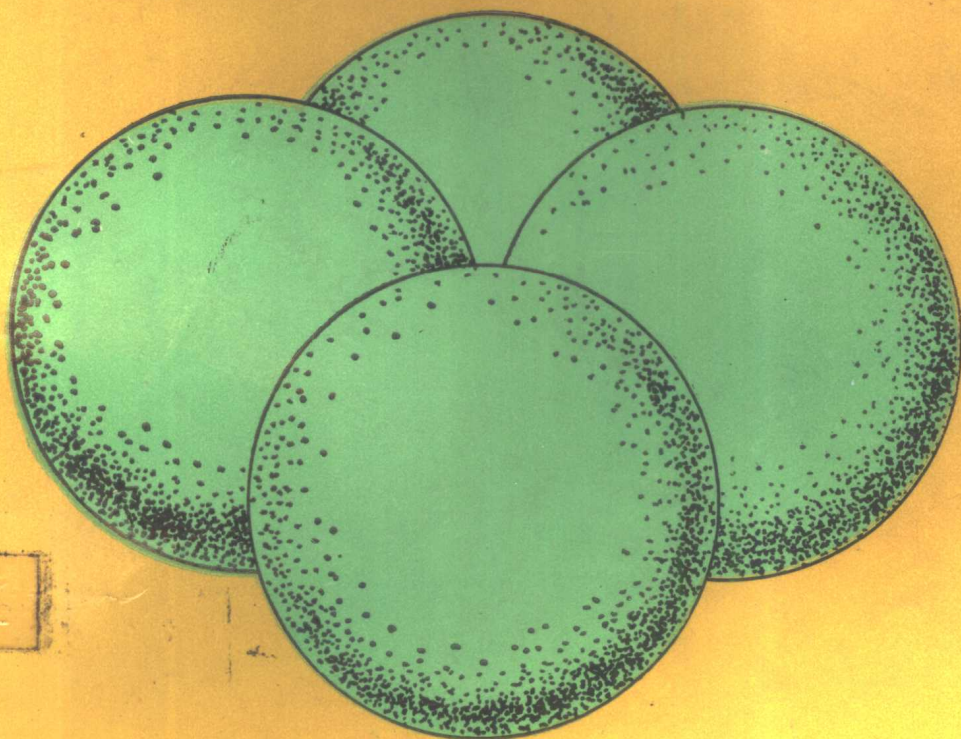


高等学校教材

# 无机化学

(第三版)

华南理工大学无机化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校教材

# 无机化学

(第三版)

华南理工大学无机化学教研室 编

高等教育出版社

(京)112号

### 内 容 提 要

本书为工科高等学校教材,是在1983年出版的《无机化学》(第二版)基础上修订而成。

本书将第2版的上下两册合为一册出版。在内容体系方面保持了第2版的理论与元素内容相互穿插、难点内容分散编排的特点,增加了反应进度的概念,适当反映了生物无机、金属有机、环境化学、非整比化合物、晶体缺陷及近代能源的内容。

本书可作为高等学校化工、冶金等专业无机化学教材。

高等学校教材

## 无 机 化 学

(第三版)

华南理工大学无机化学教研室 编

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 28.5 插页 1 字数 710 000

1979年10月第1版 1985年9月第2版

1994年6月第3版 1994年6月第1次印刷

印数 0001—3 325

ISBN 7-04-004610-5/O·1311

定价 11.60 元

## 第三版 前 言

本书(第二版)1983年出版以来,迄今已有十年了。在这期间,由于各门化学和其相关学科的相互渗透,促进了无机化学新兴领域的发展;国家法定计量单位制的贯彻实施;1990年中学化学教学大纲的修订;课程教学基本要求的贯彻和教学实践经验的累积,促成了本书的修订。本书(第三版)修订的指导原则是:在保持第二版理论与元素部分相互穿插、难点分散的体系基础上,适当更新内容,注意与中学化学教学大纲内容的衔接。

修订后改动较大的有:(1)对章次内容进行了适当的调整。例如,取消了氢和无机化合物主要类型的概述两章,这样可以避免内容上的重复;把分子结构的内容拆开成离子键和离子晶体,共价键和共价化合物两章。(2)难点更加分散。在理论部分的章中,基本上体现了课程基本要求的深度,而加深、拓宽的内容大都分散在元素部分的章中。(3)适当更新了内容。例如,增加了反应进度,用酸碱质子理论代替电离理论,生物无机、金属有机、环境化学、非整比化合物、晶体缺陷、新材料、近代能源、近代分离化学等。(4)精简了一些内容,删去了大部分与中学化学重复的内容(包括理论和元素部分)。(5)全书贯彻了国家法定计量单位制和规定的符号。

第三版初稿完成后,由华东化工学院和浙江大学初审,并于1990年10月在桂林课程教学指导小组扩大会议上审稿,华东化工学院、浙江大学、清华大学、北京理工大学、北京科技大学、天津大学、大连理工大学、中国石油大学、中国纺织大学、成都科技大学、郑州轻工业学院、贵州工学院、桂林电子学院、国防科技大学、西安武警技术学院的代表提出了很多宝贵意见。编者在此表示衷心的感谢。编者根据审稿的意见进行了修改。修改稿由华东化工学院和浙江大学复审,并在本校试用了一年。最后,编者根据复审的意见和试用的情况,仔细修改和定稿。

参加本书(第三版)工作的有古国榜(第一、九、十、十一、十二、十四、十六章)、龙惕吾(第二、三、五、八、十五章)、曾芳容(第四、十七章)、黄定荣(第六、七、十三章)、张振民(索引)、徐立宏和张红安(绘图)。全书由龙惕吾、古国榜主编,负责全稿的修改、统稿和定稿。

彭子莹、陈金兰、邹红雷、程飞、邹智毅、郑雄卿等教研室同仁,对本书修订也提出了许多宝贵意见,在此也表示感谢。

限于编者水平,本书的错误和缺点仍在所难免,敬希读者批评指正。

编者

1993年5月于广州华南理工大学

# 目 录

<p><b>第一章 物质的聚集状态 热化学基础</b>..... 1</p> <p>    § 1-1 引言 ..... 1</p> <p>    § 1-2 气体 ..... 1</p> <p>        (一) 气体方程式 ..... 1</p> <p>        (二) 分压定律 ..... 2</p> <p>    § 1-3 液体和溶液 ..... 4</p> <p>        (一) 液体的蒸气压 ..... 4</p> <p>        (二) 溶液的蒸气压 ..... 5</p> <p>    § 1-4 固体 ..... 6</p> <p>    § 1-5 一些概念和术语 ..... 7</p> <p>        (一) 系统、环境和相 ..... 7</p> <p>        (二) 系统的状态函数 ..... 8</p> <p>        (三) 内能 ..... 8</p> <p>        (四) 热和功——非状态函数 ..... 9</p> <p>        (五) 焓 ..... 9</p> <p>    § 1-6 化学反应的焓变 ..... 10</p> <p>        (一) 反应进度 ..... 10</p> <p>        (二) 化学反应热 ..... 13</p> <p>        (三) 化学反应焓变 ..... 13</p> <p>        (四) 化合物的标准摩尔生成焓 ..... 14</p> <p>        (五) 标准摩尔反应焓变的计算 ..... 14</p> <p>        (六) 盖斯定律及其应用 ..... 15</p> <p>    习题 ..... 16</p> <p><b>第二章 原子结构和元素周期律</b>..... 18</p> <p>    § 2-1 微观粒子的特征 ..... 18</p> <p>        (一) 原子结构的玻尔模型 ..... 18</p> <p>        (二) 波粒二象性 ..... 20</p> <p>    § 2-2 原子轨道和电子云 ..... 22</p> <p>        (一) 薛定谔方程和三个量子数 ..... 22</p> <p>        (二) 波函数和原子轨道 ..... 23</p> <p>        (三) 氢原子波函数的图像 ..... 24</p> <p>        (四) 电子云的图像 ..... 26</p> <p>    § 2-3 四个量子数 ..... 28</p> <p>    § 2-4 多电子原子的结构 ..... 29</p> <p>        (一) 多电子原子的能级 ..... 29</p> <p>        (二) 核外电子排布的规则 ..... 31</p> <p>        (三) 各周期元素基态原子的电子层结构 ..... 31</p> <p>        (四) 原子的电子层结构和元素周期系 ..... 36</p> <p>    § 2-5 原子结构与元素性质的关系 ..... 37</p>	<p>        (一) 原子参数 ..... 37</p> <p>        (二) 元素的金属性和非金属性 ..... 46</p> <p>        (三) 元素的化合价 ..... 47</p> <p>    习题 ..... 48</p> <p><b>第三章 离子键和离子晶体</b>..... 50</p> <p>    § 3-1 离子键 ..... 50</p> <p>        (一) 离子键的形成 ..... 50</p> <p>        (二) 离子键的特征 ..... 50</p> <p>        (三) 离子的电子构型 ..... 51</p> <p>        (四) 离子半径 ..... 51</p> <p>    § 3-2 离子晶体 ..... 53</p> <p>        (一) 晶格和晶胞 ..... 53</p> <p>        (二) 离子晶体最简单的结构类型 ..... 54</p> <p>        (三) 晶格中离子的配位数 半径比规则 ..... 55</p> <p>    § 3-3 离子晶体的晶格能 ..... 56</p> <p>    习题 ..... 58</p> <p><b>第四章 碱金属和碱土金属</b>..... 60</p> <p>    § 4-1 碱金属和碱土金属的概述 ..... 60</p> <p>        (一) 元素的概述 ..... 60</p> <p>        (二) 单质的概述 ..... 61</p> <p>    § 4-2 碱金属和碱土金属的氧化物和氢氧化物 ..... 63</p> <p>        (一) 碱金属的氧化物和氢氧化物 ..... 63</p> <p>        (二) 碱土金属的氧化物和氢氧化物 ..... 63</p> <p>    § 4-3 离子极化 ..... 64</p> <p>        (一) 离子极化的概念 ..... 64</p> <p>        (二) 离子极化对物质结构的影响 ..... 65</p> <p>    § 4-4 碱金属和碱土金属的盐类 ..... 66</p> <p>        (一) 通性 ..... 66</p> <p>        (二) 碳酸钠 ..... 68</p> <p>        (三) 碳酸钙 ..... 69</p> <p>        (四) 硫酸钠 ..... 70</p> <p>        (五) 硬水及其软化 ..... 70</p> <p>    *§ 4-5 金属有机化合物 ..... 72</p> <p>    *§ 4-6 锂 ..... 73</p> <p>        (一) 概述 ..... 73</p> <p>        (二) 碳酸锂 ..... 73</p> <p>        (三) 锂和镁的相似性 ..... 74</p> <p>    习题 ..... 74</p>
--	--



<b>第五章 共价键和共价化合物</b> .....	76	(三) 标准平衡常数 .....	120
§ 5-1 价键理论 .....	76	(四) 反应的限度 .....	122
(一) 共价键的形成 .....	76	(五) 有关化学平衡的若干计算 .....	123
(二) 价键理论要点 .....	77	§ 6-5 化学平衡的移动 .....	126
(三) 原子轨道的重叠 .....	78	(一) 浓度(或分压)改变对化学平衡的影响 .....	126
(四) $\sigma$ 键和 $\pi$ 键 .....	80	(二) 总压力的改变对化学平衡的影响 .....	127
(五) 配位键 .....	80	(三) 温度的改变对化学平衡的影响 .....	128
§ 5-2 杂化轨道理论 .....	81	(四) 平衡移动的规律性 .....	130
(一) $s-p$ 杂化 .....	81	(五) 催化剂与化学平衡的关系 .....	130
(二) $sp$ 杂化轨道和有关分子的几何构型.....	81	习题 .....	131
(三) $sp^2$ 杂化轨道和有关分子的几何构型 .....	82	<b>第七章 电解质溶液和离子平衡</b> .....	134
(四) $sp^3$ 杂化轨道和有关分子的几何构型.....	83	§ 7-1 强电解质溶液 .....	134
(五) 价键理论的局限性 .....	84	(一) 强电解质溶液中离子浓度的计算 .....	134
§ 5-3 分子轨道理论 .....	84	(二) 强电解质在溶液中的状况 .....	134
(一) 分子轨道理论要点 .....	84	(三) 活度和活度系数 .....	135
(二) 分子轨道的形成 .....	85	§ 7-2 酸碱的质子理论 .....	137
(三) 一些分子的分子轨道能级次序和分子轨道式 .....	86	(一) 质子理论的酸碱概念 .....	137
(四) 键级 .....	87	(二) 酸碱的相对强度 .....	139
§ 5-4 键参数 .....	88	*(三) 在不同溶剂中酸碱的强度和溶剂的水平效应 .....	139
(一) 键能 .....	88	§ 7-3 溶液中酸碱反应的标准平衡常数 .....	140
(二) 键长 .....	89	(一) 标准平衡常数表达式 .....	140
(三) 键角 .....	90	(二) 从热力学数据求算溶液反应的标准平衡常数的数值 .....	141
(四) 键矩 .....	90	(三) $K^\ominus$ 与经验平衡常数 $K_e$ 之关系 .....	141
§ 5-5 分子的极性 分子间力 .....	92	§ 7-4 酸度常数和碱度常数 .....	142
(一) 分子的极性 .....	92	(一) 酸度常数 $K_a$ .....	142
(二) 分子间力 .....	93	(二) 碱度常数 $K_b$ .....	143
(三) 氢键 .....	95	(三) 共轭酸碱的 $K_a$ 和 $K_b$ 的关系 .....	145
习题 .....	97	(四) 分步解离及其常数 .....	145
<b>第六章 化学反应速率和化学平衡</b> .....	98	§ 7-5 pH 值和溶液中 $H_3O^+$ 离子浓度的计算 .....	146
§ 6-1 化学反应速率 .....	98	(一) 溶液的酸碱性和 pH 值 .....	146
(一) 消耗速率与生成速率 .....	98	(二) 溶液中 $H_3O^+$ 浓度的计算 .....	148
(二) 反应速率定义 .....	100	§ 7-6 离解平衡的移动 .....	150
§ 6-2 影响反应速率的因素及有关理论 .....	100	(一) 在弱电解质溶液中的同离子效应 .....	150
(一) 浓度的影响及动力学方程 .....	100	(二) 溶液的稀释 稀释定律 .....	151
(二) 温度的影响及阿仑尼乌斯方程 .....	105	§ 7-7 盐类水解 .....	151
(三) 反应速率理论 .....	107	(一) 弱酸强碱所成盐的水解 .....	152
(四) 催化剂对反应速率的影响 .....	109	(二) 强酸弱碱所成盐的水解 .....	153
(五) 非均相系统中的反应 .....	111	(三) 弱酸弱碱所成盐的水解 .....	153
§ 6-3 化学反应的方向 .....	112	(四) 分步水解 .....	154
(一) 熵和熵变 .....	113	(五) 影响盐类水解的因素 .....	155
(二) 吉布斯函数和化学反应自发方向 .....	114	§ 7-8 缓冲溶液 .....	156
(三) 标准摩尔生成吉布斯函数 .....	116	(一) 缓冲溶液的特性 .....	156
§ 6-4 化学平衡 .....	117	(二) 缓冲作用 .....	156
(一) 化学平衡的建立 .....	117	(三) 缓冲溶液 pH 值的计算 .....	157
(二) 经验平衡常数 .....	118		

(四) 某些缓冲溶液的pH值 .....	159	(一) 氧化物和氢氧化物的酸碱性 .....	190
(五) 缓冲溶液配制的计算示例 .....	160	(二) Sn(II)的还原性和 Pb(IV)的氧化性 .....	192
*(六) 盐酸缓冲溶液和氢氧化钠缓冲溶液 .....	160	(三) 锡、铅的盐类的水解 .....	192
§ 7-9 难溶电解质的沉淀和溶解 .....	161	(四) 锡、铅的硫化物 .....	192
(一) 溶度积常数 .....	161	§ 8-10 对角线规则 .....	193
(二) 难溶电解质沉淀的生成和溶解的规律 .....	163	(一) 铍和铝的相似性 .....	193
(三) 有关溶度积的一些应用和计算示例 .....	165	(二) 硼和硅的相似性 .....	193
(四) 分步沉淀 .....	165	习题 .....	194
(五) 溶度积与溶解度 .....	166	<b>第九章 氧化还原反应 电化学基础</b> .....	196
*§ 7-10 离子互换反应及其平衡常数 .....	167	§ 9-1 氧化还原反应 .....	196
(一) 生成沉淀的反应 .....	167	(一) 氧化态 .....	196
(二) 难溶电解质沉淀的转化 .....	168	(二) 氧化和还原 氧化剂和还原剂 .....	197
(三) 强酸与弱酸盐的反应 .....	168	§ 9-2 氧化还原反应方程式的配平 .....	198
(四) 一元弱酸和强碱的中和反应 .....	169	§ 9-3 原电池 .....	200
(五) 强酸和强碱的中和反应 .....	169	(一) 原电池的概念 .....	200
习题 .....	169	(二) 原电池的表示方法 .....	201
<b>第八章 硼族和碳族元素</b> .....	172	(三) 原电池的电动势 .....	201
§ 8-1 硼族元素及其单质的概述 .....	172	§ 9-4 电极电势 .....	201
(一) 元素的概述 .....	172	(一) 金属电极电势的产生 .....	201
(二) 单质的概述 .....	172	(二) 电极电势的确定 .....	202
§ 8-2 硼化合物 .....	173	(三) 能斯特方程 .....	205
(一) 硼的氢化物 .....	173	*(四) 电极电势与吉布斯函数变的关系 .....	208
(二) 硼的卤化物 .....	174	§ 9-5 电极电势的应用 .....	208
(三) 硼的含氧化合物 .....	175	(一) 比较氧化剂和还原剂的相对强弱 .....	209
§ 8-3 铝的化合物 .....	176	(二) 预测氧化还原反应可能进行的自发方向 .....	209
(一) 铝的含氧化合物 .....	176	(三) 判断氧化还原反应完成的程度 .....	211
(二) 铝的卤化物 .....	178	§ 9-6 元素电势图 .....	212
§ 8-4 镓、铟和铊 .....	178	(一) 元素电势图的表示法 .....	212
§ 8-5 碳族元素及其单质的概述 .....	179	(二) 应用元素电势图判断歧化反应 .....	213
(一) 元素的概述 .....	179	(三) 利用元素电势图计算电极电势 .....	214
(二) 单质的概述 .....	180	*§ 9-7 电解 .....	214
§ 8-6 原子晶体和混合型晶体 .....	180	(一) 电解池 .....	214
(一) 原子晶体 .....	180	(二) 分解电压 .....	215
(二) 混合型晶体 .....	180	(三) 影响离子放电的因素 .....	216
(三) 大 $\pi$ 键的形成条件 .....	181	习题 .....	217
§ 8-7 碳的简单化合物 .....	181	<b>第十章 氮族元素</b> .....	219
(一) 碳的含氧化合物 .....	181	§ 10-1 氮族元素的通性 .....	219
*(二) 碳化物 .....	184	§ 10-2 氮气 .....	219
§ 8-8 硅的重要化合物 .....	184	§ 10-3 氨和铵盐 .....	222
(一) 二氧化硅 .....	184	(一) 氨 .....	222
(二) 硅酸 .....	185	(二) 铵盐 .....	224
(三) 硅胶 .....	186	§ 10-4 价层电子对互斥理论 .....	225
(四) 硅酸盐 .....	186	§ 10-5 氮的含氧化合物 .....	229
(五) 分子筛 .....	188	(一) 氮的氧化物 .....	229
(六) 同类型硅的化合物和碳的化合物的结构比较 .....	190	(二) 硝酸 .....	231
§ 8-9 锡、铅的重要化合物 .....	190		

(三) 硝酸盐 .....	234
(四) 亚硝酸及其盐 .....	235
(五) $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的特征反应 .....	236
*§ 10-6 氮化硼 等电子原理 .....	236
*(一) 氮化硼 .....	236
*(二) 等电子原理 .....	238
§ 10-7 磷 .....	239
(一) 磷的单质 .....	239
(二) 磷酐 .....	239
(三) 磷酸 .....	240
(四) 磷酸盐 .....	242
(五) 亚磷酸 .....	242
(六) 磷的氯化物 .....	243
§ 10-8 砷、锑、铋 .....	244
(一) 砷、锑、铋单质 .....	244
(二) 砷、锑、铋的氢化物 .....	244
(三) 砷、锑、铋的氧化物及其水合物 .....	244
(四) 砷、锑、铋的盐类 .....	246
§ 10-9 $\varphi$ -pH 图的绘制 .....	247
习题 .....	248
<b>第十一章 氧族元素</b> .....	249
§ 11-1 氧族元素的通性 .....	249
§ 11-2 氧的单质 .....	250
(一) 氧气 .....	250
(二) 臭氧 .....	250
§ 11-3 氧化物 .....	251
(一) 氧化物概述 .....	251
(二) 过氧化氢 .....	254
(三) 过氧化钠 .....	255
§ 11-4 硫的单质 .....	255
§ 11-5 硫化氢和硫化物 .....	256
(一) 硫化氢 .....	256
(二) 金属硫化物 .....	257
(三) 多硫化氢和多硫化物 .....	258
§ 11-6 二氧化硫 亚硫酸及其盐 .....	258
(一) 二氧化硫 .....	258
(二) 亚硫酸及其盐 .....	259
*§ 10-7 酸碱的溶剂理论 .....	260
§ 11-8 三氧化硫 硫酸及其盐 .....	261
(一) 三氧化硫 .....	261
(二) 硫酸 .....	261
(三) 硫酸盐 .....	264
§ 11-9 硫的其它含氧酸盐 .....	264
(一) 硫代硫酸钠 .....	265
(二) 连二亚硫酸钠 .....	265
(三) 过硫酸盐 .....	266

§ 11-10 大气污染 二氧化硫废气的治 理 .....	266
(一) 大气污染的概念 .....	266
(二) 大气中硫污染的来源 .....	267
(三) 酸雨 .....	267
(四) 二氧化硫废气的治理 .....	267
习题 .....	268

## 第十二章 卤素和稀有气体 .....

§ 12-1 卤素及其单质的通论 .....	270
(一) 卤族元素的通性 .....	270
(二) 卤素单质 .....	271
§ 12-2 卤化氢和卤化物 .....	274
(一) 卤化氢 .....	274
(二) 卤化物 .....	278
§ 12-3 卤素的含氧化合物 .....	279
(一) 卤素的氧化物 .....	279
(二) 含氧酸及其盐 .....	279
§ 12-4 拟卤素 .....	283
(一) 拟卤素概念 .....	283
(二) 氰、氰化氢和氰化物 .....	283
(三) 氧氰、氰酸和氰酸盐 .....	283
(四) 硫氰、硫氰酸和硫氰酸盐 .....	284
*§ 12-5 卤素互化物和多卤化物 .....	285
§ 12-6 生命元素和氟、氯、碘的生物功能 .....	286
(一) 生命必需元素 .....	286
(二) 氟的生物功能 .....	287
(三) 氯的生物功能 .....	287
(四) 碘的生物功能 .....	288
§ 12-7 稀有气体 .....	288
(一) 稀有气体的发现 .....	288
(二) 稀有气体原子的电子层结构、性质和 用途 .....	289
(三) 稀有气体化合物 .....	290
(四) 氟化氙的结构 .....	291
习题 .....	291

## 第十三章 配合物 .....

§ 13-1 配合物的概念和组成 .....	293
§ 13-2 配合物中的化学键 .....	295
(一) 价键理论 .....	295
(二) 晶体场理论概述 .....	299
§ 13-3 配合物在溶液中的状况 .....	305
(一) 配离子的解离平衡 .....	305
(二) 利用不稳定常数进行有关计算的示例 .....	309
§ 13-4 螯合物 .....	310
(一) 螯合物的概念 .....	310



(二) 配合物(包括螯合物)的中心离子在周期表中分布情况 .....	311	(一) 钛 .....	348
(三) 螯合物的若干重要特性 .....	312	*(二) 锆的性质和用途 .....	349
§ 13-5 配离子的转化 .....	313	§ 15-3 钒副族 .....	350
(一) 配离子间的转化 .....	313	(一) 金属钒 .....	350
(二) 配离子和难溶电解质间的转化 .....	314	(二) 钒的重要化合物 .....	350
§ 13-6 配合物的重要性和应用示例 .....	315	*(三) 铌和钽 .....	352
(一) 配合物的颜色和溶解性 .....	315	§ 15-4 铬副族 .....	352
(二) 降低金属离子浓度 .....	316	(一) 金属铬 .....	353
(三) 配合物的电极电势 .....	316	(二) 铬的重要化合物 .....	354
§ 13-7 广义酸碱和软硬酸碱原理 .....	318	*(三) 含铬污水的处理 .....	357
(一) 酸碱的电子论 .....	318	*(四) 钼和钨 .....	358
(二) 软硬酸碱原理及其应用示例 .....	319	§ 15-5 锰副族 .....	358
*§ 13-8 金属簇状配合物 .....	321	(一) 金属锰 .....	359
习题 .....	322	(二) 锰的氧化物和氢氧化物 .....	359
<b>第十四章 金属键和金属概论</b> .....	324	(三) 锰(II)的化合物 .....	360
§ 14-1 金属晶体的密堆积 .....	324	(四) 锰(IV)的化合物 .....	360
(一) 六方最密堆积 .....	325	(五) 锰酸盐 .....	361
(二) 面心立方最密堆积 .....	325	(六) 高锰酸盐 .....	361
(三) 体心立方密堆积 .....	325	*(七) 锰的标准摩尔吉布斯函数变-氧化态图 .....	362
§ 14-2 金属键 .....	325	§ 15-6 铁系元素 .....	363
(一) 金属键的改性共价键理论(自由电子理论)简介 .....	326	(一) 铁系元素的一般性质 .....	363
*(二) 金属键的分子轨道理论简介 .....	326	(二) 铁的重要化合物 .....	364
*(三) 金属键分子轨道理论的应用 .....	327	(三) 钴和镍的重要化合物 .....	367
*§ 14-3 合金 .....	330	§ 15-7 羰基配合物 .....	369
(一) 混合物合金 .....	330	§ 15-8 铂系元素 .....	371
(二) 固溶体合金 .....	330	(一) 铂族金属的性质和用途概述 .....	371
(三) 金属互化物合金 .....	331	(二) 铂、钯的重要化合物 .....	372
§ 14-4 晶体缺陷和非整比化合物 .....	331	(三) 溶剂萃取法提取分离铂、钯 .....	373
(一) 晶体缺陷 .....	332	习题 .....	374
(二) 非整比化合物 .....	333	<b>第十六章 过渡元素(二)</b> .....	377
*§ 14-5 金属的存在和制备 .....	334	§ 16-1 铜族元素的通性 .....	377
(一) 金属的存在 .....	334	(一) 铜族元素的原子结构和性质 .....	377
(二) 金属的制备 .....	334	(二) 铜族单质的性质 .....	378
*§ 14-6 金属的腐蚀与防腐 .....	337	§ 16-2 铜的化合物 .....	379
*(一) 金属腐蚀的原因 .....	337	(一) 铜的氧化物和氢氧化物 .....	380
*(二) 金属的防腐 .....	338	(二) 氯化铜和硫酸铜 .....	381
*(三) 从铁的 $\varphi$ -pH 图讨论铁的腐蚀与防腐 .....	339	(三) 铜的配合物 .....	382
习题 .....	340	§ 16-3 银的化合物 .....	382
<b>第十五章 过渡元素(一)</b> .....	342	(一) 氯化银 .....	383
§ 15-1 过渡元素的通性 .....	342	(二) 卤化银 .....	383
(一) 元素的原子结构和性质 .....	342	(三) 硝酸银 .....	383
(二) 过渡金属的性质 .....	345	(四) 银的配合物 .....	384
(三) 过渡元素化合物的一般性质 .....	346	§ 16-4 金的化合物 .....	385
§ 15-2 钛副族 .....	348	§ 16-5 锌族元素的通性 .....	386
		(一) 锌族元素的原子结构和性质 .....	386

(二) 锌族单质的性质 .....	386	§ 17-3 希土元素的提取和分离 .....	402
§ 16-6 锌的主要化合物 .....	388	(一) 希土元素的提取 .....	402
(一) 氧化锌和氢氧化锌 .....	388	(二) 希土分离 .....	402
(二) 硫化锌 .....	388	§ 17-4 希土元素的应用 .....	404
(三) 氯化锌 .....	388	(一) 在冶金工业中的应用 .....	404
§ 16-7 汞的主要化合物 .....	389	(二) 在石油化工方面的应用 .....	405
(一) 汞的氧化物 .....	389	(三) 在玻璃陶瓷工业中的应用 .....	405
(二) 汞的氯化物 .....	390	(四) 在新材料方面的应用 .....	405
(三) 汞的硝酸盐 .....	390	§ 17-5 铜系元素的通性 .....	406
*§ 16-8 铜酶和锌酶 .....	391	§ 17-6 放射性同位素 .....	407
(一) 酶 .....	391	§ 17-7 原子核反应 .....	408
(二) 铜酶 .....	391	(一) 放射性元素蜕变 .....	409
(三) 锌酶 .....	392	(二) 粒子轰击原子核 .....	409
*§ 16-9 化学电源 .....	392	(三) 核裂变反应 .....	409
(一) 干电池 .....	392	(四) 热核反应 .....	409
(二) 蓄电池 .....	393	(五) 核反应中质和能的关系 .....	410
(三) 燃料电池 .....	393	习题 .....	410
习题 .....	394	<b>附录 I 本书所用的有关单位</b> .....	411
<b>第十七章 铜系和铜系元素</b> .....	396	<b>附录 II 一些物质的标准热力学函数</b> 的数据 (298.15K) .....	414
§ 17-1 铜系元素的通性 .....	396	<b>附录 III 1927 年第五次苏尔维国际</b> 会议的说明 .....	424
(一) 双峰效应和铜系收缩 .....	396	<b>附录 IV 标准电极电势(298.15K)</b> .....	425
(二) 氧化态 .....	398	<b>附录 V 本书使用的符号意义</b> .....	431
(三) 离子的颜色 .....	398	<b>索引</b> .....	434
(四) 磁性 .....	399		
(五) 化学活泼性 .....	399		
§ 17-2 希土元素的重要化合物 .....	400		
(一) 氧化物和氢氧化物 .....	400		
(二) 盐类 .....	401		
(三) 配合物 .....	402		

# 第一章 物质的聚集状态 热化学基础

## § 1-1 引 言

自然科学研究的对象是运动着的物质。化学是自然科学的一门分支。人类认识物质是从自己周围的事物开始的。从地球上各式各样的物体到宇宙间的繁星,从分子、原子到基本粒子都是物质的各种具体形态。按物质的相对大小,可以分割成一系列容易分清的层次。这种物质构造的无限层次大致可分为:……恒星系—太阳系—地球上宏观物体—分子—原子—原子核—基本粒子……。

基本粒子包括有电子、质子、中子等等。目前,我们发现的基本粒子有三百多种。这些基本粒子仍有复杂的结构,可以继续无限分割下去。物质构造各个层次之间,既有质和量的区别,也存在着中间过渡状态,没有绝对的界限。

化学上,为了叙述方便,通常把各式各样的物质具体形态,说成是各种不同的物质。例如,水是由水分子组成,水是一种物质;氢气是由氢分子组成,它不同于水,所以氢气是另一种物质。分子是物质中能够独立存在,并保持该物质一切化学特性的最小微粒。它是由原子(包括离子)组成。原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成。在化学反应中,原子核不发生变化。所以,化学主要从原子和分子这两个层次去研究物质的运动。化学运动形式区别于其它运动形式(例如,机械运动、物理运动、生物运动)的特殊矛盾,就是化分与化合这一对矛盾。

碳氢化合物及其衍生物称为有机(化合)物。除有机物以外的所有物质(也包括所有元素)都称为无机物。无机化学的内容,主要是研究无机物的组成、结构、性质、制备、应用以及其物质变化的基本原理。

任何物质都是以一定的聚集状态存在。我们日常生活中看到的气体、液体和固体就是物质的三种聚集状态,也就是我们通称的“三态”。同一物质的气、液、固三态,依一定条件可以相互转化。晶体熔化为液体,需要吸收一定的热量。液体蒸发为气体也要吸收热量。由此可见,同一物质具有的能量,以在固态时为最低,液态次之,气态最高。

## § 1-2 气 体

气体的特点是:分子间距离比较大,相互作用力小,容易压缩,没有一定的形状。把它充入容器内,总是自动扩散充满整个容器。气体分子作无规则热运动,它们不断与器壁碰撞而产生压力。我们常常通过测量气体的压力、温度和体积,来计算气体质量的多少。这四者之间的关系,可用气体方程式来表示。

### (一) 气体方程式

从中学物理学知道:对一定量气体来说,气体的压力( $p$ )、体积( $V$ )和温度( $T$ )三者之

间存在如下关系:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad (1-1)$$

通过(1-1)式,可以把一定量的气体,从非标准状况下的体积,换算为标准状况下的体积。

在标准状况下(温度 273.15K,压力 101325Pa),1mol 理想气体①的体积为  $22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$ ,

故

$$\begin{aligned} \frac{pV}{T} &= \frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{1.01 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3 / \text{mol}}{273 \text{K}} \\ &= 8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{②} \end{aligned}$$

设  $R = 8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$pV = RT \quad (1-2)$$

$R$  称为摩尔气体常数。若气体体积用 L (升) 作单位, 则  $R$  为  $8.31 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若是  $n\text{mol}$  的气体,  $R$  值仍不变。因在标准状况下,  $n\text{mol}$  的气体体积为  $n \times 22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$ ,

故

$$\frac{pV}{T} = \frac{1.01 \times 10^5 \times n \times 22.4 \times 10^{-3}}{273} = n \times 8.31 = nR$$

$$\text{即 } pV = nRT \text{ 或 } pV/n = RT \quad (1-3)$$

$$\text{令 } V_m = \frac{V}{n}, \text{ 则 } pV_m = RT$$

式中  $V_m$  称为摩尔体积。

(1-3)式称为理想气体方程式。根据物质的量的定义,  $n$  应为

$$n = \frac{\text{物质的质量}(m)}{1 \text{ mol 物质的质量}(M)}$$

若质量单位为 g, 则  $M$  的数值等于相对分子质量, 将  $n$  代入(1-3)式得

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1-4)$$

在上式  $p, V, m, M, T$  五个量中, 知其任四个即可求另一个。

这里需要指出: (1) 理想气体方程式中, 温度的单位一律用开[尔文] (K), 而体积的单位则应与  $R$  常数所用的相符; (2) 由于分子本身占有一定体积和分子间存在着作用力, 所以理想气体方程式应用于实际气体时, 会出现不同程度的偏差③。在一般情况下, 这种偏差是不大的。因此, 本章的有关计算, 我们假定都是理想气体。

## (二) 分压定律

在生产和科学实验中, 常会遇到由几种气体组成的气体混合物。实验研究表明, 上述有关气

① 人们把假想的、严格遵循有关气体基本定律的气体称为理想气体。从微观的角度来看, 它们是分子本身的体积和分子间的作用力都可以忽略不计的气体。

② 准确数字请参阅附录 1, 这里取三位有效数。因  $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ , 所以  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$ , 则  $R = 8.31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

③ 对真实气体方程式可以写作:  $pV_m = ZRT$ 。式中  $Z$  称为压缩因子。  $Z \neq 1$ 。  $Z$  的数值与温度、压力有关, 须从实验确定。

体定律同样适用于气体混合物。只要各组分气体之间互不反应、互不干扰,就可视为它们各自单独存在时一样。在这混合气体中,某组分气体所产生的压力称为该组分气体的分压。它等于在温度相同条件下,该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。事实上,我们不可能测量出混合气体中某组分气体的分压,而只能测出混合气体的总压。根据国家标准规定,组分气体 B 的分压等于总压力乘物质 B 的物质的量分数(摩尔分数):

$$p_B = p_a \cdot x_B \quad (1-5')$$

因为

$$x_B = \frac{n_B}{n_a}$$

所以

$$p_B = p_a \left( \frac{n_B}{n_a} \right) \quad (1-5'')$$

上述分压的定义,不仅适用于理想气体,也适用于真实气体。

由分压的定义可以引伸出分压定律:混合气体中各组分气体的分压之和等于该混合气体的总压力。证明如下:设混合气体由 C 和 D 两组分组成。则

$$p_C + p_D = p_a x_C + p_a x_D = p_a (x_C + x_D)$$

因为

$$x_C + x_D = 1$$

所以

$$p_C + p_D = p_a$$

同理,在一定温度和压力下,混合气体中组分的分体积 ( $V_B$ ) 也可以定义为混合气体总体积乘物质 B 的物质的量分数,即

$$V_B = V_a \cdot x_B = V_a \left( \frac{n_B}{n_a} \right) \quad (1-6)$$

显然,各分体积之和等于总体积。

根据(1-5)式和(1-6)式,可以整理为

$$\frac{p_B}{p_a} = \frac{V_B}{V_a} = \frac{n_B}{n_a} \quad (1-7)$$

【例 1】有一煤气罐容积为 30L, 27°C 时压力为 600kPa, 经气体分析, 煤气中 CO 的体积分数 0.60, H<sub>2</sub> 的体积分数 0.10, 其它气体的体积分数为 0.30。求储罐中 CO、H<sub>2</sub> 物质的量。

解: 根据(1-6)式, 解此题的关键就是要先求出  $n_a$ , 然后把它代入(1-6)式便可求得。

已知  $V = 30\text{L} = 0.030\text{m}^3$ ,  $p_a = 600\text{kPa} = 6.00 \times 10^5\text{Pa}$ ,  $T = (273 + 27)\text{K} = 300\text{K}$

$$p_a V_a = n_a RT$$

$$n_a = \frac{p_a V_a}{RT} = \frac{6.00 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.030 \text{m}^3}{8.31 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{K}} = 7.2 \text{mol}$$

$$\frac{n_B}{n_a} = \frac{V_B}{V_a} \quad n_B = n_a \cdot \frac{V_B}{V_a}$$

$$n(\text{CO}) = 7.2 \text{mol} \times 0.60 = 4.3 \text{mol} \quad (\text{答})$$

$$n(\text{H}_2) = 7.2 \text{mol} \times 0.10 = 0.72 \text{mol} \quad (\text{答})$$

### § 1-3 液体和溶液

将气体冷却到某一特定温度,可转化为液体。液体无一定形状,相似于气体。液体分子间的距离比气体的小得多,可压缩性小,因而液体又相似于固体。液体有许多基本性质,例如沸点、密度、粘度、表面张力、蒸气压等等。这里只讨论液体的蒸气压。

#### (一) 液体的蒸气压

在普通温度下,敞口容器中的水会逐渐减少。这说明液体经常在进行蒸发。

为了研究液体的蒸发情况,我们可以把液体置于一个真空的密闭容器内(图 1-1),液体表面

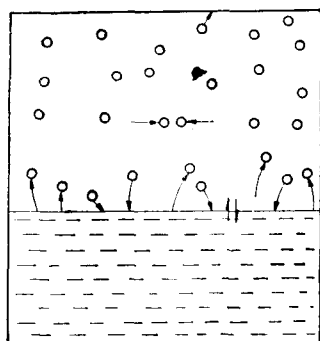


图 1-1 液体的蒸气压示意图

上一部分动能较高的分子,可以克服液体分子之间的引力脱离液面,进入容器的空间而成为蒸气。这一过程叫做蒸发。蒸气分子在密闭容器的空间,向着各个方向不停地运动,其中一部分的蒸气分子可能撞到液面重新变为液体,这一过程叫做凝结。凝结的速率是以单位时间内回到单位液面上的分子数目来表示的。显然,蒸气的密度越大,单位体积内的蒸气分子数目越多,碰撞到单位液面的机会就越多,凝结的速率也就越快。蒸发和凝结是对立的两个过程,它们在密闭容器中建立了相互的联系,组成了矛盾的对立统一体。当液体放入容器之初,蒸发一旦开始,凝结也就同时开始。

不过,由于蒸发刚开始,蒸气分子不多,凝结的速率小于蒸发的速率,所以这时蒸发是矛盾的主要方面。随着蒸发的进行,容器空间的蒸气分子越来越多,蒸气的密度逐渐增大,凝结的速率也就随之加快。最后,当凝结的速率和蒸发的速率达到相等时,液体和它的蒸气便处于平衡状态。这是动态平衡,即在单位时间内,从气态中回到单位液面上的分子数目和单位液面上进入气态中的分子数目相等。这时,外观上气态中分子数目不再变化。我们把在一定温度下,液体和它的蒸气处于平衡状态时,蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压或简称为蒸气压。表 1-1 列出了一些常见液体的蒸气压。

表 1-1 一些液体的蒸气压 (20℃)

液体名称	水	乙醇	苯	乙醚	汞	液氨
蒸气压/kPa*	2.338	5.853	9.959	57.73	$1.60 \times 10^{-4}$	860

\* 本表数据是由原来的压力单位 mmHg, 转换成 Pa 单位。转换时,采用  $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$ 。以下蒸气压的数据皆仿此。

从表 1-1 可见:不同的液体有不同的蒸气压。这说明蒸气压的大小与液体的本性有关。但要注意,在温度一定时,液体中动能较大的分子数目占总分子数目的比是恒定的。所以,在一定温度下,每一种液体的蒸气压是恒定的。蒸气压与蒸气和液体的量都无关。例如,在恒温下,上述气-液平衡体系,若从气态中抽出一些蒸气,便减少了凝结的速率,此时液体将自动蒸发一部分以恢复原来的蒸气压;反之,如果从外界通入一部分蒸气,则增大了凝结的速率,此时将有部分



表 1-2 水的蒸气压与温度的关系

温度/°C	压力/kPa	温度/°C	压力/kPa
0	0.6106	40	7.375
4	0.8132	50	12.33
5	0.8720	60	19.92
10	1.228	70	31.16
15	1.705	80	47.34
20	2.338	90	70.09
25	3.167	100	101.3
30	4.238	374	22070

蒸气凝结成液体，直至恢复到原来的蒸气压。

蒸气压与温度有关。表 1-2 列出水的蒸气压与温度的关系。从表 1-2 可见，温度升高，水的蒸气压增大。这主要是温度升高时，分子的动能增大，逸出液面的分子数目也就增加；同时由于液体受热膨胀而使分子间引力减弱，具有稍小能量的分子，也可能从液面逸出。这样，使得单位时间内，从单位液面上逸出的分子数目大为增加。因此，达到气-液平衡时，蒸气压就增加。如果以水的蒸气压为纵坐标，温度为横坐标作图，便得到水的蒸气压曲线（图 1-2 中曲线 I）。

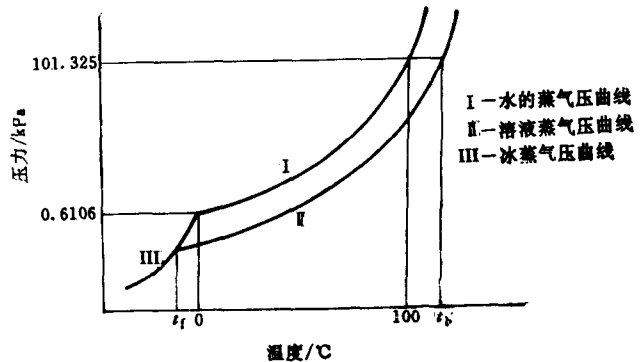


图 1-2 水及其溶液的蒸气压曲线示意图

曲线上各点都是气-液平衡时，对应的压力和温度。

给盛有液体的敞口容器加热，当液体的蒸气压等于外界压力（大气压力）时，液体就会沸腾。此时的温度称为沸点。同一种液体，外界压力越高，沸点越高。当外界压力一定时，沸点的高低，便决定于液体的本性。蒸气压大的液体，沸点低。工业上或实验室内，应用沸点与外界压力的关系，用减压蒸发（或蒸馏）的方法，使液体的沸点降低，从而加速蒸发（或蒸馏）。此法应用于沸点高、难蒸发的物质和在正常沸点时容易分解的物质。相反，为得到温度超过 100°C 的水蒸气，则必需使锅炉内的压力大于 101325 Pa。

## （二）溶液的蒸气压

这里讨论的溶液是指液态溶液。任何溶液都包含溶质和溶剂两部分。我们把液体组分称为溶剂；把溶解在其中的物质称为溶质。若是两种液体组成的溶液，则根据研究需要可认定那个是溶质或溶剂。下面讨论溶液的蒸气压。

当纯溶剂溶解有难挥发物质时，由于被溶解的粒子（分子或离子溶剂合物）或多或少地占据着溶剂的表面。使得在单位时间内，从单位液面上逸出的溶剂分子数目减少，在达到平衡状态

时,溶液的蒸气压就会比纯溶剂的小。由于这里讨论的溶质是难挥发的,所以溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。纯溶剂的蒸气压与溶液蒸气压之差称为溶液的蒸气压下降( $\Delta p$ )。如图 1-2 的中曲线 II。

1887 年拉乌尔<sup>①</sup>从难挥发的非电解质的稀溶液中总结出一个重要的经验定律,即拉乌尔定律。该定律指出:“恒温下,在稀溶液中,溶液(溶剂)的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数,而与溶质的本性无关”。即

$$p_A = p_A^* x_A$$

式中  $p_A^*$  代表纯溶剂的蒸气压,  $x_A$  代表溶液中溶剂 A 的摩尔分数。若溶液中仅有 A、B 两个组分,则  $x_A + x_B = 1$ , 上式可改写为

$$p_A = p_A^*(1 - x_B)$$
$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B$$

即溶液的蒸气压下降值与纯溶剂的蒸气压之比等于溶质的摩尔分数,这是拉乌尔定律的另一种表达式。由此可见,溶液的蒸气压下降值仅与溶质的粒子数目有关,而与溶质的本性无关。

拉乌尔定律应用于浓溶液或电解质溶液时,会出现较大的偏差。这是因为在浓溶液或电解质溶液中,溶质分子(或离子)数目很多,它们之间以及与溶剂分子之间的相互作用比较大,而不能忽略的缘故。化学上,把某一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。

由于溶液的蒸气压下降,为此要使溶液沸腾,溶液的蒸气压必需达到与外界压力相等,显然溶液沸腾的温度就要比纯溶剂的高。在实验室内,为了提高水浴加热的温度,常常在水浴中加入一些食盐,可使水浴温度高于  $100^\circ\text{C}$ 。溶液的蒸气压下降除了可使溶液的沸点上升外,还可使溶液的凝固点下降。物质的凝固点是它们固态蒸气压等于液态蒸气压时的温度。例如,纯水冷却到  $0^\circ\text{C}$  结冰,这时冰的蒸气压等于水的蒸气压( $0.6106\text{kPa}$ ),冰与水共存。若此时加入食盐,则由于溶液的蒸气压下降,在  $0^\circ\text{C}$  时水溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,则冰就会溶解,也就是说凝固点下降了。人们利用这个道理,在清除道路上的积雪时,常撒些盐使雪熔化;还常常把食盐和冰的混合物用作冷冻剂。

## § 1-4 固 体

将液体冷却到一定温度,便可得到固体。固体与液体、气体不同,具有一定体积和形状。用 X 射线研究固体结构表明,固体可分为晶体和非晶体两大类。一切晶体是由微粒(分子、原子、离子)在空间有规律地排列而成的;而在非晶体中,微粒在空间的排列则是无规律的。图 1-3 示出了在晶体与非晶体中,微粒排列的情况。自然界中,绝大多数的固体物质是晶体。整个岩石矿物界(除极少数例外),工业产品中的金属、合金、硅酸盐制品(玻璃除外),大多数的无机化合物和有机化合物,甚至是植物纤维都是晶体。无定形物质例如玻璃、沥青、石蜡等都是非晶体。

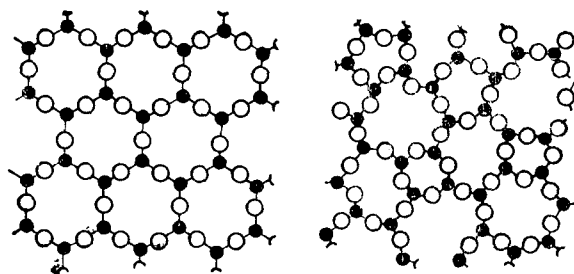
由于微粒在晶体和非晶体中排列的规律性不同,表现出宏观性质也不一样。晶体与非晶体比较,通常具有如下一些特性:

<sup>①</sup> 拉乌尔 (F. M. Raoult) 是法国化学家。

### (1) 晶体的各向异性

晶体的物理性质,在不同的方向上是不同的,这就称为各向异性。例如,云母片上涂上一层均匀的蜡,以烧热的金属丝接触之,蜡即熔化,熔化的区域形状呈椭圆形。这说明云母片,在不同方向上的导热速率是不同的。方解石晶体只能沿一定方向劈裂成小菱面体。食盐只能劈裂成小立方体。晶体这种沿一定方向劈裂开的性质,称为解理性。

非晶体则是各向同性。例如,石蜡片(或在玻璃片涂上一层均匀的蜡),以烧热的金属丝接触之,蜡熔化的区域成圆形。这就说明石蜡(或玻璃)在不同的方向上,导热是相同的。



石英晶体

石英玻璃

●代表Si, ○代表O

图 1-3 晶体和非晶体结构特点的比较

### (2) 晶体有固定的熔点

在一定压力下,把晶体加热到某一温度,它就开始熔化。在没有全部熔化之前,继续加热,温度不再上升,这时所供给的热量,都用于使固态变液态。这说明晶体有固定的熔点。而非晶体在熔化过程中,是逐渐升高温度的,故无一定的熔点。

### (3) 晶体有一定的几何外形

晶体一般都具有一定的几何外形。例如,食盐晶体是立方体,水晶是六角柱体,方解石是菱面体。有的晶体,由于生成时条件的影响,不具备整齐的外形,如金属和很多化学沉淀物,外形很不像晶体,但用光学方法证明,就其内部结构和性质来说,它们也是晶体。

非晶体则没有一定的几何外形。

晶体与非晶体没有鲜明的界限。有许多无定形物质(如炭黑)实际上是由极微小晶体组成。在一定条件下,晶体与非晶体也可以相互转化。例如,石英晶体可以转化为石英玻璃(非晶体);玻璃(非晶体)也可以转化为晶态玻璃。

物质聚集状态发生改变时,常伴随着热量的变化。同样,物质在发生化学变化时,也常伴随着热量的变化,有时放出热量,有时要吸收热量。研究化学反应和状态变化过程中热效应规律的科学称为热化学。在本门课程学习中,有时要用到热化学的有关知识来阐明物质的性质,下面介绍热化学的有关基本知识。

## § 1-5 一些概念和术语

在讨论热化学的内容之前,我们必需先明确一些有关的概念和术语。

### (一) 系统、环境和相

化学上,为了研究问题的方便,常常把研究的对象,从周围环境划分出来。当以一定种类和质量的物质所组成的整体作为研究对象时,这个整体就称为系统。例如,为研究水的蒸发情况,我们就把水和蒸气所组成的整体作为一个系统(以往书刊常用体系这一术语),而把盛装溶液的容