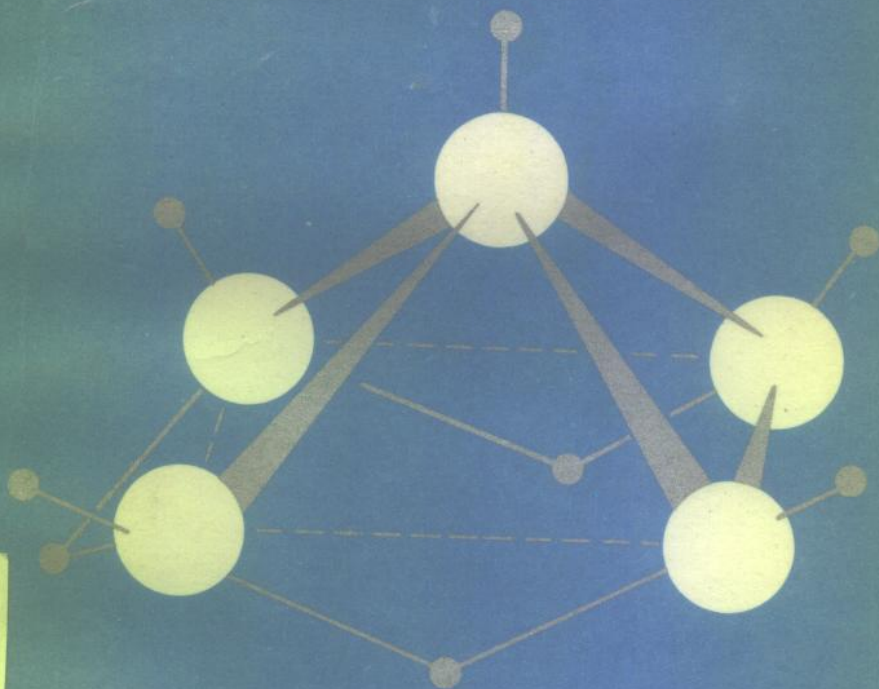


邵学俊 董平安 魏益海 编著

# 无机化学(上)

WUJI HUAXUE (SHANG)



武汉大学出版社

WUHANDAXUECHUBANSHE

061

100073

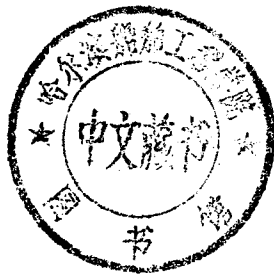
S 35

1

# 无机化学

上册

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/邵学俊等编著——武汉:武汉大学出版社,  
1994.11

ISBN 7-307-00473-9

I. 无…

Ⅰ. 邵…

Ⅲ. 无机化学

N. O61

**武汉大学出版社出版发行**

(430072 武昌 珞珈山)

武汉正佳公司激光照排

武汉市皇冠彩印厂印刷

(430014 武汉市铭新街79号)

1994年11月第1版 1997年1月第2次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:14.875 插表:1

字数:380千 印数:3001—6000

ISBN 7-307-00473-9/O·43 定价:14.40元

本书如有印装质量问题,请寄印刷厂调换

## 内 容 提 要

全书分上下两册,上册为无机化学原理部分,下册为元素部分。原理部分包括绪论、物质的状态、化学热力学基础、化学反应速率、化学平衡、酸碱理论、沉淀-溶解平衡、氧化还原与电化学、原子结构与元素周期律、化学键与分子结构、配位化合物等 11 章。

本书可作为综合大学化学系无机化学课程以及师范院校化学类专业基础课教材,亦可供其它各类高等院校普通化学课程的教学参考书。

## 前 言

本书是根据国家教委 1992 年颁布的关于“化学专业培养规格和教学要求”，考虑两种规格人才培养目标，结合我们多年的教学实践编写而成。该书与武汉大学无机化学基础课教学组编写的《无机化学实验》教材相配套。

全书分上下两册出版，上册为无机化学原理部分，下册为元素部分。化学原理部分包括物质状态、化学热力学、化学反应速率、化学平衡、物质结构，以及与四大反应和平衡相关的基本原理和理论等 11 章。

无机化学是化学专业重要的基础课，具有承前启后的作用，可谓基础的基础。在编写过程中，我们考虑学生的实际情况和无机化学的历史发展，结合无机化学的现状，以近代无机化学的基础理论为起点，注重内容的先进性和科学性。对于基本概念和基础理论的叙述，力求讲清物理意义，深入浅出。元素部分侧重于重要元素和化合物的基本性质、制备和实际应用，以及某些重要性质和结构的关系，以期学生将基本原理和基础理论与元素和化合物的性质结合起来，从而提高分析问题和解决问题的能力。

曹瑰华参加本书编写的某些工作。席美云、万婕、姚荣桂等多年参加无机化学教学，对本书的编写出版给予支持和帮助。在此一并表示衷心感谢。

由于编者学识水平有限，书中如有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

邵学俊 董平安 魏益海

1994 年 6 月于武汉大学

# 目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 物质的聚集状态	12
2.1 气体	12
2.2 液体	24
2.3 溶液	28
2.4 固体	39
2.5 液晶 等离子体	43
习题	46
第 3 章 化学热力学基础	49
3.1 热力学常用术语	50
3.2 热力学第一定律	52
3.3 热化学	56
3.4 化学反应的自发性	70
习题	82
第 4 章 化学反应速率	85
4.1 化学反应速率	86
4.2 反应速率定律	89
4.3 温度对反应速率的影响	96
4.4 催化剂对反应速率的影响	101
4.5 反应速率理论简介	105
习题	111
第 5 章 化学平衡	114
5.1 化学反应的可逆性和化学平衡	114
5.2 平衡常数及其计算	116
5.3 平衡常数表示式的应用	128

5.4	化学平衡移动	133
	习题	143
<b>第6章</b>	<b>酸碱理论</b>	<b>146</b>
6.1	质子酸碱理论	146
6.2	缓冲溶液	163
6.3	非水溶剂酸碱	168
6.4	路易斯酸碱	171
6.5	软硬酸碱	176
	习题	177
<b>第7章</b>	<b>沉淀-溶解平衡</b>	<b>179</b>
7.1	溶度积常数	179
7.2	沉淀-溶解平衡的移动	185
7.3	分步沉淀与沉淀的转化	195
	习题	199
<b>第8章</b>	<b>氧化还原与电化学</b>	<b>200</b>
8.1	基本概念	200
8.2	电极电势	209
8.3	电极电势的应用	222
8.4	元素电势图和电势-pH图	233
8.5	电化学的应用	245
	习题	261
<b>第9章</b>	<b>原子的电子结构和周期律</b>	<b>265</b>
9.1	氢原子光谱和玻尔理论	265
9.2	微观粒子的基本属性	272
9.3	核外电子运动状态及其运动规律	275
9.4	原子核外电子排布和元素周期系	285
9.5	元素某些性质的周期性	301
	习题	313
<b>第10章</b>	<b>化学键与分子结构</b>	<b>315</b>
10.1	离子键理论	315
10.2	经典路易斯学说	324

10.3	价键理论 .....	328
10.4	分子轨道理论 .....	341
10.5	价层电子对互斥模型 .....	347
10.6	键参数、分子的极性 .....	354
10.7	金属晶体、金属键 .....	359
10.8	分子间作用力和氢键 .....	363
	习题 .....	372
第 11 章	配位化合物 .....	374
11.1	配位化合物的基本概念 .....	374
11.2	配位化合物的化学键理论 .....	388
11.3	配位化合物的稳定性 .....	412
	习题 .....	433
附录 I	常用物理常数 .....	437
附录 II	难溶电解质的溶度积常数 .....	437
附录 III	标准电极电势 .....	439
附录 IV	一些物质的热力学性质 .....	450
附录 V	配合物的稳定常数 .....	460



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 化学研究的对象和特点

化学是自然科学的一门基础学科。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,化学是研究物质的化学运动,即物质的化学变化。物质化学运动形式具有自身的特殊性,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,并常伴有能量和物态的变化。

物质的化学变化是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,可以认为化学是在分子、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,但在自然科学体系中占有重要的地位,并且在科学发展中不断得到加强。特别是 20 世纪以来,由于化学发展的高度分化和高度综合,与其它学科的相互渗透、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它科学的发展。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,而物理学的发展与新材料的合成和研究分不开,化学和固体物理是材料科学的基础,可以说材料科学是这两门学科相互渗透的结果;化学与生物学相结合,在分子水平上研究生物体,给生命科学以及农业和医学带来新的发展;化

学与地学相结合,对于探索天体的起源和演变都具有重要的意义。

应该强调的是,由于化学是研究物质及其变化的科学,因此,化学不仅与其它学科密切相关,而且在自然科学中起着举足轻重的作用,化学与其它学科的关系可以示意如下。

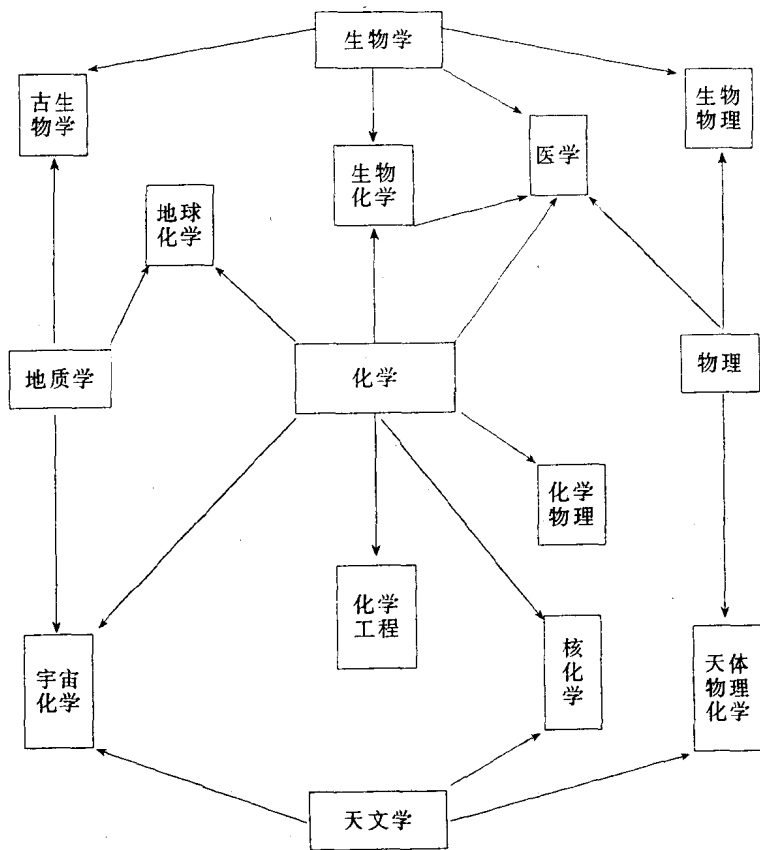


图 1-1 自然科学之间的关系

各门学科都有自身的特点,化学的特点可以概括为如下几点。

(1)实验性

任何一门自然科学都是以科学实验(包括观察、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强,另一方面表明化学实验的手段和技术要先进。1967年发现冠醚化合物,由于这类化合物对金属离子具有选择性的络合性,因此引起了世界有关科学家的兴趣和重视,而这类化合物的发现和研究都是以化学实验为基础。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质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。对于冠醚化合物的合成和络合性能的研究,不仅要合成有关的化合物,而且还要测定其组成和络合性能,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。化学虽然要应用其它学科的有关理论,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,巴特列根据理论的分析 and 计算认定  $O_2 \cdot Xe$  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  $XePtF_6$ 。由于化学运动的特殊性,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)、定比定律(1799)、倍比定律(1803)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。量子力学理论的提出和发展,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的形式相结合;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,除了数学、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四个方面。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、医药的出现,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,加之实验化学上又有许多新的发现,化学成为一门科学,逐渐提出一系列的概念、定律和理论。在学科的发展上,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;以应用物理学方法和数学处理研究化学热力学、化学动力学、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。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,把宏观和微观的研究结合起来,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,由于物理学的发展和生产水平的提高,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。化学研究方向从宏观到微观、从定性到定量、从静态到动态的方向发展。

现代化学有着与以往各个时期不同的特点。

#### (1)发展速度快

现代化学的发展速度快,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、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11847条,1977年增加到436887条,1990年达 $1 \times 10^6$ 条。70年代美国用于化学研究的基金在整个研究基金的分配比例中是最高的,保持在20%左右。

#### (2)应用性广

化学工业几乎与国民经济的所有部门交联在一起,这是现代化学最明显的特点。化工产品广泛地应用于物质生产的许多部门,

如玻璃与陶瓷的生产、冶金、造纸工业、建筑业、食品工业、医药生产等都是借助于物质的化学变化而得到所需的产品,甚至电视、磁录和激光等物理效应也要依赖化学提供新物质和新材料。

本世纪 50~60 年代十年间,世界的总生产量大约增加了 3 倍,而在同一时期,化工产品的产量则增加了 20 倍。1961~1970 年的十年间,世界工业产品的年平均增长率为 6.7%,而同期化工产品为 9.7%。预计本世纪末,世界化工产品的交易额将增长 3~8 倍,化学在各工业部门中将占第一位。从化工产品的数量来看,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,在实验室里每天能合成近 200 种新的化合物。1990 年,化合物达 1000 多万种。

### (3) 实验水平高

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,为研究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”。 $C_{60}$  分子的发现,说明当今化学实验水平空前提高,因为只有 60 个碳原子的简单而稳定的物质,若没有现代化的高分辨的质谱、核磁共振、高效的液体色谱分离技术等实验手段,这类原子团簇是很难发现的。 $C_{60}$  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的科学研究意义。

### (4) 理论水平高

现代化学理论水平有了新的发展。现代化学不仅研究宏观方面的化学问题,而且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。本世

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体系的动态研究。

#### (5) 分支学科多

现代化学突破了原有化学的研究范围,同其它基础学科相互交叉、结合为许多分支学科或边缘学科。现代化学正是站在化学发展的交叉性、边缘性的前沿来预测化学的发展,分析其基本特点。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。科学家们预测,到 2000 年地球上的人口将增加到 65 亿,人类生活和活动的全部领域都离不开化学,因此,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、结构及其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学重要组成部分和分支学科的萌芽阶段。由 18 世纪后半期到 19 世纪初期无机化学进入第二阶段,即无机化学成为化学的一个分支,有了很大的发展,到 1869 年,共发现了 63 种化学元素。从 19 世纪的最后十年到本世纪 40 年代的半个世纪中,无机化学的进展迟缓,其主要工作是合成新的化合物和分析方法的改进,其间虽然积累了极丰富的资料,但除根据周期定律提出了一些关系外,并未形

成理论使之连贯起来。20世纪50年代以后,无机化学得以复兴,出现了欣欣向荣的局面。无机化学的复兴主要是由于量子力学理论的发展,从而使无机化学的经验材料得以系统化和理论化。另一个原因是现代化的光学、电学和磁学等测试仪器和技术的出现和发展,足以使物质的微观结构和宏观性能联系起来。60年代以后,无机化学又有了新的发展,出现了与无机化学有关的交叉学科和边缘学科。

材料、能源和信息科学是现代文明的三大支柱,化学被认为是这三大支柱的中心科学。随着微电子技术、能源、光通讯、海洋开发等新技术的发展,无机化学成为化学学科中最活跃、最富生命力的基础和前沿学科,下面仅就无机固体化学和生物无机化学作一简要介绍。

### 1. 无机固体化学

无机固体化学又叫无机材料化学,它是无机化学、固体物理和材料科学的交叉学科,是在原子水平上了解无机新材料的组成、结构和性能的关系的基础上发展起来的。其研究的主要内容是:固相反应、晶体的组成和生长、固体的结构、固体的表面化学等,以及无机固体物质作为材料应用的实际可能性。当今人类所用的材料中,无机材料占有重要的地位,高新技术领域所用的材料80%以上为无机材料,如半导体、电子陶瓷、磁性材料、激光光源材料、光纤材料、超导材料等。

光纤材料又称光通讯纤维,是具有导光特性的石英纤维,由化学气相沉积制得。光导纤维通讯是用光波传送信息,传送信息容量比电缆容量大几万倍,具有传输耗能低、体积小、电绝缘性能好、耐腐蚀、不受雷击、保密性能好等优点。新的一类氟玻璃光纤材料还可以提高其透明度。我国光纤通讯材料不仅有广泛和深入的研究,而且已用于通讯,在武汉建有最先进的光纤光缆有限公司。

超导材料是一种重要的无机固体材料。在温度和磁场都小于一定数值的条件下,导体材料的电阻和磁感应都突然变为零的性



质称为超导性,具有超导性的物质叫超导材料。电阻突然发生转变的温度称为超导材料的临界温度。1986年以来,探索高临界温度的超导材料取得了重大突破,继发现 Ba-La-Cu-O 体系后,某些不含稀土元素的复合氧化物体系超导材料,其临界温度突破 100K。超导的应用将引起电力工业的革命。

超微粒子以及某些独特的性质受到人们的重视,它们在催化中的应用展示了一个富有活力的研究领域。近年来发现一系列金属(如 Ni、Fe、Cu、Au 等)微粒子沉积在冷冻的烷烃基质上,经特殊处理后,金属粒子有断裂 C—C 键或加成到 C—H 键之间的能力,如 Ni、Fe 等形成稳定的具有  $M_xC_yH_z$  组成的金属有机粉末,对催化氢化具有极高的活性。

## 2. 生物无机化学

它是无机化学、生物学、医学等多种学科的交叉学科,本世纪 60 年代形成和发展起来。其研究对象是生物体内的金属(少数非金属)元素及其化合物,特别是痕量金属元素和生物大分子配体形成的配合物,如金属酶和金属蛋白质,研究它们的结构、性质和生物活性之间的关系,以及在生物体系中参与反应的反应机理。由于金属元素是一系列酶和蛋白质的重要组成部分,因此,在生命过程中起着重要的作用。金属元素的含量在人体内失调将导致金属缺乏症或中毒等疾病,影响人的正常生长和发育,如克山病与缺 Se、Mo 等元素有关,缺 Zn、Cr 会导致糖尿病,Ca 失调与原发性高血压有关,Pb、Cd、As 的污染及 Se 失调与癌症病发有关。

顺式-二氯二氨合铂(Ⅰ)( $Pt(NH_3)_2Cl_2$ )已成功地作为一种抗癌药物临床用于医学,它于 1845 年首次被合成,1893 年测定了其结构,1965 年发现顺铂的抗癌活性,这一发现引起了人们极大的兴趣,并应用于临床。现在一些新的更有效的抗癌药物如顺式-二氯戊烯胺合铂(Ⅰ)( $Pt(C_5H_9NH_2)_2Cl_2$ )、顺式-三氯茂钛相继发现。我们相信,不久的将来危害人类生命最大的疾病——癌症将被征服。