



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

Inorganic Chemistry

# 无机化学

黄可龙 主编



科学出版社  
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 无机化学

黄可龙 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一。

全书内容包括:化学热力学和动力学、化学平衡、氧化还原与电化学、结构化学的基本原理以及元素化学的基本知识,符合大学本科“无机化学”教学的基本要求。本书深化了无机化学的基本理论,强调了基本理论的应用,并注重与元素化学的有机衔接。

本书可作为高等院校应用化学、化学、化工、制药、矿物、冶金、材料等专业的本科生无机化学课程教材,也可供高等院校教师参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学/黄可龙主编. —北京:科学出版社,2007  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
ISBN 978-7-03-019153-3

I. 无… II. 黄… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 111443 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 吴伶俐 / 责任校对:陈玉凤  
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007年8月第一版 开本:B5(720×1000)

2007年8月第一次印刷 印张:39 1/4

印数:1—4 500 字数:764 000

定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 序 言

化学起源于古代人类的生产实践,而社会生产力的不断发展促进了工农业生产,从而推动了化学的发展。但是,从化学的起源发展到化学成为一门科学(或称为近代化学),却经历了漫长的时间。一般认为,近代化学萌芽于17世纪。1661年,波义耳(Robert Boyle)发表了他的名著《怀疑派的化学家》,在该书中他首次给“元素”以科学的定义,开始将化学引导到科学的基础上进行研究。1777年,拉瓦锡(Antoine Laurent Lavoisier)以论文的形式提出燃烧的氧化学说并得到普通承认,这个学说使一大类化学现象得到科学的理解。19世纪初,道尔顿(John Dalton)提出了原子学说,并且经阿伏伽德罗(Amedeo Avogadro)等发展成为原子分子学说,从1860年开始被化学家广泛接受。原子学说明显地促进了化学科学的建立。原子学说成为化学发展中的一个里程碑,“化学中的新时代是从原子学说开始的(所以近代化学的始祖是道尔顿)”(恩格斯《自然辩证法》)。20世纪初开始建立的量子力学对化学的影响,使近代化学基本定型。

由于化学的日益发展,其内容也日益丰富。近代化学被分为无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支,以更便于研究和学习。20世纪60年代以来,随着计算机技术、现代物理方法以及各种先进测试手段的广泛应用,化学学科的发展更加迅速和深入,研究领域大为扩展,与相邻学科之间的关系也发生了某些变化。化学学科已成为科学的中坚,被誉为“21世纪的中心科学”之一。

无机化学是化学领域中发展最早的一个分支,最近几十年来这门学科发展很快,无论研究的深度还是广度都令世人瞩目。人类生存与繁衍的三大要素(粮食、环境和资源)以及作为现代文明支柱的三大学科(能源、信息和材料)都与现代无机化学密切相关。因此,不仅在化学类各专业中需要进行无机化学教学,而且在某些与现代化学相关的学科的工程技术人员培养中无机化学也具有毋庸置疑的重要性。

教材是知识传授和能力培养的一种“工具”。教材建设是教学改革的重要环节,编写的教材中应包括教改成果。中南大学黄可龙教授邀约东北大学、北京科技大学、重庆大学、武汉理工大学、湘潭大学、湖南科技大学的无机化学骨干教师联合编写《无机化学》,通过编者相互交流、取长补短,充分利用他们在无机化学教学与

科研第一线的丰富经验,发挥其聪明才智,有利于编写出符合创新人才培养目标和具有时代气息的优秀教材。

综观全书,我认为该书无论在知识的深度还是广度上都达到了一种新的水平,结构安排和编写方法颇具特色,突出反映了各位编者多年积累的教学经验和各高校的教学改革新成果,体现出“交流、合作、共享”的优越性。

作为一名已经进入耄耋之年的退休已久的无机化学教师,在该书即将出版发行之际,我高兴地向编写组的全体老师表示衷心的祝贺!我相信,通过该书的编写、出版和推广使用,将进一步促进各校无机化学教学质量的稳步提高和教学改革的深入发展!多年来我国高等教育工作者所形成的严谨治学的优良传统一定能够代代相传、发扬光大!



2007年7月于中南大学云麓园

## 编者的话

无机化学课程是其他化学课程的先导和重要基础,在现代化学和工程技术人才培养中具有无可争议的重要性。随着科学技术的日新月异,计算机技术、现代物理方法以及各种波谱技术的广泛应用,无机化学的研究领域,无论在深度还是在广度上都发生了前所未有的变化,其成果无论是在新物种合成还是在高科技新材料应用方面都令人耳目一新。改革创新是时代的主旋律,也是本书编写的指导思想,根据应用化学等专业的培养目标,本书在阐述无机化学的基本原理、基本知识、基本方法和基本技能的同时,着重反映 21 世纪理工科无机化学教学和学科的发展,力求加强学生科学精神和创新能力的培养。

本书的作者均为相关高校长期工作在无机化学教学与科研第一线的骨干教师,本书融入了各位作者多年来的教学经验和各高校的教学改革成果以及科学研究成果,选材恰当、语言简洁、循序渐进。书中穿插有化学家史话、化学史话、化学新知识和思考题,有利于素质教育和启迪学生的创新思维;其中重要的化学名词标有英文,章末的本章小结为中英文对照,有利于学生掌握重点和提高专业英语水平;章后配有足量的习题,部分习题参考答案统一列在书后;附录列出了无机化学常用数据附表;主要参考书目便于学生自学和扩充知识。本书的编写体现出“科学性、系统性、先进性、启发性和可读性”的鲜明特点。

本书是一项集体研究成果,被列为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”,由东北大学、北京科技大学、重庆大学、武汉理工大学、湘潭大学、湖南科技大学和中南大学等七校合编,主编单位为中南大学。本书由黄可龙担任主编并统稿,雷家珩、王林山担任副主编,编者分工如下:黄可龙教授(第 1、23 章)、刘绍乾副教授(第 2 章)、王一凡副教授(第 3 章)、蔡铁军教授(第 4、8 章)、王明文副教授(第 5、20 章)、古映莹教授(第 6、7 章)、关鲁雄教授(第 9、12 章)、杨光正副教授和雷家珩教授(第 10、11 章)、邓建成教授(第 13、14 章)、曾小玲副教授(第 15 章)、张云怀副教授(第 16 章)、余丹梅博士(第 17 章)、王林山教授(第 18、19 章)和刘又年教授(第 21、22 章)。此外,关鲁雄教授、古映莹教授等审校了全书,刘又年教授、刘绍乾副教授负责全书的英文审校,王一凡副教授负责教材编写的组织协调和校订等工作。在编写过程中,科学出版社高等教育出版中心杨向萍老师提出了许多宝贵意见,此

外还得到中南大学教务处和化学化工学院、东北大学无机化学教研室、湖南科技大学化学化工学院等许多老师的关心和帮助,在此一并表示感谢!

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中错误在所难免,望读者批评指正。

编者

# 目 录

序言

编者的话

第 1 章 绪论	1
1.1 化学是一门中心科学	1
1.1.1 化学的主要特征	1
1.1.2 化学面临的挑战	2
1.2 无机化学的发展	4
1.2.1 无机化学的历史沿革	4
1.2.2 无机化学的发展趋势	5
1.3 如何学好无机化学	7
本章小结	8
化学家史话——拉瓦锡	9
第 2 章 气体	10
2.1 气体的性质	10
2.2 理想气体状态方程式	11
2.2.1 气体定律	11
2.2.2 理想气体状态方程	12
2.2.3 理想气体状态方程的应用	13
2.3 气体混合物及分压定律	14
2.3.1 理想气体的混合	14
2.3.2 道尔顿分压定律	15
2.4 气体分子运动论	18
2.4.1 气体分子运动论的基本要点	18
2.4.2 分子的速率分布	19
* 2.5 真实气体	22
* 2.6 气体临界现象	25
本章小结	26



化学家史话——道尔顿 .....	26
化学新知识——等离子态和液晶态 .....	27
习题 .....	27
<b>第3章 化学热力学基础</b> .....	<b>29</b>
3.1 能量转换守恒与热力学能 .....	29
3.1.1 体系与环境 .....	29
3.1.2 状态与状态函数 .....	30
3.1.3 过程与途径 .....	31
3.1.4 热和功 .....	31
3.1.5 热力学能 .....	34
3.1.6 热力学第一定律及其数学表达式 .....	35
3.2 化学反应热效应与焓 .....	36
3.2.1 化学反应的热效应 .....	36
3.2.2 焓与焓变 .....	36
3.2.3 热容 .....	37
3.2.4 恒压反应热与恒容反应热的关系 .....	38
3.2.5 化学反应计量式与反应进度 .....	39
3.2.6 热化学方程式与热力学标准态 .....	40
3.2.7 赫斯定律和反应热的计算 .....	41
3.2.8 键焓与反应热 .....	46
3.3 自发过程和熵 .....	47
3.3.1 自发过程与可逆过程 .....	47
3.3.2 热力学第二定律的几种表述 .....	48
3.3.3 自发的化学反应的推动力 .....	49
3.3.4 熵和熵变 .....	49
3.3.5 混乱度、熵和微观状态数 .....	50
3.3.6 热力学第三定律和标准熵 .....	52
3.3.7 化学反应熵变与熵增加原理 .....	53
3.4 化学反应方向和吉布斯自由能 .....	54
3.4.1 吉布斯自由能与吉布斯自由能判据 .....	54
3.4.2 吉布斯-亥姆霍兹公式与标准吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ .....	56
3.4.3 由标准生成吉布斯自由能计算标准吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ .....	58

本章小结 .....	59
化学家史话——吉布斯 .....	60
化学新知识——可燃冰 .....	60
习题 .....	61
<b>第 4 章 化学动力学基础</b> .....	<b>64</b>
4.1 化学反应速率及其表示法 .....	64
4.1.1 基本术语 .....	64
4.1.2 化学反应速率的表示 .....	65
4.2 浓度对化学反应速率的影响 .....	69
4.2.1 质量作用定律 .....	69
4.2.2 具有简单级数反应的速率方程 .....	70
4.3 温度对化学反应速率的影响 .....	74
4.3.1 范特霍夫规则 .....	74
4.3.2 阿伦尼乌斯公式 .....	74
4.3.3 阿伦尼乌斯活化能 .....	75
4.4 化学反应速率理论简介 .....	76
4.4.1 碰撞理论 .....	77
4.4.2 过渡态理论 .....	78
4.5 催化作用简介 .....	80
4.5.1 催化概念及其特征 .....	80
4.5.2 催化反应的机理 .....	82
4.5.3 均相催化 .....	83
4.5.4 多相催化 .....	83
4.5.5 酶催化反应 .....	84
本章小结 .....	85
化学家史话——古德贝格和瓦格 .....	86
化学新知识——多酸光化学的研究进展 .....	86
习题 .....	87
<b>第 5 章 化学平衡原理</b> .....	<b>89</b>
5.1 化学平衡与标准平衡常数 .....	89
5.1.1 化学平衡的基本特征 .....	89
5.1.2 吉布斯自由能与化学平衡——化学反应等温方程式 .....	89

5.1.3	标准平衡常数	90
5.1.4	多重平衡	92
5.2	标准平衡常数的应用	93
5.2.1	判断反应程度	93
5.2.2	预测反应方向	93
5.2.3	计算平衡组成	95
5.3	化学平衡的移动	96
5.3.1	浓度(或分压)对化学平衡的影响	96
5.3.2	压力对化学平衡的影响	96
5.3.3	温度对化学平衡的影响	97
5.3.4	勒夏特列原理	98
	本章小结	99
	化学家史话——范特霍夫	99
	化学新知识——非平衡态热力学	100
	习题	101
<b>第6章</b>	<b>酸碱理论与解离平衡</b>	<b>104</b>
6.1	酸碱理论	104
6.1.1	酸碱理论的发展	104
6.1.2	酸碱的质子理论	105
6.1.3	酸碱的电子理论	107
6.2	弱酸弱碱的解离平衡	110
6.2.1	水的解离平衡与酸碱指示剂	110
6.2.2	一元弱酸、弱碱的解离平衡	113
6.2.3	多元弱酸溶液的解离平衡	116
6.2.4	盐溶液的酸碱平衡	118
6.3	缓冲溶液	124
6.3.1	同离子效应与盐效应	124
6.3.2	缓冲溶液及缓冲原理	126
6.3.3	缓冲溶液 pH 的近似计算	127
6.3.4	缓冲容量和缓冲范围	128
6.3.5	缓冲溶液的配制	129
6.3.6	人体血液中的缓冲系	130

---

本章小结	131
化学家史话——路易斯	131
习题	132
<b>第7章 沉淀与溶解平衡</b>	<b>134</b>
7.1 沉淀与溶解平衡	134
7.1.1 溶解度	134
7.1.2 溶度积	134
7.1.3 溶度积和溶解度的关系	135
7.2 沉淀的生成和溶解	138
7.2.1 溶度积规则	138
7.2.2 同离子效应与盐效应	138
7.2.3 沉淀的酸溶解	140
7.2.4 沉淀的配位溶解	145
7.2.5 沉淀的氧化还原溶解	146
7.3 沉淀与溶解的多重平衡	147
7.3.1 分步沉淀	147
7.3.2 沉淀的转化	150
本章小结	152
化学家史话——阿伦尼乌斯	152
化学新知识——沉淀法制备纳米颗粒	152
习题	154
<b>第8章 电化学基础</b>	<b>156</b>
8.1 氧化还原反应	156
8.1.1 氧化数	156
8.1.2 氧化还原的概念	158
8.1.3 氧化还原反应方程式的配平	159
8.2 原电池与电池电动势	161
8.2.1 原电池	161
8.2.2 原电池的最大电功和吉布斯自由能	165
8.3 电极电势	166
8.3.1 标准氢电极和甘汞电极	166
8.3.2 标准电极电势	167

8.3.3 能斯特方程 .....	168
8.4 电动势与电极电势的应用 .....	174
8.4.1 判断氧化剂和还原剂的相对强弱 .....	174
8.4.2 判断氧化还原反应进行的方向 .....	174
8.4.3 判断氧化还原反应进行的程度 .....	176
8.4.4 相关常数的求算 .....	177
8.4.5 元素电势图及其应用 .....	177
8.5 电解与金属防腐 .....	180
8.5.1 电解 .....	180
8.5.2 腐蚀与防护 .....	182
本章小结 .....	185
化学家史话——能斯特 .....	185
化学新知识——燃料电池 .....	186
习题 .....	187
<b>第9章 原子结构与元素周期律</b> .....	<b>190</b>
9.1 原子核外电子的基本特征 .....	190
9.1.1 原子组成微粒及其相互关系 .....	190
9.1.2 微观粒子的量子化特征 .....	190
9.1.3 微观粒子的波粒二象性 .....	193
9.1.4 测不准原理 .....	194
9.2 单电子原子的结构 .....	194
9.2.1 原子核外电子运动状态的描述方法 .....	194
9.2.2 四个量子数 .....	196
9.2.3 原子轨道与电子云的图形 .....	198
9.3 多电子原子的结构 .....	202
9.3.1 屏蔽效应 .....	202
9.3.2 钻穿效应 .....	202
9.3.3 近似能级图与近似能级公式 .....	203
9.3.4 核外电子的排布规律 .....	206
9.4 元素周期律 .....	208
9.4.1 原子结构与元素周期表 .....	208
9.4.2 原子半径的周期性 .....	210

9.4.3 电离能的周期性 .....	211
9.4.4 电子亲和能的周期性 .....	213
9.4.5 元素电负性的周期性 .....	214
本章小结 .....	216
化学家史话——门捷列夫 .....	217
习题 .....	217
<b>第 10 章 共价键与分子结构</b> .....	<b>221</b>
10.1 共价键理论 .....	221
10.1.1 路易斯理论与 $H_2$ 分子 .....	221
10.1.2 现代价键理论 .....	222
10.1.3 共价键的特点 .....	223
10.1.4 共价键的类型 .....	224
10.1.5 键参数 .....	226
10.2 杂化轨道理论 .....	228
10.2.1 原子轨道的杂化 .....	228
10.2.2 杂化轨道类型与分子的空间几何构型 .....	229
10.3 价层电子对互斥理论 .....	233
10.3.1 价层电子对互斥理论的基本要点 .....	233
10.3.2 价层电子对数的确定 .....	236
10.3.3 稳定结构的确定 .....	236
10.4 分子轨道理论 .....	238
10.4.1 分子轨道的形成 .....	239
10.4.2 分子轨道的应用示例 .....	241
本章小结 .....	244
化学家史话——鲍林 .....	245
化学新知识——富勒烯 .....	245
习题 .....	246
<b>第 11 章 固体结构</b> .....	<b>249</b>
11.1 晶体结构 .....	249
11.1.1 晶体的结构特征 .....	249
11.1.2 晶格理论的基本概念 .....	250
11.2 金属键理论与金属晶体 .....	254

11.2.1 金属键理论	254
11.2.2 等径圆球的密置层与非密置层	258
11.2.3 金属晶体的密堆积结构	259
11.3 离子键理论与离子晶体	261
11.3.1 离子键理论	261
11.3.2 离子晶体的结构型式	263
11.3.3 离子晶体的半径比规则	265
11.3.4 离子键强度与离子晶体的晶格能	267
11.3.5 离子极化与键型变异	270
11.4 分子间作用力与分子晶体	274
11.4.1 分子的偶极矩与极化率	274
11.4.2 分子间力——范德华力	276
11.4.3 氢键	278
11.4.4 分子晶体	282
11.5 原子晶体和混合型晶体	282
11.5.1 原子晶体	282
11.5.2 混合型晶体	283
本章小结	284
化学家史话——德拜	284
化学新知识——红宝石与蓝宝石	285
习题	285
<b>第12章 配位化学基础</b>	<b>288</b>
12.1 配合物的基础知识	288
12.1.1 配合物的组成	288
12.1.2 配合物的分类	290
12.1.3 配合物的命名	292
12.2 配合物的空间构型和异构现象	293
12.2.1 配合物的空间构型	293
12.2.2 配合物的异构现象	294
12.3 配离子的稳定性	297
12.3.1 中心离子本性对配离子稳定性的影响	297
12.3.2 配体本性对配离子稳定性的影响	297

12.3.3 中心离子与配体的关系对配离子稳定性的影响 .....	298
12.4 配合物的价键理论 .....	298
12.4.1 配合物价键理论的要点 .....	298
12.4.2 配离子的空间构型与杂化方式的关系 .....	299
12.4.3 配合物的磁性 .....	300
12.5 配合物的晶体场理论 .....	301
12.5.1 中心离子 d 轨道的能级分裂 .....	301
12.5.2 影响分裂能大小的因素 .....	303
12.5.3 中心离子 d 电子的分布 .....	305
12.5.4 晶体场稳定化能(CFSE) .....	306
12.5.5 配离子的电子吸收光谱 .....	310
12.6 配位平衡 .....	311
12.6.1 配位平衡的表示方法 .....	311
12.6.2 配合物平衡浓度的计算 .....	312
12.6.3 配位平衡的移动 .....	313
12.7 配合物的应用 .....	317
12.7.1 医药方面的应用 .....	317
12.7.2 生物方面的应用 .....	318
12.7.3 化学方面的应用 .....	318
12.7.4 冶金工业的应用 .....	318
12.7.5 其他方面的应用 .....	319
本章小结 .....	319
化学家史话——维尔纳 .....	320
习题 .....	320
<b>第 13 章 氢和稀有气体 .....</b>	<b>323</b>
13.1 氢 .....	323
13.1.1 氢原子的成键特征 .....	323
13.1.2 氢化物 .....	324
13.2 稀有气体 .....	328
13.2.1 稀有气体的发现 .....	328
13.2.2 稀有气体的存在和分离 .....	328
13.2.3 稀有气体的性质和用途 .....	329



13.2.4 稀有气体的化合物 .....	330
本章小结 .....	332
化学史话——莱姆塞和稀有元素的发现 .....	333
习题 .....	334
<b>第 14 章 碱金属和碱土金属 .....</b>	<b>336</b>
14.1 s 区元素概述 .....	336
14.2 s 区元素的单质 .....	337
14.2.1 单质的物理性质和化学性质 .....	337
14.2.2 s 区元素的存在和单质制备 .....	339
14.3 s 区元素的化合物 .....	340
14.3.1 氧化物 .....	340
14.3.2 氢氧化物 .....	343
14.3.3 重要的盐类及其性质 .....	344
14.4 锂、铍的特殊性质——对角线规则 .....	348
14.4.1 锂与镁的相似性 .....	348
14.4.2 铍与铝的相似性 .....	349
14.4.3 硼和硅的相似性 .....	349
本章小结 .....	349
化学史话——光谱分析法与铯、铷的发现 .....	350
习题 .....	351
<b>第 15 章 卤素元素 .....</b>	<b>353</b>
15.1 p 区元素概述 .....	353
15.1.1 元素性质及变化规律 .....	353
15.1.2 多种氧化数 .....	355
15.1.3 化合物的成键特征 .....	355
15.2 卤素 .....	355
15.2.1 卤素的通性 .....	356
15.2.2 卤素单质 .....	357
15.2.3 卤素的氢化物 .....	360
15.2.4 卤化物和多卤化物 .....	363
15.2.5 卤素的含氧化合物 .....	367
15.2.6 拟卤素 .....	373