

高等院校本科生
化学系列教材

邵学俊 董平安 魏益海 编著

无机化学 (第二版)

WU JI HU A XUE

(下册)



全国优秀出版社
武汉大学出版社

无机化学

(下 册)

第二版

邵学俊 董平安 魏益海 编著

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学. 下册/邵学俊, 董平安, 魏益海编著. —2 版. —武汉:
武汉大学出版社, 2003. 3

高等院校本科生化学系列教材

ISBN 7-307-03763-7

I. 无… I. ①邵… ②董… ③魏… II. 无机化学—高等
学校—教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 086088 号

责任编辑: 顾素萍 责任校对: 程小宜 版式设计: 支 笛

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 武汉市新华印刷有限责任公司

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.125 字数: 414 千字

版次: 1996 年 12 月第 1 版 2003 年 3 月第 2 版

2003 年 4 月第 2 版第 2 次印刷

ISBN 7-307-03763-7/O·273 定价: 22.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题,
请与当地图书销售部门联系调换。

内 容 介 绍

本书是在《无机化学》(上、下册)第一版的基础上修订而成,共 23 章,分上、下两册。

第二版保留了第一版的特色,对整个章节结构未作变动,但对具体内容作了较多的补充、删减和调整,力求使教材跟上时代的发展。

上册原理部分包括物质的聚集状态、化学热力学基础、化学反应速率、化学平衡、四大反应与平衡、原子结构以及化学键与分子结构等 11 章。

下册为元素化学,共 12 章。侧重于介绍重要元素和化合物的性质、反应和应用,以及某些性质与结构的关系。为了实施可持续性发展这一人类进步的基本战略,使人类更好地生存、提高生存质量、保障生存安全,在元素化学有关章节中增加了环境化学和生物无机化学等有关内容。

本书可作为综合性大学化学院系无机化学课程和师范院校化学类专业基础化学教材,亦可作为其他各类高等院校普通化学教学参考书。

第二版前言

《无机化学》(上、下册)自出版以来,深受广大读者的欢迎。

为了适应我国经济建设、社会发展和科技进步对人才培养提出的要求,面向 21 世纪,根据广大读者提出的宝贵意见,以及我们在教学实践中的总结,对第一版进行了修订。

修订后的第二版,仍保留第一版具有的深入浅出、承前启后、注重内容的先进性和科学性、对于基本概念和理论的叙述力求阐明物理意义等特点。第二版虽对整个章节结构未作变动,但对具体内容作了较多的补充、删减和调整,力求使教材跟上时代的发展。

第 2 章增加了超临界流体;第 3,4,5 章对一些基本概念和理论如可逆过程和不可逆过程的功和热、标准平衡常数 $K^\ominus$ 与标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系、催化作用机理等内容作了较大的改写;第 6 章对拉平效应作了简单的推导和证明,对软硬酸碱的原理和应用作了进一步说明;第 7 章增加了氢氧化物沉淀的 pH 内容,以资比较;第 8 章增加了用热力学数据计算电极电势和自由能-氧化态图;结构部分增加了电子云的空间分布、分子的磁性等内容。

20 世纪末提出可持续性发展这一人类进步的基本战略,它是人类生存、生存质量和生存安全的保证,其基本化学问题是绿色化学和环境化学。元素特别是金属元素在生命过程中起着重要作用。因此,在元素化学的相应章节中增加了环境化学和生物无

机化学方面的内容。

本书采用 SI 单位制。但考虑到历史的原因和习惯，对某些常用的非 SI 单位也作了介绍，并根据不同的情况和需要加以应用。另外，对各章的习题也作了删减和补充。

本书在修改过程中，参考了国内有关的教材，在此对这些教材的作者表示衷心的感谢。

由于编者学识水平所限，书中错误和不妥之处在所难免，敬望读者批评指正。

编 者

2002 年 8 月于武昌珞珈山

目 录

第 12 章 氢、稀有气体.....	1
12.1 氢	1
12.2 稀有气体	12
习题	19
第 13 章 碱金属与碱土金属.....	21
13.1 金属单质	23
13.2 氧化物与氢氧化物	31
13.3 盐类及配位化合物	38
13.4 碱金属和碱土金属的生物效应	47
习题	50
第 14 章 卤族元素.....	52
14.1 卤素单质	54
14.2 卤化氢和氢卤酸、卤化物	64
14.3 卤素氧化物、含氧酸及其盐	72
14.4 卤素互化物和拟卤化物	83
习题	88
第 15 章 氧族元素.....	90
15.1 氧、臭氧	92
15.2 大气和大气环境保护.....	100

15.3	氧化物和过氧化氢	106
15.4	硫的存在和同素异形体	116
15.5	硫化氢和金属硫化物	119
15.6	硫的氧化物、含氧酸及其盐	122
15.7	硒、碲简介	132
	习题	136
第 16 章	氮族元素	138
16.1	氮	140
16.2	氮的氢化物、铵盐	144
16.3	联氨、羟氨、叠氮酸	150
16.4	氮的氧化物、含氧酸及其盐	154
16.5	磷	163
16.6	磷的氢化物和卤化物	166
16.7	磷的氧化物、含氧酸及其盐	170
16.8	砷、锑、铋	178
16.9	砷、锑、铋的化合物	180
	习题	189
第 17 章	碳族元素	192
17.1	碳	194
17.2	碳的化合物	199
17.3	硅	208
17.4	硅的氢化物和卤化物	209
17.5	二氧化硅、硅酸和硅酸盐	212
17.6	锗、锡、铅	217
17.7	锡、铅的化合物	220
	习题	227

第 18 章 硼族元素	229
18.1 硼	231
18.2 硼的氢化物和卤化物	234
18.3 硼的氧化物、硼酸和硼砂	242
18.4 铝	246
18.5 铝的化合物	248
18.6 镓、铟、铊	252
习题	255
第 19 章 铜族元素与锌族元素	257
19.1 铜、银、金	257
19.2 锌、镉、汞	276
19.3 铜、锌的生物活性及镉、汞的毒性	294
习题	298
第 20 章 过渡元素	301
20.1 过渡元素的通性	302
20.2 过渡金属单质的制备	319
20.3 钛副族	330
20.4 钒副族	337
20.5 铬副族	343
20.6 锰副族	363
20.7 铁系元素	373
20.8 铂系元素	398
20.9 过渡金属的生物无机化学	407
习题	419
第 21 章 镧系元素和铜系元素	425
21.1 镧系元素的性质	425

21.2	镧系元素的化合物·····	432
21.3	镧系元素的提取与应用·····	438
21.4	锕系元素·····	445
21.5	放射性与核反应·····	450
	习题·····	457
第 22 章	元素化学概论 ·····	458
22.1	周期表和元素化学·····	458
22.2	几种特殊的无机化合物·····	466
22.3	水合物和水合金属阳离子·····	474
22.4	生物体中的元素化学·····	480
	习题·····	485
第 23 章	新型无机材料 ·····	486
23.1	概述·····	486
23.2	功能材料·····	490
23.3	新型无机材料的一些特殊结构·····	500
参考文献	·····	505

第 12 章 氢、稀有气体

12.1 氢

12.1.1 概述

氢是周期系中的第一种元素，其原子结构最简单，原子核外只有一个电子，基态时这惟一的电子就处于其价电子轨道 $1s$ 轨道上。由于第一周期仅有氢和氦两种元素，从而使得氢成为一种性质非常特别的元素。氢属于 I A 族，但它与碱金属的性质有很大的差别。在多数化合物中氢的氧化态为 $+1$ ，也可以形成 H^+ 离子，这是与碱金属相似的。氢原子也可以接受一个电子，形成负离子 H^- ，这又与卤素有些相似。氢的电离能远大于碱金属的第一电离能，而电子亲合能远小于卤素的电子亲合能，同时氢还可以和其他元素形成极性范围很宽的共价键，从氢原子一端带部分正电荷到氢原子一端带部分负电荷的情况都有，这是碱金属和卤素都不具有的性质。因此可以说，氢在周期系处于特殊的位置，是一种性质特殊的元素。

氢是宇宙中最丰富的元素，在太阳和许多恒星的大气中含有大量的氢。在地球上，氢的含量也相当丰富，约占地壳质量的 1% 。地球上的氢几乎全部以化合态存在，主要存在于水（包括各种形态的水）和有机化合物中，大气中含有极微量的氢气，天然气和煤矿气中含有少量单质氢。

氢有三种同位素。 ${}^1_1\text{H}$ 的原子核为一个质子, 也称为氕, 其天然丰度为 99.98%。 ${}^2_1\text{H}$ 的原子核由一个质子和一个中子组成, 称为重氢或氘, 常用符号 D 表示, 其天然丰度为 0.02%。 ${}^3_1\text{H}$ 是一种天然放射性同位素, 原子核中含有一个质子和两个中子, 其天然丰度仅为 $10^{-17}\%$, 半衰期为 12.4 年。氢的三种同位素的质量数差别很大, 使得它们的物理性质有显著的差别。例如, H_2 的沸点为 20.38 K, 而 D_2 的沸点则为 23.59 K。它们的化学性质基本相同, 可能在化学反应速率和化学平衡方面会有一些差别。

氢分子具有两种形态, 分别称为正氢和仲氢。这两种形态是因氢分子的两个原子核自旋耦合方式不同而产生的, 称为自旋异构体。氢分子的两个原子核在与分子相垂直的平面上进行自旋, 正氢分子中的两个原子核按自旋平行耦合, 而仲氢分子的两个原子核按自旋反平行耦合。正氢和仲氢分子的化学性质相同而物理性质稍有差别。普通氢气是两种异构体的平衡混合物, 在室温下其平衡混合物中正氢和仲氢的组成比约为 3:1。正氢和仲氢可以相互转化, 但在没有催化剂存在的条件下转化的速率十分缓慢, 达到平衡常需要数月甚至数年的时间。活性炭, O_2 和 NO 等顺磁性分子对正氢和仲氢的转化反应有催化作用。仲氢是低温下比较稳定的形式, 在 20 K 时, 平衡混合物中仲氢的含量高达 99.8%, 而在较高温度下的平衡混合物中, 正氢的含量有所上升, 但正氢的含量不会超过 75%。

氢气是无色、无味、无臭和几乎不溶于水的易燃气体, 是一种最轻的气体, 空气的密度是氢气密度的 14.5 倍。氢气是一种极难液化的气体, 其临界温度为 33.19 K。氢气具有很高的导热性, 用氢气使热物体冷却的速度比用空气冷却的速度快得多。在低温下 (氢的凝固点为 13.95 K) 固态氢为绝缘体, 但人们认为氢是 I A 族元素, 也应有金属化的氢存在。在高压条件下, 有人已经观察到了金属氢。氢的一些重要性质列于表 12-1 中。

表 12-1

氢的一般性质

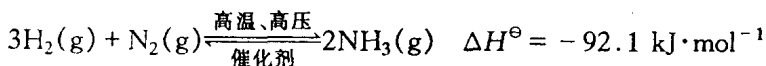
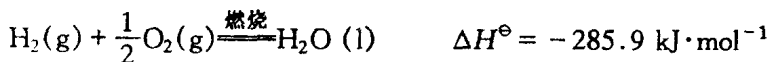
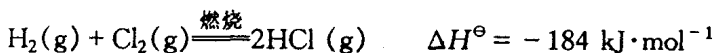
氢原子的性质		氢气的性质	
原子序数	1	键能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	436
价电子组态	$1s^1$	键长/pm	74
原子半径/pm	32	熔点/K	13.95
H^+ 离子半径/pm	10^{-3}	沸点/K	20.38
H^- 离子半径/pm	208	临界温度/K	33.19
电离能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1312	临界压力/kPa	1297
电子亲和能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	72.9	气体密度/($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.08988
电负性	2.1	溶解度/($\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{O}$)	0.0182(20℃)

12.1.2 氢气的化学性质与应用

1. 氢气的化学性质

氢分子中的 $\text{H}-\text{H}$ 键能 ($436\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 比一般单键键能高很多 (如 Cl_2 分子中 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键能为 $239\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，所以在常温下氢气表现出的化学性质并不活泼，除能与单质氟快速反应而发生爆炸外，与其他单质和化合物一般不起作用。但在加热、光照或其他合适的条件下，氢能同许多元素的单质或化合物发生反应。氢气的主要反应如下：

(1) 同非金属单质直接反应生成相应的氢化物。例如卤素、氧、氮等单质都能直接与氢气反应：



硫、硒、碳及其他一些非金属单质也可以在加热或高温条件下直接同氢气反应，生成这些元素的氢化物。

(2) 许多金属单质在高温下可直接同氢气反应生成离子型氢化物或金属型氢化物。碱金属及钙、锶、钡在高温下与氢气反应生成的氢化物为离子型氢化物。例如，



在高压和中等高的温度下，大多数过渡金属及内过渡金属可以与氢气反应生成金属型氢化物。

(3) 氢气具有较强的还原性。许多元素的氧化物或卤化物在高温下同氢气反应而被还原为单质。例如，



铁的氧化物被氢气还原的过程受到人们的重视，这一还原过程在铁系催化剂的应用及氧化铁磁记录材料的生产中有着重要的意义。用氢气还原氧化铁时可发生如下反应：



在温度不是很高（300~400℃）和 H_2 的浓度适当时，还原产物是具有催化活性的 Fe_3O_4 ，而当温度较高或 H_2 的浓度较大时，则可能生成 FeO 或 Fe 。

在室温下，氢气的还原能力并不强，只有很少的化合物可以被其还原，例如，在常温下将氢气通入氯化钯溶液可以沉淀出黑色的金属钯：

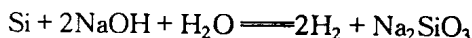
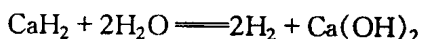
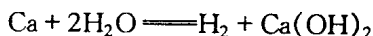


这一反应可以用来检验氢气的存在。

(4) 氢气可以参与一些重要的有机化学反应。在合适的温度、压力、催化剂的条件下， H_2 可以与 CO 反应合成一系列有机化合物，如甲醇等。不饱和碳氢化合物通过加氢可以形成饱和碳氢化合物，在石油化工、油脂加工、有机合成等工业部门都要用到这类反应。

2. 氢气的制备

在实验室一般是用金属锌与稀硫酸反应，有时在一些特定的条件下也可以用金属钙或氢化钙与水反应，或用硅粉与氢氧化钠溶液反应来制备少量氢气：



在工业上大规模生产氢气主要有如下方法：

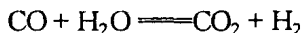
(1) 电解水制氢

在特制的电解槽中用镀镍的铁电极电解 $NaOH$ 或 KOH 的稀水溶液，在阴极产生氢气，在阳极产生氧气。电解水制得的氢气纯度较高， H_2 含量可达 99.9%，但耗电量较大。用这种方法生产的氢气一般用于电子工业部门和一些有机合成工艺中。在氯碱工业中，电解饱和 $NaCl$ 水溶液时，在电解槽的阴极也产生大量的氢气，这种氢气主要用于合成盐酸和其他化工生产中。

(2) 烃类水蒸气转化法

在有催化剂存在的条件下，气态烃在高温下与水蒸气反应可以产生大量氢气，这是现代工业中大规模制氢的主要方法。天然气、石油裂化气中含有大量甲烷及各种低碳烃类，是生产氢气的主要原料。石脑油（泛指精制、半精制或未经精制的轻质石油产品）的主要成分是低碳烃类，也可用作烃类水蒸气转化制氢的原

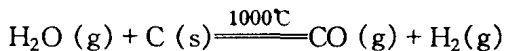
料。以甲烷为例,水蒸气转化的基本反应为



反应温度一般控制在 800°C 左右,以金属镍为催化剂。

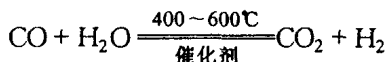
(3) 水煤气法

水蒸气通过炽热的焦炭层或煤层时可以发生如下反应:



$$\Delta H^\ominus = 131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这种使固体燃料气化的方法称为水煤气法,生成的 CO 和 H_2 的混合气体叫做水煤气。上述气化反应是一吸热过程,为了保持炉内有较高的温度,在实际生产中常交替地通入空气和水蒸气。水煤气中的 CO 可通过下述反应进一步转化为氢气:



3. 氢气的用途

大量的氢气用于合成氨。氨是一种极其重要的基本无机化工原料,是生产尿素等各种氮肥、生产硝酸及其他化工产品的原料。烃类水蒸气转化法及水煤气法所制得的氢主要用于合成氨。氢气还用于盐酸的合成及各种有机化工产品的合成和加工过程中。在石油的化学加工过程中,既有氢气产生,也需要消耗氢气,所消耗的氢气直接由产生的氢气供给。

利用氢气的还原性可以从某些氧化物或氯化物中制取高纯度的单质。例如,用来生产半导体材料的超纯硅,就是用氢气还原纯净的 SiCl_4 或 SiHCl_3 而制得的。

将氢气流引入电弧中,或在低气压时进行高压放电,可以产生原子氢。原子氢仅能存在半秒钟左右,很快就重新结合成氢分子,并放出大量的热。若用原子氢的气流撞击金属板,则原子氢

结合成分子氢的反应热足以使像钨这样的高熔点金属很快熔化。在生产实践中，人们就利用原子氢焰来熔焊一些高熔点的金属和合金。原子氢又是一种极强的还原剂，在室温下它可以将 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{I})$ 的氧化物或氯化物还原为金属。

4. 氢能源

氢气燃烧时放出大量的热，单位质量氢气燃烧所放出的热量比单位质量的碳、烃类、硼烷燃烧所放出的热量都要多，可见氢气是一种高能燃料。氢气燃烧的惟一产物是水，不会对环境造成污染，所以氢气也是一种清洁的能源。能源问题是当今世界上普遍关注的重大问题，能源短缺及能源生产和利用过程中的污染问题是制约经济发展的重要因素之一。氢能源的开发和利用理所当然地受到科技界的重视。

氢能源的开发涉及氢气的产生、氢气的储存及利用三个方面的问题。而如何生产出廉价的氢气及找到安全而方便的储存和运输方式是必须首先要解决的两个问题。

利用太阳能来分解水而产生氢气是一种最理想的途径，如果能在工业装置中实现用太阳能直接光解水的过程，将是氢能源开发的重大突破。研究和寻找光解水的高效催化剂是实现这一目标的关键，目前这一研究工作虽有一定的进展，但还远远达不到工业化生产的要求。

目前氢气的储存和运输一般是使用高压钢瓶，这种储存方式既不方便也不够安全。所以，人们想找到合适的材料能将氢气储存起来，在需要时又可以很方便地进行释放，这种具有可逆地吸收和放出氢气的性质的材料称为储氢材料。一些金属或合金能与氢形成金属型氢化物，利用这种氢化物的形成和分解就可以实现储氢和放氢。五镍化镧是一种比较好的储氢材料，它同氢气存在如下平衡：

