高等院校教学参考。各校在讲授时章节次序可酌情变动。

本书初稿由武汉大学李培森、张婉惠、邵学俊，山东大学尹敬执，北京大学严宣申、王长富、杨骏英，南开大学廖代正、姚凤仪、郭德威，辽宁大学吕云阳和吉林大学曹锡章、刘学铭、俞国桢、王杏乔等同志执笔。由尹敬执、申泮文(山西大学)、李培森和曹锡章等同志统一修改。最后由尹敬执、申泮文两同志定稿。

限于编者水平，本书仍有一些不足之处，如在无机化学中如何

33813

• 1 •

运用化学热力学理论以及加强元素与理论部分的有机联系等，都还需要在今后教学实践中逐步加以解决。

由于时间仓促，书中错误和不妥之处在所难免，请读者给予批评和指正。

《无机化学》编写组

一九七七年十二月

# 目 录

编者的话	1
第一章 原子结构和元素周期律	1
§ 1-1 氢原子光谱、能级的概念	1
§ 1-2 核外电子运动的特殊性	4
2-1 微观粒子的波粒二象性	4
2-2 波函数和原子轨道	7
2-3 几率密度 $ \psi ^2$ 和电子云	8
2-4 量子数的概念	12
§ 1-3 原子电子层结构和周期系	18
§ 1-4 原子某些性质的周期性	25
4-1 原子半径	25
4-2 电离能	28
4-3 电子亲和能	32
4-4 电负性 $X$	33
4-5 氧化数	35
习题	38
第二章 化学键与分子的结构	39
§ 2-1 离子键和离子型晶体	40
1-1 离子键模型	40
1-2 离子和离子的特征	41
1-3 离子型化合物	44
1-4 离子型化合物的稳定性——晶格能	47
§ 2-2 共价键理论	52
2-1 氢分子的共价键理论	52
2-2 电子配对法	53
2-3 杂化轨道理论	56

2-4	分子轨道理论	60
2-5	键参数和分子性质	67
2-6	非金属单质和原子型晶体	75
§ 2-3	金属键和金属晶体	76
3-1	金属晶格	77
3-2	金属键	78
§ 2-4	分子间作用力	83
4-1	范德华力	83
4-2	离子的极化作用	87
4-3	氢键	92
§ 2-5	固体状态	95
	习题	100
<b>第三章</b>	<b>化学反应速度和化学平衡</b>	<b>102</b>
§ 3-1	化学反应速度	102
§ 3-2	反应的活化能	104
§ 3-3	影响化学反应速度的因素	109
3-1	温度对化学反应速度的影响	109
3-2	浓度对化学反应速度的影响	109
3-3	催化剂对化学反应速度的影响	117
§ 3-4	化学平衡	120
4-1	化学反应的可逆性	121
4-2	化学平衡和平衡常数	122
§ 3-5	化学平衡的移动	129
5-1	浓度对化学平衡的影响	130
5-2	压力对化学平衡的影响	131
5-3	温度对化学平衡的影响	133
§ 3-6	化学反应速度和化学平衡在生产中的应用	134
6-1	接触法制硫酸的生产中反应速度与化学平衡的讨论	134
6-2	$\text{NH}_3$ 氧化法生产 $\text{HNO}_3$ 中反应速度问题的讨论	137
6-3	选择合理生产条件的一般原则	138
	习题	139
<b>第四章</b>	<b>酸碱理论与电离平衡</b>	<b>143</b>
§ 4-1	阿仑尼乌斯酸碱理论	143

1-1	阿仑尼乌斯酸碱理论的基本论点	143
1-2	弱酸、弱碱的电离平衡	146
§ 4-2	水的离子积和溶液的 pH 值	151
2-1	水的离子积	151
2-2	溶液的 pH 值	152
2-3	酸碱指示剂	155
§ 4-3	同离子效应和缓冲溶液	156
3-1	同离子效应	156
3-2	缓冲溶液	158
§ 4-4	多级电离	161
§ 4-5	盐的水解	167
5-1	盐水解的意义	167
5-2	各类盐的水解	167
5-3	盐水解的计算	170
5-4	影响水解的因素	172
5-5	金属离子的水解	173
§ 4-6	酸碱质子理论	175
6-1	酸碱的定义	175
6-2	酸碱反应	176
§ 4-7	路易斯酸碱理论	180
7-1	酸碱的意义和酸碱反应	180
7-2	酸碱的软硬分类	183
	习题	185
<b>第五章 沉淀反应</b>		<b>188</b>
§ 5-1	难溶电解质的溶度积	188
1-1	溶度积常数	188
1-2	溶解度和溶度积的互相换算	192
§ 5-2	沉淀-溶解平衡的移动	194
2-1	同离子效应	194
2-2	沉淀的生成	195
2-3	沉淀的溶解	198
2-4	分步沉淀	201
2-5	沉淀的转化	202



§ 5-3 沉淀反应的某些应用	204
3-1 利用沉淀反应除 $\text{Fe}^{3+}$ 离子	204
3-2 利用沉淀反应除去 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 离子等杂质	208
习题	209

## 第六章 络合物 .....212

§ 6-1 络合物的基本概念	212
1-1 络合物的定义	212
1-2 络合物的组成	215
1-3 络合物的类型	219
1-4 络合物的命名	221
§ 6-2 络合物的异构现象	222
2-1 络离子的空间构型	223
2-2 几何异构	225
§ 6-3 络合物的化学键理论	227
3-1 价键理论	228
3-2 晶体场理论和配位场理论	233
§ 6-4 络离子的离解平衡	244
4-1 稳定常数	244
4-2 影响络合物稳定性的因素	249
4-3 络合平衡的移动	256
§ 6-5 络合物的重要性	261
5-1 在无机化学方面的应用	261
5-2 在分析化学方面的应用	263
5-3 络合催化	265
5-4 生物化学中的络合物	266
习题	267

## 第七章 氧化-还原反应 .....269

§ 7-1 氧化-还原反应方程式的配平	269
1-1 氧化数法	269
1-2 离子-电子法	272
§ 7-2 氧化-还原反应和电极电势	274
2-1 氧化-还原反应的本质	274
2-2 电极电势的概念	277

2-3 影响电极电势的因素 .....	283
§ 7-3 氧化-还原平衡和电极电势的应用 .....	290
3-1 氧化-还原平衡 .....	290
3-2 电极电势和平衡常数的应用 .....	291
3-3 电势-pH 图及其应用 .....	296
3-4 元素电势图及其应用 .....	300
3-5 利用原电池测定溶度积常数 .....	302
习题 .....	303
<b>附录</b> .....	<b>306</b>
(一) 普通物理常数 .....	306
(二) 单位和换算因数 .....	306
(三) 国际原子量表(1975) .....	307

# 第一章 原子结构和元素周期律

伟大的革命导师恩格斯曾经指出，化学就是关于原子运动的科学。因此为了要说明和掌握化学运动的规律，并运用化学运动的规律去改造客观世界，就要从研究原子的运动入手。

我们已经知道，原子是由带正电荷的原子核和核外作高速运动并带负电荷的电子所组成的。在通常的情况下，原子核并不参与物质的化学运动，化学变化中，实质上只是核外电子运动状态发生了改变，所以研究核外电子运动的规律就成为化学中的重要问题。

## § 1-1 氢原子光谱、能级的概念

近代原子结构理论的开端是由氢光谱的实验工作开始的。令含有低压氢气的放电管所发出的光通过分光棱镜，就可以得到氢光谱，如图 1-1 所示。

不仅氢原子如此，任何单原子气体在激发下都会产生亮线光谱，不同的气体元素有不同的光谱线，由激发态原子发射出来的光谱，叫做原子光谱。在上一世纪曾经有很多人试图说明为什么原子在激发状态下会辐射能量、形成光谱，以及为什么发射出的光能具有不同的特征频率。普朗克在 1900 年根据实验提出了一个重要结论：一个原子不能连续地吸收或发射辐射能，只能不连续地吸收或发射能量。这种能量的不连续性，是说物质吸收或发射的能量，只能按一个基本定量，一份一份地或按此基本定量的倍数吸

收或发射能量。这种情况叫做能量的量子化。这份不连续数量的能量最小单位称为光量子。实验证明，光量子的能量与光的频率

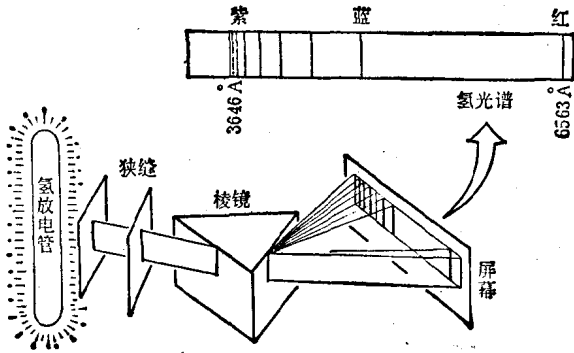


图 1-1 氢原子光谱图

$\nu$  成正比。即

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

在式中  $E$  是能量； $h$  是普朗克常数，等于  $6.625 \times 10^{-27}$  尔格·秒； $\nu$  是频率。里德堡在 1913 年仔细地测量了氢原子可见光谱中谱线的频率，找出能概括谱线之间普遍联系的公式：

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-2)$$

式中  $R$  叫做里氏常数，等于  $3.289 \times 10^{15}$  周波/秒； $n_1$  和  $n_2$  是正整数且  $n_1 < n_2$ ，于是

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-3)$$

(1-3) 式叫做里德堡方程式，它完全是从实验中归纳出来的。

接着玻尔给里德堡的实验结果提供了理论说明。首先，玻尔结合实验，运用普朗克的量子论思想，提出了能级的概念，用以说明为什么激发态的氢原子会发射出特征的光射线以及谱线频率的规律性。玻尔假定，氢原子中的电子可以有不同的能量状态，叫做

能级。各能级的能值都是确定的。在正常情况下氢的1个电子只在靠核最近的能量最低的能级上运动，叫做氢原子的基态。但当氢原子在放电管中受到激发(接受能量)，电子就由最低能级跳到较高能级上去，这叫做跃迁，这种能量状态叫做氢原子的激发态。激发态是一种不稳定状态，所以电子要跳回到较低能级，这样，先后两个能级的能值差就会以光能的形式发射出来，即

$$E_n = E_{n_2} - E_{n_1} \quad (1-4)$$

(1-4)式中 $E_n$ 是原子发射出的辐射能， $E_{n_2}$ 是较高能级的能值， $E_{n_1}$ 是较低能级的能值。 $E_n$ 遵守普朗克公式，即它决定了光辐射的确定频率 $\nu$ ：

$$E_n = h\nu$$

玻尔对氢光谱频率的理论推算与实验结果非常一致。

玻尔的能级概念解决了下列几个问题：(1)说明了激发态原子为什么会发射出光射线；(2)说明了原子的辐射能的不连续性，从而阐明了氢光谱线波长(或频率)的不连续性；(3)比较好地说明了氢光谱线频率的规律性(即里德堡方程式)；(4)提出了主量子数 $n$ 的概念(详见下文)， $n$ 代表距原子核不同远近的电子能量状态，即 $n$ 是能级的编号。离核最近的最低能级 $n=1$ ，离核较远的能级其能量渐高，依次是 $n=2, 3, \dots$ 。玻尔的能级概念为人们后来研究光谱学以及发展物质结构的现代理论作出了贡献。

但是“事物总是一分为二的”，玻尔虽然成功的解释了氢原子光谱，但他提出来的原子模型，却遭到了失败。用他提出来的原子模型不但不能说明多电子原子的光谱，甚至不能说明氢原子光谱的精细结构(氢光谱的每条谱线实际上是由几条精细谱线组成的)。其原因就在于电子的运动根本不遵从经典物理学中的力学定律，而是本身具有微观粒子所特有的规律性，这种特殊规律性在当时是玻尔所不能认识的，因而不可避免地造成玻尔原子模型的

失败。

## § 1-2 核外电子运动的特殊性

“任何运动形式，其内部都包含着本身特殊的矛盾。这种特殊的矛盾，就构成一事物区别于他事物的特殊本质”。为了要研究原子核外电子的运动，必须首先认识电子运动的特殊矛盾，这就需要首先研究微观粒子的特殊性。

### 2-1 微观粒子的波粒二象性

所谓微观粒子是指像光子、电子、中子、质子以及所有的基本粒子。微观粒子运动的特殊性就是它们的运动状态不能用经典物理学中力学基本定律来描述。微观粒子在运动中既表现出粒子性，又有波动性。描述微观粒子的运动状态要用二十世纪发展起来的量子力学才能得出正确的结果。那么，什么叫做既有粒子性又有波动性，即二象性呢？下面先扼要看一下光的二象性，然后再讨论电子的二象性和电子运动状态的描述。

光的粒子性表现在光具有量子化的能量，而且列别捷夫的光压实验证明光还具有动量。光的动量是光的运动质量和速度的乘积，可见光是具有粒子性的。

光的波动性表现在光有波长  $\lambda$ ，而且当光通过很窄的狭缝时，会产生衍射现象，即在狭缝附近能观察到有规则的明暗交替的光环，若用照相的办法加以记录就会得到明暗交替的衍射图象如图 1-2。可见光又是具有波动性的。怎样理解这样的波动性呢？为什么会呈现规则的衍射图象呢？如果让光的微粒一个一个地通过狭缝，每通过一个光粒就会在照片底板上得到一个感光的斑点。当通过狭缝的光粒不太多时，这种斑点并不显出有明确规律的图象，但随着时间的增长，通过狭缝的光粒越来越多时，底板上记录下来

的感光斑点也逐渐增多，这时就会显示出斑点的图像有一定的规律性，形成了明暗交替的衍射图象，明确表示出光的波动性。因此，光的波动性实质上是光的微粒性的统计性行为。显然，光既有粒

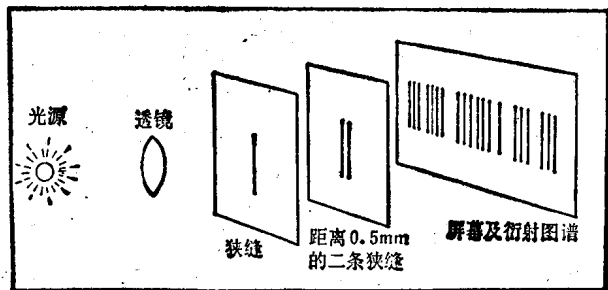


图 1-2 光的衍射图

子性又有波动性的事实，从经典物理学的观点是完全无法理解的，那末怎样从理论上认识这对矛盾呢？

前面在 § 1-1 中已经讲过了光的能量的不连续性，即光能的量子化性质：每一种频率的光都有一个最小的能量微粒，简称光子。光子的能量如用  $E$  来表示，那么

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

式中  $h$  是普朗克常数。具有特定频率  $\nu$  的光的能量只能是  $E$  或  $E$  的整数倍，即  $E, 2E, 3E, \dots$  而不能是  $1.1E, 1.2E, 1.3E, \dots$ 。所以光的能量是一份一份的，即是量子化的。

另外，光还有动量，用  $p$  表示动量，则：

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-5)$$

式中  $h$  是普朗克常数， $\lambda$  是光的波长。

分析 (1-1) 和 (1-5) 式，明显地看到等式左边是光的粒子性，等式右边是光的波动性，这就通过普朗克常数把波粒二象性的特殊矛盾给定量地联系起来，从而揭示出光的本质。

我们现在可以接着来讨论电子运动的特性。电子是有质量的，它的质量等于 0.00055 原子量单位或氢原子质量的  $\frac{1}{1840}$ 。它在运动中有动量和能量，电子的质量和速度（原子内电子的运动速度接近光速）的乘积就是动量，所以电子的粒子性是比较明显的。

那末电子有没有波动性呢？简单说一下电子衍射实验：让电子束通过晶体，把结晶格子当成立体的狭缝，则可以发现电子也有衍射现象，得到电子的衍射图谱。可见电子也有波动性。而且它也遵守  $p = h/\lambda$  的规律，仅仅形式稍有些不同，即

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-6)$$

式中  $m$  是电子的质量， $v$  是电子的速度， $\lambda$  是电子表现波动性时的波长， $h$  是普朗克常数。

**例题** 假设电子运动的速度是光速的  $1/2$ ，试计算电子表现波动性时它的波长。已知电子质量  $m$  为  $9.11 \times 10^{-28}$  克，光速为  $3 \times 10^{10}$  厘米/秒， $h$  为  $6.63 \times 10^{-27}$  尔格·秒。代入(1-6)式中，得到：

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}}{(9.11 \times 10^{-28} \text{ 克}) \left( \frac{1}{2} \times 3 \times 10^{10} \text{ 厘米/秒} \right)} \\ &= 4.83 \times 10^{-10} \frac{\text{尔格} \cdot \text{秒}}{\text{克} \cdot \text{厘米/秒}} \end{aligned}$$

由于  $1 \text{ 尔格} = 1 \text{ 达因} \cdot \text{厘米} = 1 \frac{\text{克} \cdot \text{厘米}}{\text{秒}^2} \cdot \text{厘米} = 1 \frac{\text{克} \cdot \text{厘米}^2}{\text{秒}^2}$

所以经过单位换算，得到该电子的波长  $\lambda$  为：

$$\lambda = 4.83 \times 10^{-10} \text{ 厘米} = 0.0483 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$

因为  $1 \text{ 埃}(\text{\AA}) = 10^{-8} \text{ 厘米}$

所以  $\lambda = 0.0483 \text{\AA}$

这个电子的波长相当于 X 光的波长。

由(1-6)式可以看到左边是电子的波动性，右边是电子的粒子性，同样地通过普朗克常数把电子的粒子性和波动性给定量地联



系起来了,这就是电子的波粒二象性。

微观粒子的二象性,并不是一种偶然现象,实际上它是所有微观粒子的共同本质。因而描述微观粒子的运动状态就不能沿用经典物理学中的力学定律,而要用专门讨论微观粒子运动的量子力学。

## 2-2 波函数和原子轨道

根据电子运动的二象性,1926年薛定谔给原子核外电子的运动建立了著名的运动方程,称薛定谔波动方程式,并创立了量子力学这门新兴的物理学。这个方程式的引出和求解涉及到较深的数理基础,这是后续课程《结构化学》的任务。在这里只定性地讨论一下这个方程式的解。薛定谔方程式的解是一个包含空间坐标 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 的函数式,叫做波函数 $\psi$ (读音为“波赛”),它是描写原子中核外电子运动状态的数学表示式。 $\psi(x, y, z)$ 既然是空间坐标 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 的函数,就可以给 $\psi$ 绘出它在三维空间里的图形,有如下面图1-3所示。图1-3(a)是 $s$ -态电子的波函数图形,(b)是三种 $p$ -态电子的波函数图形,(c)是五种 $d$ -态电子的波函数图形。

为了解波函数 $\psi$ 的意义,应注意以下几点:

(1)  $\psi$ 是描写原子核外电子运动状态的数学函数式。由于它是空间坐标的函数,即 $\psi(x, y, z)$ ,可以粗略地把 $\psi$ 看成是在 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 三维空间里能找到该运动电子的一个区域,我们把这种区域叫做原子轨道。因此,波函数 $\psi$ 和原子轨道是同义词。

(2) 对于多电子原子来说,在一定状态下(例如基态),每一个电子都有自己的波函数 $\psi$ ,例如 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \dots$ 。每一个 $\psi$ 函数都代表核外电子的某种运动状态,这个运动状态相应地有确定的能量 $E$ 。(即该电子处在一定的能级中)。

(3) 应当把这里的原子轨道的含义同行星的轨道、火车的轨道等实体的宏观物体轨道严格地区别开来。国内有的学者建议为