

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

无机化学

第三版

天津大学无机化学教研室 编
杨宏孝 凌 芝 颜秀茹 修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材,普通高等学校“九五”国家教委重点教材。本书第二版于 1995 年获国家教委优秀教材评选二等奖。本书在保持第二版教材体系和风格基础上,更新教材内容,反映学科发展和技术进步新成就。全书共十五章,前面八章主要介绍化学的基本理论,后面六章介绍元素化学,还有一章介绍无机化学与生态环境。书后附有大量思考题和习题、与本书配套使用的《无机化学习题解析》将有助于学生加深对本书习题和思考题的理解,提高解题能力。

本书可供高等学校化工、冶金、轻工、纺织等有关专业作为教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/杨宏孝主编;天津大学无机化学教研室编.

—3 版.—北京:高等教育出版社,2002.7

本科生用

ISBN 7-04-010649-3

I. 无… II. ① 杨… ② 天… III. 无机化学—高等学校—教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 098548 号

责任编辑	朱 仁	封面设计	张 楠	责任绘图	郝 林
版式设计	周顺银	责任校对	王效珍	责任印制	陈伟光

无机化学 第三版

天津大学无机化学教研室 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 34
字 数 630 000
插 页 3

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

版 次 1984 年 8 月第 1 版
2002 年 7 月第 3 版
印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷
定 价 39.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第三版前言

本教材的第二版自 1992 年出版以来,在高校无机化学教学中得到广泛使用,并取得过良好的教学效果。随着现代科学技术的高速发展和我国社会经济体制的急剧变化、国际高等教育模式世纪性的变迁,在新形势下有必要对本书第二版进行修改,以适应 21 世纪无机化学教学的需要。

本次修订无机化学教材的主导思想是“跟上时代,适应国情;联系实际,突出应用;继承特色,适度创新;精心策划,利于教学”,主要体现以下几方面。

1. 更新内容,跟上时代

在确保无机化学基础课教材性质的前提下,努力跟踪现代科技发展和反映现代无机化学前沿;注意更新理论、概念、内容及方法;采用我国国家标准 GB 3102.8—93 所规定的量、单位及其符号;选用较新的数据。

2. 联系实际,突出应用,适应国情

紧密联系我国化工生产实际;恰当反映在能源、材料、信息、环境及生命等方面社会关注的热点;让学生了解我国元素的自然资源、无机化学发展的概况以及我国著名无机化学家的工作成果。选材时注意控制理论深度、着重突出应用。

3. 继承特色,适度创新

继承前版教材系统性好、逻辑性强、利于教学的特点。在教材体系、内容及形式上有所创新,例如引入了无机非水溶液中的无机反应、固相反应;化学振荡反应;光化学反应、超声化学反应、等离子体反应、摩擦反应;晶体的缺陷;非整比化合物;无机化学与生态环境等内容,以适度突破“水溶液体系——平衡态——热化学反应——理想结构——整比化合物——元素周期系”的无机化学教材传统体系。

4. 精心策划,利于教学

在教学实践的基础上,吸取兄弟院校无机化学老师们的教学经验,把教材内容划分为“必读”(基本内容)、“选读”(供不同专业、不同课时者选用)和“化学博览”(拓宽知识面)三个层次。为了弥补元素化学部分内容的不足,在附录处编进了常用氧化剂、还原剂及其反应产物,常见阴、阳离子的主要鉴定方法的内容。

另外,编写了与本书配套的教学参考书——《无机化学习题解析》。

本书内容按化学反应原理、物质结构、元素化学、无机化学与生态环境四部分展开,共分15章。由杨宏孝教授担任主编,各章执笔人分别是杨宏孝教授(前言,第1、2、3、4、5、6、7章),凌芝教授(第9、10、11、12章),颜秀茹教授(第8、13、14、15章)。

使用本教材请注意以下几点:

(1) 本书可作为工科高校学校化工、材料、冶金、轻工、纺织、环境、地质等专业以及理科应用化学专业无机化学基础课程教材使用。

(2) 本书中加有“*”号者为选读内容或选作思考题、习题。

(3) 本书采用数据主要取自J.A.Dean“Lange’s Handbook of Chemistry”15th.ed (1999),并以“CRC Handbook of Chemistry and Physics”78th.ed (1997~1998)等手册的数据予以补充。

本书承蒙华东石油大学董松琦教授详细审阅并提出许多宝贵的修改意见,在此表示衷心感谢。在编写过程中还得到南京大学忻新泉教授、北京大学周公度教授、中国科学技术大学赵化侨教授、高等教育出版社朱仁编审的帮助和指点,以及引用了有些专家、学者如清华大学宋心琦教授的论文内容、中国地质博物馆郭克毅研究员的矿物图片等,在此一并表示诚挚的谢意。

本书作为国家教育部“九五”规划的重点教材,今天得以面世,这与在立项研究中曾得到教育部及天津大学教务处的指导和经费资助是分不开的。本教材自第一版起,经历过两次修订,教研室内的马福华、孙玲、沈君朴等老师对教材建设作出过重要贡献,在此由衷表示敬意。

为了不断提高教材质量及水平,书中纰漏之处,敬希读者不吝赐教。

杨宏孝 凌芝 颜秀茹

2000年冬于津大园

第二版前言

本书第一版自1984年出版以来,在工科高等学校无机化学教学中得到了广泛使用。无机化学学科的发展、课程教学基本要求和法定计量单位制的贯彻实施,中学化学教学大纲的修订都对无机化学教材建设产生一定影响;教学实践经验亟待反映到无机化学教材中去,为此我们对本书第一版作了修订。

这次修订,在继续保持第一版教材选材适当、系统性好、文字通俗易懂等特点的基础上,侧重注意到以下几点:

- (1) 体现无机化学课程教学的基本要求;
- (2) 与中学化学教学大纲(1990年修订本)内容衔接;
- (3) 加强理论联系实际,渗透应用意识;
- (4) 适当更新内容;
- (5) 尽可能渗透辩证唯物主义和科学方法论;
- (6) 发挥习题在复习、巩固所学知识和开发学生智力方面的多种功能。

本书与第一版相比较,明显的变化是:(1) 化学原理部分以无机化学反应为主线,结构部分加强结构与物性之间的联系;(2) 把原来第三章(单相电离平衡)和第四章(多相电离平衡),第十三章(碳族元素)和第十四章(硼族元素)分别并成一章讨论;(3) 适当精简和更新了内容,如删去电势-pH图、软硬酸碱理论、酸碱电子理论,增加了多重平衡规则、离子水合焓、实际晶体、非化学计量化合物、有机金属化合物等内容;(4) 元素部分加强了与环境、生产、生活的联系;(5) 充实、提高了习题内容,并且把复习、思考题从原习题中分出来,以利于教学,其中加有*号者表示该题难度较大或属非基本要求。

全书分上、下两册,上册包括第1~7章,下册包括第8~18章。书中加有*号或用小号字排印的均属非基本内容,供因材施教之用。参加修订版编写工作的有凌芝(第1,4,13章和第8章的1~3节)、沈君朴(第2,3章)、杨宏孝(第5,6,7章)、马福华(第9,10,11,12,14章和第8章第4节)、孙玲(第15,16,17,18章),颜秀茹、杨桂琴参加了习题的选编和验算工作,全书由杨宏孝修改、统稿,由马福华、杨宏孝定稿。

修订后的初稿曾在 1989 年广州召开的工科无机化学课程教学指导小组扩大会议上进行过初审,大连理工大学、华东化工学院为主审单位。根据审查意见修改后再经大连理工大学袁万钟、隋亮教授进行复审。初、复审中提出的宝贵意见对我们的修订工作很有帮助,在此表示由衷的感谢。本书修订过程中得到校内外、教研室内外许多同志的关心、支持和帮助,借此机会一并表示感谢。

限于我们的水平,书中纰漏之处,敬希读者不吝赐教。

编者

1991 年春于津大园

第一版前言

本书是根据1980年8月教育部审定的高等工业学校无机化学教学大纲(草案)的基本要求编写的。编写过程中参考了1982年5月高等学校工科化学教材编审委员会关于无机化学教学大纲的补充说明。本书可供高等工业学校化工类各专业用作无机化学课程的教材。

本书初稿于1981年5月完成后,经本校近两年的教学实践,于1983年3月在工科无机化学教材评选会上评审通过。会议认为本书基本符合无机化学教学大纲的要求,并对本书提出了进一步修改的意见。

编写本书时,根据我们教学实践中的体验,结合当前工科无机化学教学的实际,侧重考虑了以下几点:

(1) 在内容的选材方面,力求符合工科无机化学教学大纲的要求。注意精选内容,尽量删去与中学化学重复的部分,又要保持课程本身的系统性。

(2) 注意教材内容起点适当,与现行的全日制十年制学校高中化学教材衔接。尽量使内容选材的深广度和分量适当,以便在规定的教学时数内完成。

(3) 注意理论联系实际。加强基本理论在元素化学部分的应用;在元素化学部分适当联系生产和生活实际。

(4) 力求便于自学。在篇幅允许的范围内,叙述力求循序渐进、深入浅出、通俗易懂;计算有例题;有些章节后附有本章节的内容小结,以利于学生系统掌握和巩固所学的知识。

(5) 根据教育部1978年关于教材采用国际单位制的通知精神,本书基本采用国际单位制。但是鉴于目前教学的实际情况,对于个别计量单位如大气压(atm)等仍暂时沿用。

(6) 本课程的总学时数(包括实验)为140学时。本书中打*号部分,不属于教学基本要求,可根据教学需要灵活选用。

参加本书编写工作的有沈君朴(1~5章),杨宏孝(6~8章)、马福华(9~16章)、孙玲(17~20章)、全书由杨宏孝统稿并由马福华复核。在本书编写过程中,得到教研室许多教师的大力协助和支持。因此本书实际上是我们教研室教

师共同努力的成果。

本书修改过程中,得到了工科无机化学编审小组的具体指导;南京化工学院张瑞钰、合肥工业大学孔荣贵、华东纺织工学院谢洛琳、浙江工学院刘国毅、北京化工学院李秀琳和成都科技大学沈敦瑜对本书提出了许多宝贵的修改意见;特别是工科无机化学编委曹庭礼,受工科无机化学编审小组的委托担任本书修改后的复审,付出了辛勤的劳动。在此,对以上曾热情帮助过我们的各位老师一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中存在缺点和错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

天津大学化工系普通化学教研室

1983年6月

目 录

第1章 化学反应中的质量关系和能量关系	1
1.1 化学中的计量	1
1.1.1 相对原子质量和相对分子质量	1
1.1.2 物质的量及其单位	2
1.1.3 摩尔质量和摩尔体积	3
1.1.4 物质的量浓度	3
1.1.5 气体的计量	4
1.1.6 化学计量化合物和非计量化合物	6
1.2 化学反应中的质量关系	7
1.2.1 应用化学反应方程式的计算	7
1.2.2 化学计量数与反应进度	9
1.3 化学反应中的能量关系	10
1.3.1 基本概念和术语	11
1.3.2 反应热和反应焐变	13
1.3.3 应用标准摩尔生成焐计算标准摩尔反应焐变	15
[化学博览] 我国无机化学发展概况	18
本章要点	20
思考题	22
习题	24
第2章 化学反应的方向、速率和限度	26
2.1 化学反应的方向和吉布斯自由能变	26
2.1.1 化学反应的自发过程	26
2.1.2 影响化学反应方向的因素	27
2.1.3 热化学反应方向的判断	30
2.1.4 使用 $\Delta_r G_m$ 判据的条件	33
2.2 化学反应速率	33
2.2.1 反应速率的定义	34
2.2.2 化学反应的活化能	35
2.2.3 影响化学反应速率的因素	37

2.3 化学反应的限度	42
2.3.1 可逆反应与化学平衡	42
2.3.2 平衡常数	43
2.3.3 化学平衡的计算	47
2.4 化学平衡的移动	49
2.4.1 浓度对化学平衡的影响	49
2.4.2 压力对化学平衡的影响	51
2.4.3 温度对化学平衡的影响	53
2.4.4 催化剂和化学平衡	54
[化学博览] 极端条件对化学反应的影响	55
本章要点	56
思考题	57
习题	60
第3章 酸碱反应和沉淀反应	63
3.1 水的解离反应和溶液的酸碱性	63
3.1.1 酸碱的电离理论	63
3.1.2 水的解离反应和溶液的酸碱性	63
3.2 弱电解质的解离反应	65
3.2.1 解离平衡和解离常数	65
3.2.2 解离度和稀释定律	66
3.2.3 弱酸或弱碱溶液中离子浓度的计算	67
3.2.4 多元弱酸的分步解离	68
3.2.5 解离平衡的移动 同离子效应	70
3.2.6 缓冲溶液	71
3.3 盐类的水解反应	72
3.3.1 水解反应和水解常数	72
3.3.2 分步水解	74
3.3.3 盐溶液 pH 的近似计算	75
3.3.4 影响盐类水解度的因素	75
3.3.5 盐类水解的抑制和利用	76
3.4 沉淀反应	76
3.4.1 难溶电解质的溶度积和溶解度	77
3.4.2 沉淀反应	79
3.4.3 沉淀的溶解和转化	84
3.4.4 沉淀反应的应用	86
[化学博览] 近代酸碱理论	88
本章要点	89
思考题	91

习题	92
第4章 氧化还原反应	95
4.1 氧化还原方程式的配平	95
4.1.1 氧化数法	95
4.1.2 离子-电子法	97
* 4.1.3 无机物与有机物之间发生的氧化还原反应方程式的配平	98
4.2 电极电势	101
4.2.1 原电池	101
4.2.2 电极电势的产生	102
4.2.3 电极电势的测定	103
4.2.4 影响电极电势的因素	104
4.2.5 电极电势的应用	107
4.3 氧化还原反应的方向和限度	109
4.3.1 氧化还原反应的方向	109
4.3.2 氧化还原反应的限度	111
4.4 电势图及其应用	112
4.4.1 元素标准电极电势图及其应用	112
* 4.4.2 $\Delta_f G_m^\ominus - N$ 图	115
* 4.5 化学电源	116
4.5.1 锌锰干电池	116
4.5.2 蓄电池	117
4.5.3 微型电池	118
4.5.4 燃料电池	118
[化学博览] 无机非水溶液中的无机化学反应	119
本章要点	121
思考题	122
习题	124
第5章 原子结构与元素周期性	127
5.1 原子和元素	127
5.1.1 原子的组成和元素	127
* 5.1.2 反原子和反物质	128
5.1.3 原子轨道能级	128
5.2 原子结构的近代概念	130
5.2.1 电子的波粒二象性	130
5.2.2 概率	130
5.2.3 原子轨道	131
5.2.4 电子云	132
5.2.5 量子数	134

5.3 原子中电子的分布	135
5.3.1 基态原子中电子分布原理	135
5.3.2 多电子原子轨道的能级	135
5.3.3 基态原子中电子的分布	137
5.3.4 简单基态阳离子的电子分布	141
5.3.5 元素周期系与核外电子分布的关系	141
5.3.6 元素周期表	142
5.4 原子性质的周期性	143
5.4.1 原子半径	143
5.4.2 电离能和电子亲合能	144
5.4.3 电负性(χ)	146
5.4.4 元素的氧化数	147
5.4.5 元素的金属性和非金属性	148
[化学博览] 原子的观察和操纵	148
本章要点	148
思考题	150
习题	150
第6章 分子的结构与性质	153
6.1 键参数	154
6.1.1 键能	154
6.1.2 键长	154
6.1.3 键角	155
6.2 价键理论	156
6.2.1 共价键	156
6.2.2 离子键	161
6.3 分子的几何构型	162
6.3.1 价键理论的局限性	162
6.3.2 杂化轨道理论	163
6.3.3 价层电子对互斥理论	168
6.4 分子轨道理论	174
6.4.1 分子轨道的基本概念	175
6.4.2 分子轨道的形成	175
6.4.3 分子轨道的能级	178
6.4.4 分子轨道理论的应用	179
6.5 分子间力和氢键	182
6.5.1 分子的极性和变形性	183
6.5.2 分子间力	186
6.5.3 氢键	188

*6.5.4 拓扑键和超分子·····	191
[化学博览] 分子组成、结构的测定和分子工程学·····	192
本章要点·····	192
思考题·····	193
习题·····	195
第7章 固体的结构与性质 ·····	197
7.1 晶体和非晶体·····	197
7.1.1 晶体的特征·····	197
7.1.2 晶体的内部结构·····	198
7.1.3 单晶体和多晶体·····	199
7.1.4 非晶体物质·····	200
7.1.5 液晶·····	200
7.2 离子晶体及其性质·····	201
7.2.1 离子晶体的特征和性质·····	201
7.2.2 离子晶体中最简单的结构类型·····	201
7.2.3 离子晶体的稳定性·····	202
7.3 原子晶体和分子晶体·····	203
7.3.1 原子晶体·····	203
7.3.2 分子晶体·····	204
7.4 金属晶体·····	205
7.4.1 金属晶体的内部结构·····	205
7.4.2 金属键·····	205
7.4.3 金属键的能带理论·····	206
7.5 混合型晶体和晶体的缺陷·····	208
7.5.1 混合型晶体·····	208
7.5.2 实际晶体的缺陷及其影响·····	209
7.5.3 实际晶体的键型变异·····	210
7.6 离子极化对物质性质的影响·····	211
7.6.1 离子的电子构型·····	211
7.6.2 离子极化的概念·····	211
7.6.3 离子极化对物质结构和性质的影响·····	214
*7.7 固体的物性·····	216
7.7.1 解理性·····	216
7.7.2 硬度·····	216
7.7.3 非线性光学效应·····	217
7.7.4 超导性·····	217
7.7.5 纳米物质的特异性·····	218
[化学博览] 固相反应·····	219

本章要点	221
思考题	221
习题	222
第8章 配位化合物	224
8.1 配合物的基本概念	224
8.1.1 配合物的组成	224
8.1.2 配合物的化学式及命名	227
8.2 配合物的化学键理论	229
8.2.1 价键理论	229
*8.2.2 晶体场理论	232
8.3 配合物在水溶液中的稳定性	239
8.3.1 配位平衡及其平衡常数	240
8.3.2 配离子稳定常数的应用	241
8.4 配合物的类型和制备方法	245
8.4.1 配合物的类型	245
8.4.2 配合物的制备	249
8.5 配位化学的应用和发展前景	251
[化学博览] 配位场理论简介	254
本章要点	255
思考题	255
习题	257
第9章 元素概论	260
9.1 元素的发现、分类和存在形态	260
9.1.1 元素的发现	260
9.1.2 元素的分类	261
9.1.3 元素在自然界中的存在形态	261
9.2 元素的自然资源	262
9.3 单质的晶体结构和物理性质	265
9.4 单质的制取方法	267
*9.5 近代无机合成	270
9.5.1 高温合成	270
9.5.2 低温合成	271
9.5.3 水热合成	271
9.5.4 高压合成	272
9.5.5 化学气相沉积	272
9.5.6 等离子体合成	272
9.6 氢	273
9.6.1 氢原子的性质及其成键特征	273

9.6.2 氢气的性质和用途	274
9.6.3 氢气的制备、纯化、储存和消除	275
9.6.4 氢化物	278
9.7 稀有气体	280
9.7.1 稀有气体的发现	280
9.7.2 稀有气体的存在、结构、性质和用途	281
9.7.3 稀有气体化合物	282
[化学博览] 能源与化学	283
本章要点	285
思考题	286
习题	286
第10章 碱金属和碱土金属元素	287
10.1 s 区元素概述	287
10.2 碱金属和碱土金属的性质	287
10.3 氧化物	291
10.3.1 正常氧化物	291
10.3.2 过氧化物和超氧化物	292
10.3.3 臭氧化物和*低氧化物	293
10.4 氢氧化物	294
10.4.1 碱金属和碱土金属氢氧化物的碱性	294
10.4.2 碱金属和碱土金属氢氧化物的溶解性	296
10.5 盐类	296
10.5.1 盐类的性质	296
10.5.2 某些盐类的生产和应用	298
*10.6 配合物	299
[化学博览] 制碱和盐湖资源的开发	300
本章要点	302
思考题	302
习题	303
第11章 卤素和氧族元素	305
11.1 p 区元素概述	305
11.2 卤族元素	306
11.2.1 卤族元素通性	306
11.2.2 卤素单质	307
11.2.3 卤化氢和氢卤酸	312
11.2.4 卤化物	315
11.2.5 氯的含氧酸及其盐	318
11.2.6 氟、氯、溴及其盐	322

11.3 氧族元素	323
11.3.1 氧族元素概述	323
11.3.2 氧气和臭氧	324
11.3.3 水	326
11.3.4 过氧化氢	328
11.3.5 硫化氢、硫化物和多硫化物	330
11.3.6 硫的氧化物、含氧酸及其盐	334
〔化学博览〕 化学振荡反应	343
本章要点	344
思考题	345
习题	346
第12章 氮族、碳族和硼族元素	349
12.1 氮族元素	349
12.1.1 氮族元素概述	349
12.1.2 氮气	350
12.1.3 氨及铵盐	351
12.1.4 氮的氧化物、含氧酸及其盐	354
* 12.1.5 重要的氮化物	359
12.1.6 磷的含氧酸及其盐	360
12.1.7 砷、锑、铋及其重要化合物	363
12.2 碳族元素	367
12.2.1 碳族元素概述	367
12.2.2 碳及其重要化合物	368
12.2.3 碳化硼和碳化硅	372
12.2.4 硅及其重要化合物	372
12.2.5 锡、铅的重要化合物	377
12.3 硼族元素	380
12.3.1 硼族元素概述	380
12.3.2 硼的氢化物	381
12.3.3 硼酸及其盐	383
12.3.4 氧化铝和氢氧化铝	384
12.3.5 铝盐	385
12.4 对角关系	387
〔化学博览〕 材料与化学	388
本章要点	391
思考题	392
习题	392
第13章 过渡元素	396

13.1 过渡元素概述	396
13.1.1 过渡元素原子的特征	396
13.1.2 单质的物理性质	397
13.1.3 金属活泼性	398
13.1.4 氧化数	398
13.1.5 非整比化合物	400
13.1.6 化合物的颜色	401
13.1.7 配位催化	402
13.1.8 磁性	402
* 13.1.9 金属原子簇化合物	402
13.2 钛族、钒族元素	403
13.2.1 钛族、钒族元素概述	403
13.2.2 钛的重要化合物	404
* 13.2.3 钒、铌、钽的重要化合物	407
13.3 铬族元素	409
13.3.1 铬族元素概述	409
13.3.2 铬的重要化合物	410
* 13.3.3 重要工业铬产品的制备	414
* 13.3.4 钼和钨的重要化合物	414
13.4 锰族元素	418
13.4.1 锰族元素概述	418
13.4.2 锰的重要化合物	418
13.5 铁系和铂系元素	421
13.5.1 铁系和铂系元素概述	421
13.5.2 铁、钴、镍的化合物	423
13.6 铜族元素	428
13.6.1 铜族元素概述	428
13.6.2 铜的重要化合物	430
13.6.3 银的重要化合物	434
* 13.6.4 铜的冶炼、金的提取、银的回收	435
13.7 锌族元素	438
13.7.1 锌族元素概述	438
13.7.2 锌的重要化合物	440
13.7.3 汞的重要化合物	442
* 13.8 过渡金属有机化合物与催化	446
[化学博览] 信息与化学	447
本章要点	448
思考题	450