

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 HUA XUE

(上册)



全国优秀出版社
武汉大学出版社

无机化学

(上册)

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. 上册/邵学俊,董平安,魏益海编著. —2版. —武汉:
武汉大学出版社,2002.10
高等院校本科生化学系列教材
ISBN 7-307-03654-1

I. 无… II. ①邵… ②董… ③魏… 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(2002)第 050961 号

责任编辑:顾素萍 责任校对:王 建 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:16.5 字数:426千字 插表:1

版次:1994年11月第1版 2002年10月第2版

2003年4月第2版第2次印刷

ISBN 7-307-03654-1/O·265 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 1 章 绪 论	1
1.1 化学研究的对象和特点	1
1.2 化学的发展和展望	3
1.3 无机化学简介	7
1.4 学习无机化学的方法	11
第 2 章 物质的聚集状态	13
2.1 气体	13
2.2 液体与液晶	28
2.3 溶液	33
2.4 固体	45
2.5 等离子体	51
习题	52
第 3 章 化学热力学基础	55
3.1 热力学常用术语	56
3.2 热力学第一定律	58
3.3 热化学	63
3.4 化学反应的自发性	80
习题	94

第 4 章 化学反应速率	97
4.1 化学反应速率	98
4.2 反应速率定律	102
4.3 温度对反应速率的影响	110
4.4 催化剂对反应速率的影响	114
4.5 反应速率理论简介	119
习题	125
第 5 章 化学平衡	128
5.1 化学反应的可逆性和化学平衡	128
5.2 平衡常数及其计算	130
5.3 平衡常数关系式的应用	142
5.4 化学平衡移动	148
习题	159
第 6 章 酸碱理论	162
6.1 质子酸碱理论	162
6.2 缓冲溶液	181
6.3 非水溶剂酸碱	187
6.4 路易斯酸碱	190
6.5 软硬酸碱	195
习题	198
第 7 章 沉淀-溶解平衡	200
7.1 溶度积常数	200
7.2 沉淀-溶解平衡的移动	206
7.3 分步沉淀与沉淀的转化	217

习题	221
第 8 章 氧化还原反应与电化学	223
8.1 基本概念	223
8.2 电极电势	231
8.3 电极电势的应用	248
8.4 电势图解	259
8.5 电化学的应用	274
习题	289
第 9 章 原子的电子结构和周期律	293
9.1 氢原子光谱和玻尔学说	293
9.2 微观粒子的基本属性	300
9.3 核外电子运动状态及其运动规律	304
9.4 原子核外电子排布和元素周期系	316
9.5 元素某些性质的周期性	334
习题	345
第 10 章 化学键与分子结构	348
10.1 离子键	348
10.2 经典路易斯学说	359
10.3 共价键理论	362
10.4 价层电子对互斥模型	383
10.5 键参数、分子的极性和磁性	390
10.6 金属晶体、金属键	396
10.7 分子间作用力和氢键	402
习题	412

第 11 章	配位化合物	414
11.1	配位化合物的基本概念	414
11.2	配位化合物的化学键理论	431
11.3	配位化合物的稳定性	458
11.4	配位平衡及平衡移动	469
	习题	481
附录 I	常用物理常数	486
附录 II	难溶电解质的溶度积常数	487
附录 III	标准电极电势	490
附录 IV	一些物质的热力学性质	502
附录 V	配合物的稳定常数	513

第 1 章 绪 论

1.1 化学研究的对象和特点

化学是自然科学中一门基础学科。自然科学的研究对象是运动的物质，即研究物质的运动形式。物质的运动形式具有多样性，化学主要研究物质的化学运动，即物质的化学变化。物质的化学变化具有自身的特殊性，这种特殊性主要是组成物质的分子、原子或离子的分解和化合，并常伴有能量、颜色、物态等物理性质的变化。

物质的化学变化基于物质的化学性质，而化学性质与物质的组成和结构密切相关，因此，物质的组成、性质、结构和反应成为化学研究的主要内容。化学还研究物质的化学变化与外界条件的关系以及化学反应的规律性。所以，化学是在分子、原子或离子层次上研究物质的组成、性质、结构和反应及其相互关系的科学。

化学作为一门科学，虽只有三百多年的历史，但在自然科学中占有重要的地位，并且这种地位随科学的发展不断得到加强。特别是 20 世纪以来，由于化学发展的高度分化和高度综合，与其他科学的相互渗透、相互交叉，使得化学与多种学科关联，化学科学的发展大大地促进了其他科学的发展。物理学为近代化学的发展提供了现代化的研究方法和测试手段，物理学的发展与新材料的合成和研究密切相关，化学和固体物理是材料科学的基础。

础,可以说材料科学是这两门科学相互渗透的结果。化学与生物学相结合,在分子水平上研究生物体,给生命科学以及医学和农业带来新的发展。化学与地理学相结合,对于探索天体的起源和演变都有重要意义。20世纪末提出可持续性发展这一人类的基本战略,其基本化学问题是绿色化学和环境化学,这对保证人类生存质量和生存安全有着重要的意义。

应该指出的是,由于化学是研究物质及其变化的科学,化学不仅与其他科学密切相关,而且在自然科学中起着举足轻重的作用。

各门科学都有自身的特点,化学科学的特点可以概括为如下几方面。

(1) 实验性

任何一门自然科学都是以科学实验(包括观察和测试)作为直接的基础,科学实验是自然科学赖以建立、检验和发展的动力。由于化学是从物质自身特点的变化中了解物质的组成、结构和性能,又要从物质的组成、结构和性能的分析中进一步认识物质自身的特点和变化。这一方面说明化学的实验性能,另一方面表明化学实验的手段和技术要先进。1967年合成冠醚化合物,由于这类化合物对金属离子具有选择性的配合性,因此引起了世界上有关科学家的兴趣和重视,而这类化合物的合成和研究都是以化学实验为基础的。1987年诺贝尔化学奖获得者就是三位合成了这类具有特殊结构和性能的环状化合物的化学家,他们为实现人们长期寻求合成类似具有天然蛋白质功能的有机化合物取得了开拓性的成就。对于冠醚化合物及其配合性能的研究,不仅要合成有关化合物,而且还要测定其组成和配合性能,这就需要有多种先进的仪器和实验技术。如果要进一步研究冠醚配合物的结构,还必须在实验室培养出单晶,然后用四圆衍射仪作结构分析。当然最后结构的分析判断,不仅要综合各种实验结果,还要从理论上加以分析。

(2) 理论性

化学的发展来自于实践和社会的发展。化学虽然要应用其他科学的有关理论,但是在长期的发展中化学形成了自身的概念、定律和理论。这些定律和理论不仅可以用来说明物质的性质、结构和反应以及它们之间的关系,而且可以指导某些新化合物的合成。1962年,巴特列根据理论分析和计算认定 O_2, Xe 具有相似的电离能; $O_2PtF_6, XePtF_6$ 具有相似的晶格能,因此合成了第一个稀有气体化合物 $XePtF_6$ 。

由于化学变化的特殊性,使用特定的概念、定律和理论是化学学科的一个重要特点。例如,1661年提出元素概念,正是由于这一概念的提出,才为化学元素的相继发现及其系统化直至物质组成理论的建立奠定了基础。质量守恒定律(1789年)、定比定律(1799年)、倍比定律(1803年)等化学基本定律的发现,不仅反映了物质组成的定量关系和化学反应的质变和量变特点,而且为近代化学原子论的建立打下了基础。量子理论的提出和发展,对从微观上认识物质的结构具有划时代的意义。

(3) 应用性

科学变为直接的生产力是近代科学技术的特点。从化学的发展来看,化学的产生、研究来源于生产的需要,又走在生产的前面。在古代,化学知识和化学工艺都是以原始的实用化学形式相结合;在近代,化学主要是化工生产、化工技术与化学理论化的形式相结合;在现代,化学则以理论与化工技术进而与化工生产转化的形式相结合。

1.2 化学的发展和展望

化学的发展可分为三个时期。从化学的萌芽到17世纪中期为古代化学时期;从17世纪后半期波义耳把化学确立为科学至19世纪90年代中期为近代化学时期;从19世纪90年代末至20

世纪以来为现代化学时期。

在古代,除数学、力学和天文学具有一定的相对独立性外,科学并没有分化,化学没有具体的研究对象,科学的化学也不存在。化学只是以知识的形态存在着,在实际生活中积累化学知识,这个时期的化学知识主要来源于4个方面。①古代实用化学,这是一些具体工艺中的化学知识,如陶瓷、冶金、酿造等。②古代的物质观,即人类对自然万物的本原、构成及其变因的认识。③炼金术,即炼丹术,这是化学最原始的形式。④冶金、医学的出现,它们在从炼金术到科学化学的转变中起到了桥梁作用。古代化学时期,化学虽经历了漫长的岁月,但只是积累了一些零散的化学现象和事实,并未建立严格的化学概念和理论,化学并未成为一门科学。但古代化学的萌芽和发展在人类认识自然和改造自然的历史长河中仍起着重要作用。

近代化学时期,历时两个半世纪。在以往积累的事实和经验的基础上,加之实验化学又有许多新的发现,化学成为一门科学,逐渐提出一系列的概念、定律和理论。在科学的发展中,建立起以研究元素及其化合物性质为主要内容的无机化学;以研究碳氢化合物及其衍生物为主要内容的有机化学;以研究物质化学组成的鉴定方法为主要内容的分析化学;以应用物理方法和数学处理研究化学热力学、化学动力学和物质结构为主要内容的物理化学,并具备了一定的实验基础和理论基础。在应用方面,兴起了化学工业、化工生产、化工技术与化学理论相结合的研究方法。19世纪20年代,维勒人工合成了尿素,说明无机和有机之间没有不可逾越的鸿沟。19世纪,化学已进入繁荣昌盛时期,成为带头的学科之一。

19世纪90年代末至20世纪以来为现代化学时期。在现代化学时期,化学开始从宏观领域进入微观领域,把宏观和微观研究结合起来,可以更深刻地揭示物质结构和化学现象的本质。微观化学从量子化学、结构化学和核化学三个方向发展并向许多方

面渗透,特别是表现在化学动力学、生命化学和元素的人工合成等方面。在实验技术上,由于物理学、计算机的发展和工业生产水平的提高,各种先进新型仪器设备相继出现,从而促进化学实验水平的全面提高。20世纪末提出可持续性发展这一人类进步的基本战略,它包括保证人类生存、生存质量和生存安全三个方面。其基本化学问题归属于绿色化学和环境化学,二者是不可分割的。绿色化学是要从“源头”上杜绝不安全的因素,环境化学是研究环境中物质间相互作用的科学。

20世纪的化学无论是在基础研究、化学工业、实验技术方面,还是化学理论等方面都有着高速的发展和创新。

综观化学科学的过去和现状,21世纪化学科学发展总的趋势是:

(1) 微观与宏观结合。

以微观结构研究为基础的药物和材料的计算机辅助设计将成为研究的热点。但在研究微观世界的同时不能忽视宏观化学热力学和化学动力学的研究。而微观研究和宏观研究相结合,在研究生命科学、材料科学和环境科学时是尤为重要的。

(2) 动态与静态相结合。

静态研究主要是采用合成-测试-表征-结构的模式。但是作为研究物质化学变化的化学学科,一直重视化学过程的研究。近年来把微观概念引进反应过程的微观动力学研究有了重大的突破,形成了现代化学的一个热点。另外,用计算机模拟分子间作用的过程表明将来化学过程微观动态跟踪研究的可能性。将来化学既要从分子层次认识静态结构和性质的关系,又要研究发生的动态过程。

现代化学有着与以往各个时期不同的特点,可以概括为如下几方面。

(1) 发展速度快

现代化学发展速度快,无论是化学成果和水平都在日新月异

变化。如美国《化学文摘》是国际上权威的检索刊物,以其资料多、报道快而著称,《化学文摘》中摘录了反映化学发展的有关论文。其论文数目,1907年创刊时为11 847条,1977年增加到436 887条,1990年达到 1×10^6 条。又如,1995年完成了100万种有关化合物的设计和合成。可见化学发展速度之快。

(2) 应用性广

化学工业几乎与国民经济的所有部门联系在一起,这是现代化学最明显的特点。20世纪以来,化学工业及与化学工业相关的各个领域如粮食、能源、交通、材料、医药、国防以及人们的衣、食、住、行等都有着巨大的变化和发展。甚至电视、磁带和激光等物理效应也要依赖化学提供新物质和新材料。

20世纪50~60年代,世界的总生产量大约增加了3倍,而在同一时期,化工产品的产量增加了20倍。1961~1970年,世界工业产品的年平均增长率为6.7%,而同期化工产品增长率为9.7%。从化工产品的数量来看,20世纪70年代初,城市居民日常生活所用的化工产品为400种左右,其中大约60种为纺织品,200种为日常生活用品,50种用于医药,50种用于食品。另外,为了生产食品,还需要约900种不同的化学试剂。在物质生产的各个部门约100多万种物品来自于化学工业。已知的化合物近450万种,与此同时,在实验室每天能合成近200种新的化合物,1990年,化合物达1 000多万种。

(3) 实验技术高

现代化学的实验水平空前提高,这主要表现为实验仪器的精密程度高,自动化程度高,为现代化学打下了牢固的物质基础。例如,近年来发现的 C_{60} 分子是研究的热点之一。20个六元环和15个五元环拼成一个类似足球的圆球,60个碳原子位于60个顶点,位于球面上,碳原子间的化学键和烯烃双键相似,故取名为球烯。 C_{60} 是一种介于无机和有机之间的物质,这种非经典的物质具有重要科学研究意义。

C_{60} 的发现,说明当今化学实验水平空前提高,因为60个碳原子组成稳定的球烯,若没有现代化的高分辨的质谱、核磁共振、高效的液相色谱分离技术等实验手段,这种原子团簇的物质是很难发现的。

(4) 理论水平高

现代化学理论水平有了新的发展。现代化学不仅要研究宏观方面的化学问题,而且要探索微观领域中的问题。化学键的价键理论、分子轨道理论和配位场理论成为现代化学重要理论的基础。20世纪60年代以来,量子化学借助电子计算机的应用,有了新的发展,促进了分子结构,特别是生物大分子的结构和功能的研究。量子化学的计算结果,为分子设计开辟了道路。分子轨道对称守恒原理的提出,使分子轨道理论从分子静态的研究发展到化学反应的动态研究。

(5) 分支学科多

现代化学突破了原有的化学研究范围,同其他基础学科相互交叉、结合为许多分支学科或边缘学科。现代化学正是站在化学的交叉性、边缘性的前沿来预测化学的发展。如无机化学与固体物理结合形成了无机固体化学;无机化学与生物学结合形成了无机生物化学;无机化学与有机化学结合形成了金属有机化学。

回顾化学的发展史,可以清楚地看到化学在社会发展和人类进步中所起的作用。科学家们断言,化学将成为先导科学,21世纪将是化学时代。

1.3 无机化学简介

无机化学是研究元素及其化合物的制备、性质、反应、结构和相互关系的一门化学分支。

人类最早接触到的化学知识是无机化学。15世纪后半期以来,人类逐渐积累了较多的无机化学知识,这是无机化学成为化