

940360

061
0202

基础元素化学

刘翊纶 主编

						5 B 硼 $10 \frac{10}{11}$ 10.81(5) $2s^2 2p^1$	6 C 碳 $12 \frac{12}{13}$ 12.011 $2s^2 2p^2$	7 N 氮 $14 \frac{14}{15}$ 14.0067 $2s^2 2p^3$	8 O 氧 $16 \frac{16}{17}$ 15.999(3) $2s^2$
						13 Al 铝 $27 \frac{27}{28}$ 26.98154 $3s^2 3p^1$	14 Si 硅 $28 \frac{28}{29}$ 28.085(3) $3s^2 3p^2$	15 P 磷 $31 \frac{31}{32}$ 30.97376 $3s^2 3p^3$	16 S 硫 $32 \frac{32}{33}$ 32.06(6) $3p^4$
25 Mn 锰 $55 \frac{55}{56}$ 54.9380 $3d^5 4s^2$	26 Fe 铁 $56 \frac{56}{57}$ 55.84(3) $3d^6 4s^2$	27 Co 钴 $59 \frac{59}{60}$ 58.9332 $3d^7 4s^2$	28 Ni 镍 $58 \frac{58}{61}$ 58.69 $3d^8 4s^2$	29 Cu 铜 $63 \frac{63}{65}$ 63.54(3) $3d^{10} 4s^1$	30 Zn 锌 $65 \frac{65}{67}$ 65.38(2) $3d^{10} 4s^2$	31 Ga 镓 $69 \frac{69}{71}$ 69.72(4) $4s^2 4p^1$	32 Ge 锗 $70 \frac{70}{73}$ 72.5(3) $4s^2 4p^2$	33 As 砷 $75 \frac{75}{76}$ 74.9216 $4s^2 4p^3$	34 Se 硒 $74 \frac{74}{77}$ 78.9(3) $4p^4$
43 Tc 锝 $97 \frac{98}{100}$ $4d^5 5s^2$	44 Ru 钌 $96 \frac{96}{101}$ 101.0(2) $4d^6 5s^1$	45 Rh 铑 $103 \frac{103}{104}$ 102.9055 $4d^8 5s^1$	46 Pd 钯 $102 \frac{102}{106}$ 106.42 $4d^{10}$	47 Ag 银 $107 \frac{107}{109}$ 107.868(3) $4d^{10} 5s^1$	48 Cd 镉 $106 \frac{106}{112}$ 112.41 $4d^{10} 5s^2$	49 In 铟 $113 \frac{113}{115}$ 114.82 $5s^2 5p^1$	50 Sn 锡 $112 \frac{112}{118}$ 118.6(7) $5s^2 5p^2$	51 Sb 锑 $121 \frac{121}{123}$ 121.7(3) $5s^2 5p^3$	52 Te 碲 $120 \frac{120}{125}$ 127.6(3) $5p^4$
75 Re 铼 $185 \frac{185}{187}$ 187 $5d^6 6s^2$	76 Os 铱 $186 \frac{186}{190}$ 190.2 $5d^6 6s^2$	77 Ir 铱 $191 \frac{191}{193}$ 192.2(3) $5d^7 6s^2$	78 Pt 铂 $190 \frac{190}{196}$ 195.0(3) $5d^9 6s^1$	79 Au 金 $197 \frac{197}{199}$ 196.9665 $5d^{10} 6s^1$	80 Hg 汞 $196 \frac{196}{201}$ 200.5(3) $5d^{10} 6s^2$	81 Tl 铊 $203 \frac{203}{205}$ 204.383 $6s^2 6p^1$	82 Pb 铅 $204 \frac{204}{207}$ 207.2 $6s^2 6p^2$	83 Bi 铋 $209 \frac{209}{208}$ 208.9804 $6s^2 6p^3$	84 Po 钋 $209 \frac{209}{210}$ $6p^4$
107 Nh $162 \frac{162}{162}$ $(6d^8 7s^2)$	108 Uno $265 \frac{265}{265}$ $(6d^8 7s^2)$	109 Uue $266 \frac{266}{266}$ $(6d^8 7s^2)$	110 Uun $272 \frac{272}{272}$ $(6d^8 7s^2)$						

高等教育出版社

基础元素化学

刘翊纶 (西北大学)
董耐芳 (河北师范大学)
刘达元 (广西工学院)

高等教育出版社

(京)112号

基础元素化学

刘翊纶 (西北大学)

董耐芳 (河北师范大学)

刘达元 (广西工学院)

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

四川省金堂新华印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 39.5 插页1 字数 910 000

1992年4月第1版 1992年4月第1次印刷

印数 0 001—1 593

ISBN 7-04-003784-X/O·1113

定价 11.75 元

序

刘翊纶教授主编的无机化学(定名为基础元素化学),历时十年,终于成书。1979年8月理科化学教材编审委员会在兰州大学召开了全国无机化学教学经验交流会,二百多位第一线任教的教师参加了这次旨在提高无机化学教学质量,交流教学改革和教学经验的盛会。高校无机界著名教授戴安邦、尹敬执,申泮文等均到会指导。前教育部副部长浦通修同志亲自专程赶到会上,作了关于深入教学改革、繁荣教材建设为主题的报告,使与会教师受到很大的鼓舞。刘翊纶教授从那时起,就立志要编一本以元素化学为纲,贯彻理论与实际相结合的无机化学新教材,以补充现有的理论部分与元素部分分别编写的无机化学模式。这是难度很大,又值得探索的课程改革尝试,他的想法得到了编委会的支持。1985年7月中国化学会化学教育专业委员会在西安召开了大学化学教育学术年会,刘翊纶教授将已经经过教学实践的无机化学讲义,在会上作了交流,并讲述了该讲义编写的指导思想以及实践的初步效果,在到会的一百多名代表中引起了很强的反映,希望尽早看到这本体现深化改革的教材。我作为理科编委会联络员深入教学实际,到课堂听课,组织教师、学生座谈,与校、系主管教学的领导了解刘翊纶教授教学改革的情况和取得的效果,鼓励刘翊纶教授继续总结、探索,继续亲自讲课(虽已是花甲之年)作为一项育人的事业去努力,既要百折不挠,又不急于求成,力争体现所设想的教材体系和特色。刘翊纶教授与董耐芳,刘达元两位老师一起,又经过了三年努力,才完成了全书的初稿。刘翊纶教授要我为这本书写序,我觉得首先应该扼要介绍这本书编写经历,这是对一位教学造诣较深、忠于教育事业,立志改革,历经艰辛(见作者在“教材通讯”上的文章),长期在第一线任教教师付出的辛勤劳动的尊重。

这本书是教材改革的尝试,其主要特点如下:其一将基础理论部分的内容,分散在各有关元素化学章节中去,以期理论与实际更好结合,要达到这一要求是很不容易的,但有了这样的开端就应该肯定。其二,元素化学部分也不仅仅是叙述性的,它体现了实践到理论,理论又指导实践的意图,并适当地开阔了与无机化学紧密有关的知识面。其三,注意可读性,趣味性;同时贯彻认识规律、运用规律的正确思想方法的培养,与传统的描述元素和化合物性质的方式有所不同。其四,注意了与生产、生活密切有关的一些新发现,取材上在保持基本内容外,有些新意。所以可以说这是一本有一定特色的无机化学教材新品种,为了区别目前已经使用习惯的无机化学教材,作者定名为《基础元素化学》,其用意是可以理解的。

凡是改革型教材,肯定会有考虑不周或可以进一步商讨之处,刘翊纶教授深知这一道理。但总得有人肯去化大力气做这种尝试,像他这样坚持十年,取得初步成果,这个事实本身,我相信会给读者有启迪作用,论今他本人仍抱虚心听取意见的诚恳态度,这就说明了他编写这本教材的宗旨。

我祝贺这本书的出版，相信本书的出版对繁荣无机化学教学和教材建设会起到有益的作用。言不尽意，按作此序，以期教育事业兴旺发达。

蒋栋成

1991年7月

前 言

这本书主要是为理科化学专业无机化学课程编写的一部基础课教材，也可供非理科专业无机化学课程及普通化学课程使用，对在高校和中学任教的化学教师作为教学参考用书同样是有意义的。

传统无机化学教材，如果就其内容编排而言，可以分为理论与描述两部分，这两部分内容各自独立，给教与学带来众多不便。近年来国内出版的许多无机化学新教材对上述问题做了不少改进，我们也从教学实践中产生了编写一本探索性教材的想法，终于于1985年写成了这本无机化学教科书。

我们认为：无机化学应该是一门以元素和化合物的基础知识为主要内容的课程。因此，我们倾注了全力写成这本以元素化学为主体的无机化学教材。全书共分十五章，除原子与物质、化学反应基础和配位化合物三章以介绍化学概念和化学理论为主要内容外，其余十二章是以元素化学为主线展开讨论的，并根据理论与事实密切结合的原则，把有关化学概念、经验规律和化学理论穿插其中。

元素化学的系统仍然采用元素周期系。不过，我们认为周期系不只是元素的一种位置框架或分类系统，而更应是一种阐明元素相互间复杂关系的重要化学理论。本书精心运用元素周期系统理论概括并揭示元素相互间的内在联系，试图从“垂直”、“水平”、“对角”、“区域”和“远距”等多角度和全方位来描绘元素的肖像。

近代化学理论仍是这本书内容的重要组成部分，我们试验把有些化学原理与化学概念在与元素知识密切结合的同时适当分散开来。如结合氢化学讨论波函数的概念，又结合水化学描述波函数的角度分布，再结合汞化学介绍波函数的径向分布。这样做的目的，既期望化学中更多事实材料获得理论说明便于加深理解，又试图使化学理论随着事实材料的增加而逐步完整起来便于牢固掌握。

本书定名为《基础元素化学》，但我们并不认为元素化学就是描述化学。我们的观点是：元素化学既包括元素及其化合物的制备、性质、反应和应用等经过选择的事实材料，还应含有紧密结合元素知识的化学概念、研究方法、经验规律和近代化学理论，上述两部分内容的渗透和融合，这才是元素化学的整体和全貌。知识与理论的密切结合本身就是元素化学的自然属性。

元素化学是化学科学的中心领域，在此领域中充满着巧妙的实验、丰富多采的化合物知识以及激动人心的新发现。在本书编写过程中，我们重视素材的选择和知识的更新，注意思维原则和认识规律的贯彻与运用，强化化学在生产和生活中的应用意识，并且有意改变以往描述元素和化合物性质的固定模式，这一切都是围绕着开通读者创造性学习通道的总目标。

西北大学曹居久教授和北京大学严宣申教授审阅了全稿，高等教育出版社蒋栋成教授和

西北大学肖兴民教务处长以及西安高中高级教师潘征岐都对这部书的编写、修改和出版付出了艰辛劳动。在教材试用过程中还曾得到高胜利、何水祥、张维平和张积强等教师的帮助,还有许多同行和学生关心并支持这本书的编写和出版,编者谨向他们致以真挚的感谢。

教材写成后,由西北大学印制成册,以讲义的形式在该校试用多次,大学生们认为这本书富于趣味并便于自学。我们根据试用中发现的问题对教材进行了多次修改和充实,这本书的取材截止到1990年。尽管经历上述过程,但限于编者水平和经验,这本书肯定会有不少缺陷和不足,诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1991年6月定稿于北京

目 录

第一章 原子与物质(专题一)..... 1	2.2.2 氢的核素37
§ 1-1 原子的概念 1	2.2.3 热核反应38
1.1.1 原子和分子 1	§ 2-3 氢原子结构38
1.1.2 核素和元素 4	2.3.1 氢原子光谱38
1.1.3 原子量 5	2.3.2 玻尔模型39
1.1.4 元素周期律 6	2.3.3 电子的二象性44
1.1.5 单质和化合物 7	2.3.4 波函数的概念46
1.1.6 化学物质 8	2.3.5 量子数的含意48
§ 1-2 原子的组成 9	2.3.6 核外电子的分布规律51
1.2.1 电子的发现 9	§ 2-4 元素周期系53
1.2.2 原子核的发现10	2.4.1 原子结构与周期系54
1.2.3 元素的蜕变11	2.4.2 元素性质的周期性56
1.2.4 基本粒子13	1. 原子半径.....56
1.2.5 原子的构成13	2. 电离能.....56
§ 1-3 物质的状态14	3. 电子亲合能.....58
1.3.1 晶体14	4. 电负性.....58
1.3.2 液体与非晶体16	5. 氢化物.....59
1.3.3 气体16	6. 元素的存在形式.....60
1.3.4 分子间力18	2.4.3 氢在周期表中的位置60
1.3.5 等离子态20	§ 2-5 氢分子结构62
§ 1-4 物质的变化21	习题.....64
1.4.1 化学反应式21	第三章 水和溶液.....66
1.4.2 质量关系和能量关系22	§ 3-1 水的性质66
1.4.3 化合价与氧化数22	3.1.1 水的相图67
1.4.4 氧化数配平法24	3.1.2 氢键67
§ 1-5 元素的概述25	3.1.3 氢键和水的物理性质69
1.5.1 元素的起源25	3.1.4 物质与水的作用72
1.5.2 元素的分布25	3.1.5 水的污染与净化73
1.5.3 元素的发现30	3.1.6 重水77
习题.....31	§ 3-2 共价键理论78
第二章 氢 元素周期系.....33	3.2.1 角度分布函数78
§ 2-1 氢能源33	3.2.2 共价学说与价键理论80
2.1.1 氢的实用制备方法33	3.2.3 水分子结构83
2.1.2 热解水和光解水35	3.2.4 冰和液态水的结构84
§ 2-2 氢的性质36	3.2.5 键参数和共价半径86
2.2.1 氢的反应36	§ 3-3 水的电离88
	3.3.1 氢离子和氢氧离子88

3.3.2	水的离子积常数	89	4.7.3	臭氧层的破坏	128
3.3.3	溶液的 pH 值	89	4.7.4	二氧化碳与温室效应	129
§ 3-4	溶液的概述	90	习题		130
3.4.1	溶液的特征	90	第五章 化学反应基础(专题二)		131
3.4.2	溶液的浓度	91	§ 5-1 化学反应的能量效应		131
3.4.3	溶解度原理	92	5.1.1 基本概念与术语		131
§ 3-5	稀溶液通性	93	5.1.2 热力学第一定律		132
3.5.1	溶液的蒸气压	94	5.1.3 焓与焓变		133
3.5.2	溶液的沸点和凝固点	94	5.1.4 热效应		134
3.5.3	溶液的渗透压	95	5.1.5 键焓与反应热效应		137
习题		96	§ 5-2 化学反应的自发性		138
第四章 空气和氧		98	5.2.1 自发过程的特征		138
§ 4-1 空气		98	5.2.2 熵与熵变		139
4.1.1 空气的组成		98	5.2.3 自由焓		141
4.1.2 空气的污染		99	5.2.4 吉布斯-赫姆霍兹方程		143
§ 4-2 氧和臭氧		100	5.2.5 反应自发性的判例		144
4.2.1 氧		101	§ 5-3 化学反应速率		146
4.2.2 臭氧		102	5.3.1 反应速率表达式		146
4.2.3 VB 法处理 O_2 和 O_3		103	5.3.2 反应速率方程		147
4.2.4 氧化物		104	5.3.3 基元反应		150
§ 4-3 过氧化氢		106	5.3.4 温度对反应速率的影响		151
4.3.1 制备方法		106	5.3.5 活化能		153
4.3.2 分子结构和性质		107	§ 5-4 化学平衡		154
4.3.3 与 H_2O_2 有关的化合物		109	5.4.1 可逆反应		154
§ 4-4 分子轨道理论		110	5.4.2 平衡状态		155
4.4.1 价键理论的局限性		110	5.4.3 平衡常数		156
4.4.2 分子轨道理论概述		110	5.4.4 化学平衡的移动		159
4.4.3 MO 法处理 O_2 和 O_3		113	§ 5-5 速率理论和反应机理		162
4.4.4 键级		115	5.5.1 速率理论		162
§ 4-5 液态空气		116	5.5.2 反应机理		164
4.5.1 空气的液化		116	5.5.3 链式反应		166
4.5.2 燃烧与爆炸		117	5.5.4 催化反应		167
4.5.3 高纯氧的制备		118	5.5.5 溶液反应		169
§ 4-6 气体的概述		118	习题		171
4.6.1 气体分子运动论		118	第六章 锂和铍		173
4.6.2 混合气体分压定律		120	§ 6-1 矿物及其冶炼		173
4.6.3 理想气体方程式的修正		122	6.1.1 锂、铍、镁和铝的矿物		174
4.6.4 气体分子的运动速率		123	6.1.2 从锂辉石中提取锂盐		174
4.6.5 真空与低温		125	6.1.3 从绿柱石中提取氧化铍		176
§ 4-7 大气化学		126	6.1.4 金属的制备及提纯		177
4.7.1 地球大气的结构		126	§ 6-2 金属键理论		180
4.7.2 氧气的产生		127	6.2.1 锂、铍的性质和用途		180

6.2.2	金属的晶体结构	181	§ 7-3	化合物的碱性	229
6.2.3	自由电子模型	184	7.3.1	氢化物	229
6.2.4	能带理论	185	7.3.2	氢氧化物	230
6.2.5	金属原子半径	187	7.3.3	碳酸盐	231
§ 6-3	重要化合物	187	§ 7-4	盐的溶解性质	235
6.3.1	锂的化合物	83	7.4.1	离子特征与溶解性质	235
1.	氢化锂	188	7.4.2	能量效应与溶解性质	239
2.	氧化锂和氢氧化锂	189	§ 7-5	供氧氧化物	243
3.	硝酸锂	190	7.5.1	过氧化物	243
6.3.2	铍的化合物	190	7.5.2	超氧化物	244
1.	氟化铍	190	7.5.3	臭氧化物	245
2.	碳酸铍和硝酸铍	191	§ 7-6	一些离子的检出	245
3.	Be ²⁺ 离子化学	193	习题		247
6.3.3	锂、铍、镁和铝的定性检验	193	第八章	锌族元素	250
§ 6-4	离子极化理论	194	§ 8-1	元素的性质	250
6.4.1	离子极化概念	194	8.1.1	物理性质	250
6.4.2	化学键键型的转变	196	8.1.2	化学性质	251
6.4.3	含氧酸盐的热分解	198	8.1.3	生物性质	252
§ 6-5	热重分析法	200	§ 8-2	屏蔽效应和钻穿效应	253
6.5.1	热重分析原理	200	8.2.1	外围电子	253
6.5.2	热天平的构造	201	8.2.2	屏蔽效应	254
6.5.3	热重分析应用	201	8.2.3	钻穿效应	255
§ 6-6	元素相关性	202	§ 8-3	重要化合物	256
6.6.1	垂直相关性	202	8.3.1	氧化物和氢氧化物	257
6.6.2	对角相关性	203	8.3.2	硫化锌和锌盐	258
6.6.3	水平相关性	206	8.3.3	汞盐和亚汞盐	259
习题		207	8.3.4	锌和汞的配合物	262
第七章	碱族和碱土族	210	§ 8-4	氧化还原平衡	262
§ 7-1	金属活泼性	211	8.4.1	原电池	262
7.1.1	电离能	211	8.4.2	标准电极电势	264
7.1.2	物理性质	212	8.4.3	电动势与自由焓的关系	266
7.1.3	标准电极电势	214	8.4.4	浓度对电极电势的影响	267
7.1.4	金属与水反应	216	8.4.5	有关平衡的几个问题	268
7.1.5	金属的置换反应	217	8.4.6	元素电势图	271
7.1.6	金属氧化物的反应	218	§ 8-5	电解和化学电源	272
§ 7-2	离子键理论	220	8.5.1	电解	272
7.2.1	离子键的形成	220	8.5.2	化学电源	274
7.2.2	离子键的强度	220	§ 8-6	金属的腐蚀与防腐	276
7.2.3	晶系、晶格和晶胞	222	习题		277
7.2.4	离子晶体构型	223	第九章	硼、碳和硅	280
7.2.5	离子半径	225	§ 9-1	概说	280
7.2.6	金属卤化物	226			
7.2.7	键型的多样化	227			

9.1.1 元素在自然界的分布与存在形式	280	10.2.2 合金	335
9.1.2 原子的性质	281	§ 10-3 p 区小元素群化合物的性质	337
9.1.3 外围电子的成键方式	281	10.3.1 氢化物的热稳定性	337
§ 9-2 单质	282	10.3.2 氧化物的酸碱性	338
9.2.1 晶态硼的结构	282	10.3.3 卤化物的熔、沸点	341
9.2.2 金刚石和石墨	284	10.3.4 硫化物的颜色	343
9.2.3 单质硅的性质	285	10.3.5 化合物的氧化还原性	344
§ 9-3 氧化物及酸	286	§ 10-4 沉淀反应	347
9.3.1 一氧化碳	286	10.4.1 沉淀溶解平衡	347
9.3.2 二氧化碳和碳酸	288	10.4.2 溶度积原理的应用	351
9.3.3 硅、硼氧化物及其酸	290	10.4.3 沉淀生成的机理	354
§ 9-4 弱酸的电离平衡	293	§ 10-5 回收分散元素	354
9.4.1 醋酸及其电离	293	10.5.1 从铝矾土中回收镓	356
9.4.2 电离平衡的移动	296	10.5.2 从阳极泥中回收硒和碲	356
1. 稀释定律	296	10.5.3 高纯单质的制备	357
2. 同离子效应	297	§ 10-6 惰性电子对效应	358
3. 缓冲溶液	298	§ 10-7 离子的检出	360
9.4.3 碳酸的分级电离	300	习题	362
§ 9-5 含氧酸盐及卤化物	302	第十一章 配位化合物(专题三)	364
9.5.1 强电解质溶液	302	§ 11-1 配合物的基本概念	365
9.5.2 含氧酸盐的性质	304	11.1.1 配合物的定义	365
9.5.3 盐的水解平衡	310	11.1.2 配合物的组成	366
9.5.4 卤化物及其水解	314	11.1.3 配合物的分类	368
9.5.5 无机物的水解剖析	315	11.1.4 配合物的命名	372
§ 9-6 一些无机材料简介	317	§ 11-2 配合物的价键理论	373
9.6.1 人造金刚石	317	§ 11-3 配合物的空间结构	376
9.6.2 半导体硅	318	11.3.1 配合物的空间结构	376
9.6.3 分子筛	319	11.3.2 配合物的顺反异构	378
9.6.4 高能燃料	320	§ 11-4 配合离解平衡	379
§ 9-7 性质与运用	322	11.4.1 配离子的稳定常数	380
9.7.1 硼与硅的对角相关性	322	11.4.2 配合离解平衡的移动	381
9.7.2 阴离子检出	323	11.4.3 配合物的稳定性	385
9.7.3 盐湖硼资源	324	§ 11-5 配合物的反应机理	388
习题	325	11.5.1 配体取代反应的机理	388
第十章 分散元素	327	11.5.2 氧化还原反应的机理	391
§ 10-1 概说	327	习题	392
10.1.1 地球化学的分散性	327	第十二章 氮、磷和硫	395
10.1.2 元素的生物作用	329	§ 12-1 概述	395
10.1.3 外围电子和氧化态	331	12.1.1 元素的通性	395
§ 10-2 单质和合金	333	12.1.2 原子成键的特征	396
10.2.1 单质的性质	333		

12.1.3 元素的生理功能及应用	397	§ 13-2 卤化氢和卤化物	464
§ 12-2 单质	398	13.2.1 卤化氢和氢卤酸	464
12.2.1 氮气的惰性及其活化	398	13.2.2 链式反应和合成盐酸	465
12.2.2 单质磷的结构和性质	401	13.2.3 卤化氢性质变化规律	466
12.2.3 硫的同素异构体特性	403	13.2.4 卤化物	468
§ 12-3 氢化物和卤化物	405	13.2.5 多卤化物	470
12.3.1 氮和磷	405	§ 13-3 卤素含氧化合物	471
12.3.2 硫化氢	412	13.3.1 卤素的氧化物	471
12.3.3 卤化物	417	13.3.2 卤素含氧酸及其盐	472
§ 12-4 酸碱理论	418	13.3.3 无机含氧酸的氧化性	476
12.4.1 电离酸碱理论	418	§ 13-4 拟卤素	479
12.4.2 溶剂酸碱理论	419	§ 13-5 氙化学	481
12.4.3 质子酸碱理论	419	13.5.1 稀有气体的发现	481
12.4.4 电子酸碱理论	420	13.5.2 氙化合物的合成	482
12.4.5 软硬酸碱概念	421	13.5.3 氙与碘的比较	483
§ 12-5 氮的含氧化合物	423	13.5.4 价层电子对互斥理论	486
12.5.1 氧化物	423	13.5.5 氙化合物的结构	487
12.5.2 硝酸	425	13.5.6 氙化合物的应用实例	488
12.5.3 亚硝酸	429	§ 13-6 光谱法与分子结构	489
12.5.4 王水	430	13.6.1 光谱的若干类型	489
12.5.5 硝酸盐	430	13.6.2 紫外和可见光谱	489
§ 12-6 磷的含氧化合物	432	13.6.3 光电子能谱	490
12.6.1 氧化物	432	13.6.4 质谱	492
12.6.2 磷酸	433	习题	492
12.6.3 焦磷酸和偏磷酸	435	第十四章 过渡元素	496
12.6.4 亚磷酸和次磷酸	436	§ 14-1 过渡元素的概念	496
12.6.5 磷酸盐	437	§ 14-2 晶体场理论	499
§ 12-7 硫的含氧化合物	439	14.2.1 配体对中心离子 d 轨道的影响	500
12.7.1 硫酐	439	14.2.2 分裂能	501
12.7.2 硫酸	441	14.2.3 晶体场稳定化能	503
12.7.3 超酸	442	§ 14-3 轻过渡元素	505
12.7.4 亚硫酸和过硫酸	444	14.3.1 锰	506
12.7.5 硫的含氧酸盐	446	14.3.2 羰基配合物	513
§ 12-8 含氧酸的强度	449	14.3.3 锰前过渡元素	514
§ 12-9 常见阴离子的检出	451	14.3.4 锰后过渡元素	520
习题	453	14.3.5 配位场理论	528
第十三章 卤素和稀有气体	456	14.3.6 一些阳离子的检出	529
§ 13-1 氟化学	457	§ 14-4 重过渡元素	531
13.1.1 氟的制备	457	14.4.1 铈和镱	532
13.1.2 氟的性质	458	14.4.2 高熔点稀有金属	533
13.1.3 氟的应用	460	14.4.3 多酸和多碱	537
13.1.4 氟的化合物	461		

14.4.4	铂系金属	540	15.3.5	奇偶变化与元素的地壳丰度	575
14.4.5	银和金	542	§ 15-4	从矿石中提取希土	577
14.4.6	金属有机化合物	544	§ 15-5	铜系化合物	578
§ 14-5	过渡元素与 d 电子	546	15.5.1	钪的化合物	579
14.5.1	d 电子能量的变化	546	15.5.2	铈的化合物	579
14.5.2	d 电子总数	547	§ 15-6	核的稳定性	581
14.5.3	d 电子结构	548	15.6.1	核壳层模型	581
14.5.4	单 d 电子数与氧化态	550	15.6.2	“稳定岛”假设	582
14.5.5	$d-d$ 跃迁	550	15.6.3	核结合能	584
14.5.6	金属多重键	551	15.6.4	核能的类型	585
14.5.7	d 轨道的稳定性	553	§ 15-7	新元素的发现	586
§ 14-6	人体内的过渡元素	554	15.7.1	人工合成元素	587
习题		557	15.7.2	寻找超重元素	589
第十五章	镧系和铜系	559	习题		591
§ 15-1	概说	559	附录		593
15.1.1	元素的矿物资源	560	附录 I	标准原子量表(1987年)	
15.1.2	金属的性质和冶炼	560			593
15.1.3	应用的现状及前景	563	附录 II	常见物质在298K的 ΔH_f° 、 ΔG_f° 和 S°	594
§ 15-2	镧系化合物	563	附录 III	标准电极电势(298K)	607
15.2.1	氧化物	563	附录 IV	弱酸、弱碱的电离平衡常数 K_i (室温)	611
15.2.2	氢氧化物	564	附录 V	常见难溶电解质的溶度 积 K_{sp} (室温)	612
15.2.3	卤化物	565	附录 VI	常见配离子的稳定常 数 $K_{稳}$	612
15.2.4	含氧酸盐	566	索引		613
15.2.5	配合物	568			
§ 15-3	镧系性质变化规律	570			
15.3.1	外围电子的结构特征	570			
15.3.2	峰谷变化与原子半径	571			
15.3.3	单向变化与离子半径	573			
15.3.4	周期变化与离子的颜色	574			

第一章 原子与物质(专题一)

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。由于化学研究的对象是物质,而物质的性质与结构又与组成物质的原子有密切联系,所以本专题的讨论就由原子的概念开始,紧接着讨论物质的状态和变化,最后以元素的概述结束。

本专题的学习要求是:

1. 对原子的概念及组成有比较明确的认识;
2. 对物质的状态和变化有较为深刻的理解;
3. 对元素的产生与分布有些概括性的了解。

本专题所涉及的知识,多属化学中的基本概念和基础知识,是在中学化学的基础上拓宽和加深,必须用心领会,不可掉以轻心。

本章内容既是一个专题,又兼具导言的性质,重点在于培养科学的思维方法,重视化学概念的建立,为后续各章的学习奠定基础。

§ 1-1 原子的概念

自然界是一个物质世界,而化学所研究的对象正好是物质,那么物质究竟具有何种特征?有必要从认识组成物质的原子说起。

1.1.1 原子和分子





















在化学理论中,最重要的理论应该是化学原子论,它是由英国化学家道尔顿(Dalton J.) 1803年提出的。道尔顿说:“所有的物体,不管是液体或固体,都是由无数不可再分的微粒所组成,此种微粒就可称为原子(atom)”。他认为不同的物质是由不同的原子所组成,而原子又有简单原子和复杂原子的区别,每种原子都有它的原子量。道尔顿规定氢的原子量为1,并以此作为基准去计算其它原子的原子量。下页列出的就是道尔顿讲课用的一张图表(见下页)。

从这张图表中可以看出,符号相近的一些原子,如镁和钙、钠和钾、铯和钡等,大多性质相似。

化学原子论以科学实验为基础,认为每种原子都以它的原子量为其根本特征。尽管从近代化学观点来看,此种理论还存在有严重缺陷,但在当时他把人们所了解的各种化学变化的大量感性材料进行一番综合整理,并主张用原子的化合与分解来说明各种化学现象和已知化学定律之间的内在联系,无疑地他抓住了化学中最关键和最本质的核心。因此,恩格斯对道尔顿的工作给予高度的评价,他认为道尔顿的成就是“能给整个科学创造一个中心,并给研究工作打下巩固基础的发现”,并指出“化学中的新时代是随着原子论开始的”。

随着科学的飞跃发展,目前已经可用高分辨率的电子显微镜直接使原子成像(见图 1-1)。

ELEMENTS

	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

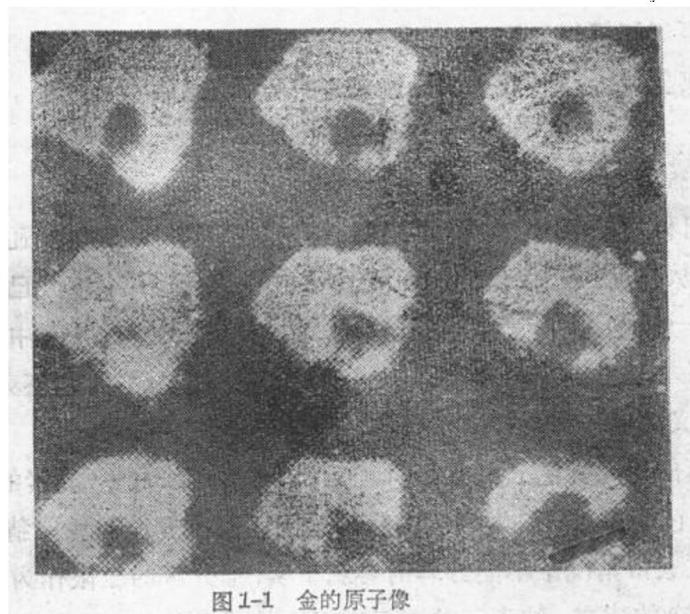


图 1-1 金的原子像

至此,关于原子是否存在的争论就成为历史话题。

有些物质是由分子(molecular)构成的。如氧气是由为数众多的氧分子组成的,而氧分子又是由两个氧原子所构成;水也是由为数众多的水分子所组成,而水分子是由两个氢原子和一个氧原子构成的,如下图所示:



在这些由分子组成的物质中,分子是保持物质化学性质的最小微粒,如果分子一旦被破坏,该物质的化学性质就难保持了。

还有一类物质如氯化钠,根据 X 射线衍射分析,它是由 Cl⁻离子和 Na⁺离子组成的晶体。这些简单离子(ion)实际上就是带电荷的原子,在 NaCl 晶体中离子的排列如图 1-2 所示。

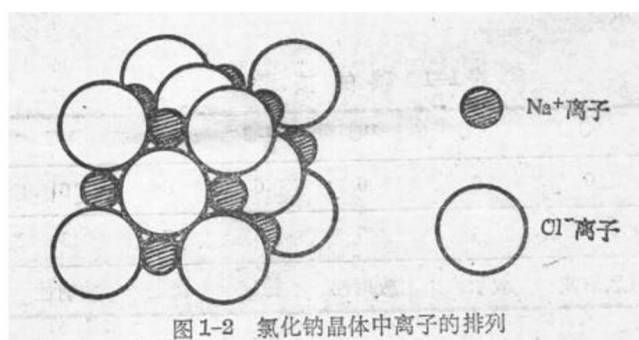


图 1-2 氯化钠晶体中离子的排列

在晶体中,氯离子与钠离子交错排列,单个的氯化钠分子(NaCl)并不存在。

问题1 有人说所有物质的组成均遵循一种模式,即由原子组成分子并由分子组成物质,正确否?

在一定条件下原子可以化合成分子,分子也可以分解为原子,或进行重新组合。高温下气

态水可分解产生氢气和氧气,在这一过程中,首先水分子受到破坏分解为氢原子和氧原子,然后又重新组合生成氢分子和氧分子。从此实例中可以看出,原子是化学变化中的最小微粒。

1.1.2 核素和元素

化学成为一门科学,一般是从18世纪后期算起,典型事件就是拉瓦锡(Lavoisier, A. L.)提出了元素概念,从此进入近代化学(modern chemistry)时期,迄今已经有200多年历史了。1787年,拉瓦锡在一篇题为“论改革和完善化学革命的必要性”的论文中,首次给元素规定了一个清晰明确的定义:“元素是任何方法都不能分解的物质”。同时,他还列出了历史上第一张包括33种符合其定义的元素表。

显然拉瓦锡给出的元素定义具有简明而又科学的含意。首先,元素的性质和数目只有通过实验来确定,因而它是建立在科学实验的基础上而不再是笼统的凭空猜想;其次,他通过实验抓住了一般元素在通常情况下不能分解的客观事实,把分解的极限作为判别元素的客观标准。从此,近代元素概念的建立,结束了关于元素概念的混乱状态,完成了人类元素认识史上一次质的飞跃。

当然,拉瓦锡所说的元素就是单质,与目前所理解的元素概念已经十分接近。他认为水不是一种元素,因为水还可以分解产生氢气和氧气;而氢和氧都是元素,因为用普通方法已经难使它们变成更简单的物质了。

通过科学实验,认识原子组成的帷幕被拉开。人们了解到:原子是由原子核和电子组成,而原子核又是由质子和中子组成。由于原子都是电中性的,故任何原子的质子数和电子数必然相等。对于质子数和中子数完全一样的一类原子,人们就称它们为同种原子;而所含质子数或中子数不同的原子,人们就称它们为异种原子。

凡具有一定数目质子和一定数目中子的一种原子称为核素(nuclide)。目前已知有2600多种核素,也可以说已知原子有2600多种。例如原子核里有6个质子和6个中子的碳原子,它的质量数是12,就叫碳-12核素,或写为 ^{12}C 核素。

根据近代化学的观点,把质子数相同的一类核素叫元素(element)。仍以碳元素为例,它有8种核素,如表1-1所示。

表1-1 碳的核素

核素	^9C	^{10}C	^{11}C	^{12}C	^{13}C	^{14}C	^{15}C	^{16}C
质子数	6	6	6	6	6	6	6	6
中子数	3	4	5	6	7	8	9	10
分类	放射性	放射性	放射性	稳定	稳定	放射性	放射性	放射性

中所列8种核素,原子核内质子数完全相同,故属于一种元素。在周期表里,一种元素占据一个位置,所以一种元素的不同核素,可互称为同位素(isotope)。

按有无放射性,核素可以分为两类。一类称放射性核素,它们具放射性;一类称稳定核素,它们不具放射性。在碳元素的8种核素中,有6种属于放射性核素,而属于稳定核素的只有