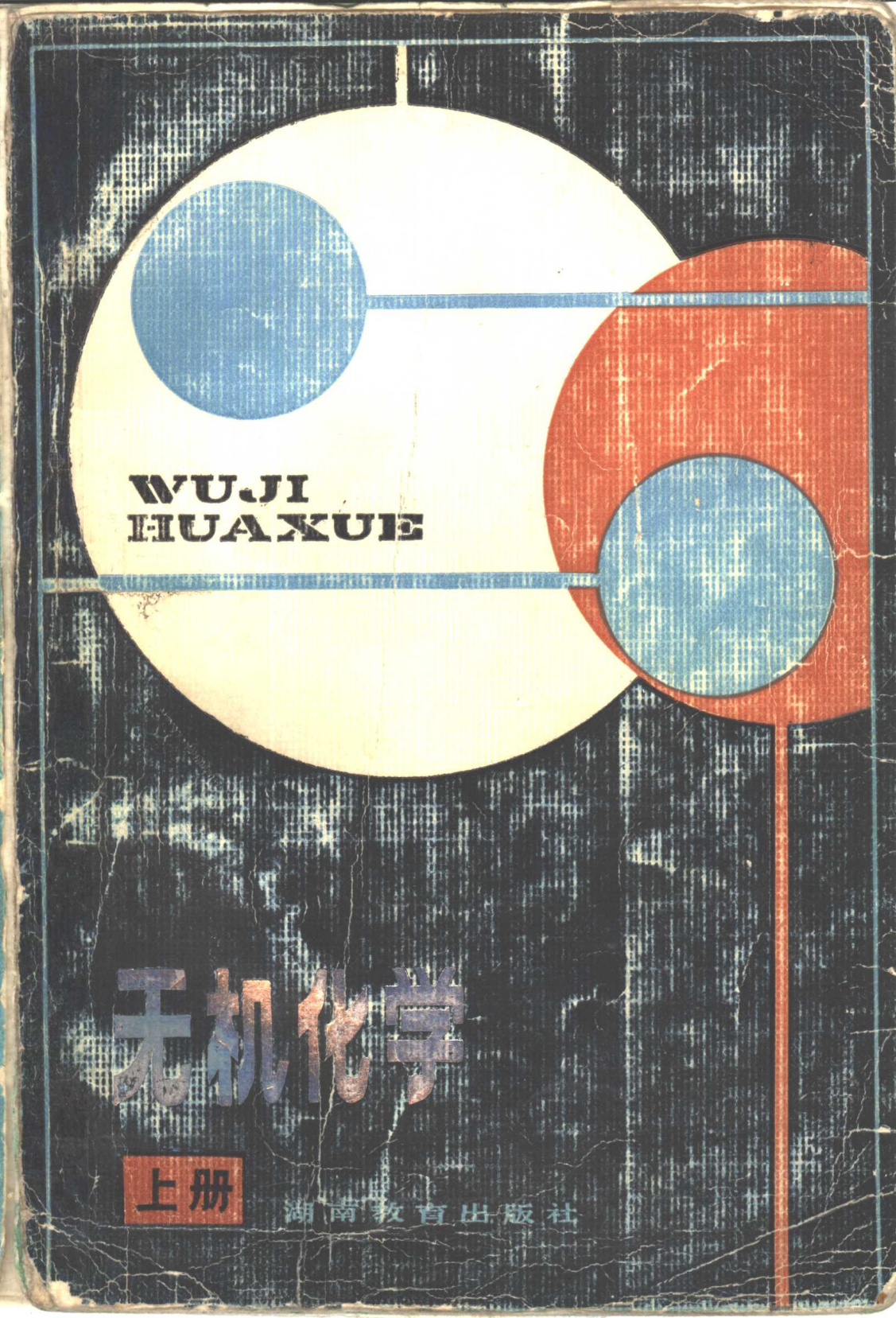




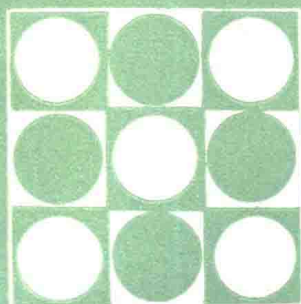
WUJI  
HUA XUE

# 无机化学

上册

湖南教育出版社

06/  
22/



# 无机化学 上册

..... 张祥麟 • 主编 • ..... 湖南教育出版社 • .....

# 无机化学

上册

张祥麟 主编

责任编辑：欣 彬

湖南教育出版社出版（长沙市展览馆路14号）

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

1983年8月第1版第1次印刷

字数：268,000 印张：11.875 印数：1—10,800

统一书号：7284·237 定价：1.45元

# 前 言

本书是在中南矿冶学院原用的《无机化学》讲义的基础上,根据1982年冶金工业部教育司领导下制定的《无机化学教学大纲》(高等学校冶金类专业试用,140学时)加以修订、补充而成的教学用书;编写时参考了教育部工科化学教材编审委员会1980年上海会议制定的《无机化学教学大纲(草案)》(高等学校化工类专业用,140学时)及该委员会1982年芜湖会议制定的《高等工业学校无机化学教学大纲的补充说明》。

编写本书时注意了以下几点:

1.贯彻“少而精”原则,对重点问题力求写清楚;采纳冶金系统高等院校大多数有一定代表性的无机化学教师的意见,将主要基础理论部分集中编写,并特别注意深入浅出地说明理论问题。

2.注意教材内容的科学性。

3.注意教材的系统性,以期不仅便于教学,而且有利于培养学生的逻辑思维能力。

4.在元素及其化合物部分,除适当讨论一些规律外,对一些重要物质的个性作了一定的介绍。编者认为,如果忽视物质的个性,就无从辨别物质,也不能正确地使用它们,从而对于将它们彼此分离也会束手无策。为使本教材能适应较多专业使用,编入了较多的物质,其中大部分内容用小字排印,以便各专业取舍。

此外，还有代表性地介绍了一些物质的制备和结构方面的知识，以利于读者对物质性质的掌握。

芜湖会议指出：“化学反应速度和化学平衡、电离平衡、分子结构中的离子键、极性分子和非极性分子等等，都是本课程的基本内容，但又与现行中学化学有重复，各校可根据学生实际情况，妥善处理。”据此，本教材中仍简要地编入了这些内容。教学时可建议同学自学或采用其他的办法处理。

本书由王开毅、刘承科、张祥麟(主编)、陈超球、舒万银五人分工编写，随后由主编统一修改，再经五人集体讨论，最后由主编定稿。

本书由刘绍湖同志绘制插图，在此表示感谢。

限于编者水平，书中错误及不妥之处在所难免，欢迎使用本书的师生及其他同志批评指正。

张祥麟

一九八三年二月

于中南矿冶学院化学系

# 目 录

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| <b>第一章 物质的状态和化学变化 .....</b>  | <b>1</b>  |
| § 1—1 物质及其运动 .....           | 1         |
| § 1—2 物质的聚集状态 .....          | 2         |
| (一) 气态 .....                 | 3         |
| (二) 液态 .....                 | 10        |
| (三) 固态 .....                 | 13        |
| § 1—3 化学变化的普遍特征 .....        | 14        |
| (一) 化学变化中的质量守恒 .....         | 14        |
| (二) 热化学 .....                | 15        |
| 习 题 .....                    | 20        |
| <b>第二章 化学反应速度和化学平衡 .....</b> | <b>22</b> |
| § 2—1 化学反应的速度 .....          | 22        |
| § 2—2 影响反应速度的因素 .....        | 23        |
| (一) 浓度、温度和催化剂对反应速度的影响 .....  | 24        |
| (二) 活化分子和有效碰撞 .....          | 25        |
| (三) 浓度对反应速度的影响的定量关系 .....    | 26        |
| (四) 影响多相反应速度的因素 .....        | 29        |
| § 2—3 化学平衡 .....             | 31        |
| (一) 可逆反应和化学平衡 .....          | 31        |
| (二) 浓度平衡常数 .....             | 32        |
| (三) 压力平衡常数 .....             | 39        |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| § 2—4 化学平衡的移动 .....             | 43 |
| (一) 浓度对化学平衡的影响 .....            | 43 |
| (二) 压力对化学平衡的影响 .....            | 45 |
| (三) 温度对化学平衡的影响 .....            | 48 |
| (四) 平衡移动原理 .....                | 48 |
| (五) 反应速度和化学平衡的综合考虑 .....        | 49 |
| 习 题 .....                       | 50 |
| <b>第三章 化学热力学的初步介绍</b> .....     | 55 |
| § 3—1 焓 .....                   | 56 |
| (一) 内能 .....                    | 56 |
| (二) 焓和焓变 .....                  | 57 |
| (三) 过程的自发性和焓变 .....             | 60 |
| § 3—2 熵 .....                   | 62 |
| § 3—3 自由能 .....                 | 64 |
| (一) 自由能和自发过程 .....              | 64 |
| (二) 标准自由能变化 .....               | 66 |
| (三) 标准自由能变化和平衡常数的关系 .....       | 67 |
| (四) 温度对自由能变化及平衡常数的影响 .....      | 69 |
| 习 题 .....                       | 73 |
| <b>第四章 电解质溶液</b> .....          | 75 |
| § 4—1 弱电解质的电离 .....             | 75 |
| (一) 弱电解质的电离平衡及电离常数 .....        | 76 |
| (二) 弱电解质的电离度 .....              | 78 |
| (三) 弱电解质溶液中的同离子效应 .....         | 81 |
| (四) 分步电离 .....                  | 83 |
| § 4—2 水的电离和水溶液的酸碱性 .....        | 87 |
| (一) 水的离子积 .....                 | 87 |
| (二) 水溶液的酸碱性 with 氢离子浓度的关系 ..... | 88 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| (三) pH值和pOH值 .....             | 90  |
| (四) 酸碱指示剂 .....                | 91  |
| § 4—3 缓冲溶液 .....               | 94  |
| (一) 缓冲溶液pH值的计算 .....           | 94  |
| (二) 缓冲溶液的选择和配制 .....           | 100 |
| § 4—4 强电解质在溶液中的状况 .....        | 101 |
| (一) 强电解质的表观电离度 .....           | 101 |
| (二) 离子的浓度和活度 .....             | 102 |
| (三) 非缔合型和缔合型强电解质 .....         | 104 |
| § 4—5 盐类的水解 .....              | 105 |
| (一) 各类盐的水解和水解常数 .....          | 105 |
| (二) 盐类水解时pH值及盐类水解度的计算 .....    | 112 |
| (三) 盐类的水解平衡的移动 .....           | 115 |
| § 4—6 酸碱的质子理论 .....            | 118 |
| (一) 酸碱的概念 .....                | 118 |
| (二) 酸碱反应 .....                 | 119 |
| (三) 酸碱的相对强弱 .....              | 122 |
| 习 题 .....                      | 123 |
| <b>第五章 难溶电解质沉淀的生成和溶解</b> ..... | 126 |
| § 5—1 难溶电解质的溶度积和溶解度 .....      | 126 |
| (一) 难溶电解质的溶度积 .....            | 126 |
| (二) 难溶电解质的溶度积和溶解度的关系 .....     | 129 |
| (三) 同离子效应对电解质溶解度的影响 .....      | 132 |
| (四) 盐效应对电解质溶解度的影响 .....        | 133 |
| § 5—2 沉淀的生成和溶解 .....           | 134 |
| (一) 溶度积规则 .....                | 134 |
| (二) 沉淀的生成 .....                | 135 |
| (三) 分步沉淀 .....                 | 137 |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| (四) 沉淀的溶解 .....                | 141        |
| § 5—3 沉淀的转化 .....              | 146        |
| (一) 难溶电解质转化为更难溶电解质 .....       | 146        |
| (二) 难溶电解质转化为溶解度稍大的电解质 .....    | 147        |
| 习 题 .....                      | 149        |
| <b>第六章 原子结构和元素周期律</b> .....    | <b>151</b> |
| § 6—1 氢原子光谱和玻尔的原子结构理论 .....    | 151        |
| (一) 氢原子光谱的规律性 .....            | 152        |
| (二) 玻尔的氢原子模型 .....             | 153        |
| § 6—2 氢原子结构的现代理论 .....         | 155        |
| (一) 薛定谔方程和波函数 .....            | 155        |
| (二) 量子数、波函数和轨道 .....           | 157        |
| (三) 氢原子的 $s$ 态 .....           | 158        |
| (四) 氢原子中电子云的径向分布图 .....        | 161        |
| (五) 氢原子中原子轨道的角度分布图 .....       | 163        |
| (六) 氢原子中电子云的角度分布图 .....        | 165        |
| (七) 电子云的界面图 .....              | 166        |
| § 6—3 多电子原子中核外电子的分布 .....      | 168        |
| (一) 泡里不相容原则 .....              | 169        |
| (二) 能量最低原则 .....               | 171        |
| (三) 洪特规则 .....                 | 175        |
| § 6—4 原子核外电子的分布与元素周期表的关系 ..... | 176        |
| (一) 各周期元素原子的电子层结构 .....        | 176        |
| (二) 元素周期律的实质 .....             | 186        |
| § 6—5 电离能、电子亲和能和电负性 .....      | 189        |
| (一) 电离能 .....                  | 189        |
| (二) 电子亲和能 .....                | 191        |
| (三) 原子的电负性 .....               | 192        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 习 题 .....                     | 192 |
| <b>第七章 化学键和分子结构</b> .....     | 195 |
| § 7—1 离子键理论 .....             | 195 |
| (一) 离子键的形成 .....              | 195 |
| (二) 离子的特征 .....               | 197 |
| § 7—2 价键理论 .....              | 201 |
| (一) 价键理论的初创和发展 .....          | 201 |
| (二) 电子配对法的基本内容 .....          | 203 |
| (三) $\sigma$ 键和 $\pi$ 键 ..... | 206 |
| (四) 配位键 .....                 | 208 |
| (五) 杂化轨道理论 .....              | 208 |
| (六) 非极性键和极性键 .....            | 213 |
| (七) 键能、键长和原子的共价半径 .....       | 214 |
| § 7—3 价层电子对互斥理论 .....         | 216 |
| § 7—4 分子轨道理论简介 .....          | 222 |
| 习 题 .....                     | 232 |
| <b>第八章 晶体结构</b> .....         | 234 |
| § 8—1 晶体和无定形固体 .....          | 234 |
| (一) 晶体的一般特征 .....             | 234 |
| (二) 晶格 .....                  | 235 |
| (三) 无定形固体 .....               | 236 |
| § 8—2 离子晶体 .....              | 237 |
| (一) 离子晶体中几种最简单的结构型式 .....     | 238 |
| (二) 离子晶体中配位数与离子半径比关系 .....    | 239 |
| (三) 离子晶体的晶格能 .....            | 242 |
| § 8—3 原子晶体 .....              | 244 |
| § 8—4 分子晶体 .....              | 245 |
| § 8—5 金属晶体和金属键 .....          | 246 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| (一) 金属晶体的紧密堆积 .....          | 246 |
| (二) 金属键 .....                | 249 |
| (三) 金属单质的一般性质 .....          | 250 |
| § 8-6 单质的晶体结构 .....          | 251 |
| § 8-7 原子半径 .....             | 253 |
| 习 题 .....                    | 255 |
| <b>第九章 氧化还原反应和电极电位</b> ..... | 257 |
| § 9-1 氧化还原反应 .....           | 257 |
| (一) 氧化数的概念 .....             | 257 |
| (二) 氧化还原反应的实质、氧化剂和还原剂 .....  | 259 |
| § 9-2 氧化还原反应方程式的配平 .....     | 261 |
| (一) 氧化数法 .....               | 261 |
| (二) 离子——电子法 .....            | 264 |
| § 9-3 原电池 .....              | 267 |
| § 9-4 电极电位的由来和测定 .....       | 270 |
| § 9-5 影响电极电位的因素 .....        | 275 |
| (一) 浓度对电极电位的影响 .....         | 276 |
| (二) 溶液的酸碱性对电极电位的影响 .....     | 279 |
| (三) 沉淀的生成对电极电位的影响 .....      | 281 |
| § 9-6 氧化还原平衡与电极电位的关系 .....   | 282 |
| (一) 氧化还原反应进行的方向 .....        | 283 |
| (二) 氧化还原反应进行的次序 .....        | 285 |
| (三) 氧化还原反应进行的程度 .....        | 285 |
| 习 题 .....                    | 290 |
| <b>第十章 稀有气体、氢、分子间力</b> ..... | 293 |
| § 10-1 元素的工业分类 .....         | 293 |
| § 10-2 稀有气体 .....            | 294 |
| (一) 稀有气体的性质和用途 .....         | 295 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| (二) 稀有气体的化合物 .....             | 296 |
| § 10—3 范德华力 .....              | 298 |
| (一) 极性分子和非极性分子 .....           | 299 |
| (二) 分子的极化 .....                | 301 |
| (三) 范德华力的本质 .....              | 302 |
| (四) 范德华力对物质性质的影响 .....         | 305 |
| § 10—4 离子的极化 .....             | 307 |
| § 10—5 氢 .....                 | 309 |
| (一) 氢气的制备 .....                | 310 |
| (二) 氢气的性质 .....                | 312 |
| § 10—6 氢键 .....                | 316 |
| 习 题 .....                      | 320 |
| <b>附录</b> .....                | 322 |
| 一 单位及换算因数 .....                | 322 |
| 二 在不同温度下饱和水蒸气的压力 .....         | 324 |
| 三 热力学数据 .....                  | 325 |
| 四 某些弱酸和弱碱的电离常数 (25℃) .....     | 326 |
| 五 某些难溶电解质的溶度积常数 (18~25℃) ..... | 327 |
| 六 原子的第一电离能 .....               | 329 |
| 七 元素的电负性 .....                 | 330 |
| 八 离子半径 .....                   | 332 |
| 九 原子的电子亲和能 .....               | 334 |
| 十 键能 .....                     | 335 |
| 十一 单质的熔点、沸点、密度、硬度 .....        | 336 |
| 1. 单质的熔点和沸点 .....              | 336 |
| 2. 单质的密度和硬度 .....              | 338 |
| 十二 原子半径 .....                  | 340 |
| 十三 主族元素的单质的晶体结构类型 .....        | 342 |

|                   |                                 |            |
|-------------------|---------------------------------|------------|
| 十四                | 标准电极电位 .....                    | 343        |
| 十五                | 元素在地壳中的含量 .....                 | 355        |
| 十六                | 二元化合物及简单含氧酸的中式盐(即正盐)的命名法 .....  | 356        |
| 十七                | 离子的极化率 .....                    | 358        |
| 十八                | 氧化物的水合物的酸碱性 .....               | 360        |
| 1.                | 第一主族——第七副族元素特征氧化物的水合物的酸碱性 ..... | 360        |
| 2.                | 第一副族——第七主族元素特征氧化物的水合物的酸碱性 ..... | 361        |
| 十九                | 生成硫酸盐的元素在周期表中的位置 .....          | 362        |
| 二十                | 生成硝酸盐的元素在周期表中的位置 .....          | 363        |
| 二十一               | 生成碳酸盐的元素在周期表中的位置 .....          | 364        |
| 二十二               | 某些配离子的稳定常数 .....                | 365        |
| 1.                | 某些配离子的稳定常数及其对数值 .....           | 365        |
| 2.                | 某些配离子的逐级稳定常数及其对数值 .....         | 366        |
| <b>习题答案 .....</b> |                                 | <b>367</b> |
| <b>元素周期表</b>      |                                 |            |

# 第一章 物质的状态和化学变化

## States of Substance and Chemical Change

自然科学的研究对象是运动着的物质。“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的”<sup>①</sup>。化学是自然科学的一个分支。在本课程中首先明确一下化学上所指的物质的概念和化学运动的特点是必要的。

### § 1—1 物质及其运动

#### Matter and Its Motion

世界是物质的。自然科学把运动着的物质 (Matter) 区分为实物 (Substance) 和场 (Field) 两种基本形态。实物包括电子、质子、中子等所谓基本粒子和原子核、原子、分子、单质、化合物、生物等；场包括电磁场，介子场等。

化学中所说的物质一般指的是实物，尤其常指单质和化合物。

物质和运动是分不开的。没有不运动的物质，也没有无物质的运动。运动是物质的存在形式。“人的认识物质，就是认识物质的运动形式”<sup>②</sup>。恩格斯把物质的基本运动形式，按其从低级（简

---

① 恩格斯，〈自然辩证法〉，人民出版社，227（1971）。

② 〈毛泽东选集〉，人民出版社，283（1968）。

单)到高级(复杂)的顺序归结为以下四种:机械运动、物理运动(包括热运动、电磁运动等)、化学运动、生命运动。化学上所说的化学反应就是指化学运动。

物质的每一种运动形式都有其特殊的本质。例如,化学运动是原子与原子间的结合方式发生改变的过程,而原子核的组成不发生改变,即原子没有发生根本变化。

高级的运动形式是由低级的运动形式发展起来的。因此,高级的运动形式包含着低级的运动形式。例如,化学运动常伴随着热运动或电运动等,而生命运动总是包含着化学运动和其他更低级的运动。但是,决不能把高级的运动形式归结为低级的运动形式,因为每种运动形式都具有不同于比它较低级的运动形式的本质特点。机械唯物主义者把物质的一切运动形式归结为机械运动一种形式,显然是错误的。

探讨各种不同运动形式的矛盾和规律,就构成了各种不同学科的研究对象和任务。化学是研究化学运动即化学变化及其规律的科学。为了达到研究化学变化及其规律的目的,必须研究物质的组成、结构、性质以及它们之间的关系。

无机化学是化学的一个分支,其研究对象为一切单质以及除碳氢化合物及其衍生物以外的一切化合物即无机化合物。

## § 1—2 物质的聚集状态

### Aggregative States of Substance

不少物质(化合物或单质)都有气态、液态、固态三种聚集状态。物质的每种聚集状态都有各自的特点。在生产实践和科学

实验中使用物质时，三种聚集状态的物质都会用到。因此必须知道每种聚集状态的特点，以便更好地使用物质。

### (一) 气 态

气态物质通常称为气体，一般是由分子组成的。气体能够完全充满任何形状和任何体积的容器。这反映气体的分子与分子间的作用力小，分子的运动很自由，分子易于向各个方向扩散。在平常温度及平常压力下，气体分子本身的体积比气体所占的体积要小得多。例如，在标准状况下，即在标准温度（0℃）和标准压力（1大气压）下，气体分子本身的体积仅约为气体所占的体积的几百分之一到千分之一左右。所以气体容易被压缩而减小体积。显然，压缩气体时，并不是气体分子本身被压小，而是使分子与分子间的距离减小了。气体的分子在不停的运动中互相碰撞或碰撞其他物体，在一次碰撞和另一次碰撞之间作直线运动，碰撞后变更方向，继续运动。气体的许许多多分子碰撞容器壁或其他物体，则表现为气体的压力。

#### 1. 气体状态方程式

在定量地使用物质时，对于固体是称它们的质量；对于液体，称质量和量体积都可以，量体积要方便些，尽管精确度较差；对于气体，由于气体的密度一般很小，称气体的质量很不方便；因此在绝大多数情况下，是量它们的体积（虽然精确度较差）。应该注意的是，一定量的气体的体积是随温度和压力的变更而变更的，所以量气体的体积时，必须同时记下温度和压力。

在中学物理学中已经学习过，一定量的某气体，若在绝对温度为 $T_1$ 、压力为 $P_1$ 时，体积为 $V_1$ ，当绝对温度改变为 $T_2$ 、压力改变为 $P_2$ 时，体积改变为 $V_2$ ，则实验证明，这六个量之间有下面的

关系①:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-1)$$

对于1摩尔的某气体, 当它从任一一定状态(压力、体积、绝对温度分别为 $P$ 、 $\tilde{V}$ 、 $T$ )变到标准状况(压力、体积、绝对温度分别为 $P_0$ 、 $\tilde{V}_0$ 、 $T_0$ )时, 应有

$$\frac{P\tilde{V}}{T} = \frac{P_0\tilde{V}_0}{T_0} \quad (1-2)$$

的关系。如用一个常数 $R$ 代替  $P_0\tilde{V}_0/T_0$ , 则

$$P\tilde{V} = RT \quad (1-3)$$

对于 $n$ 摩尔的气体, 当它从任一状态( $P$ 、 $V$ 、 $T$ )变到标准状况( $P_0$ 、 $V_0$ 、 $T_0$ )时, 由于在标准状况下,  $n$ 摩尔的气体的体积  $V_0 = n\tilde{V}_0$ , 因此有

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_0 \times n\tilde{V}_0}{T_0} = nR$$

$$PV = nRT \quad (1-4)$$

(1-4)式称为气体状态方程式。

$R$ 称为摩尔气体常数, 其数值与选用的压力和体积的单位有关。若压力用大气压(atm), 体积用立方分米(dm<sup>3</sup>)②为单位, 则因

$$P_0 = 1 \text{ atm} \text{ ③}$$

---

① 本章中涉及气体量的关系的一些公式和常数, 仅对理想气体(见后文)才是严格准确的。

② 1立方分米(dm<sup>3</sup>) = 1升(l)。dm<sup>3</sup>属国际单位。国际单位制中规定l仍可与dm<sup>3</sup>并用。

③ 在计算题中说“1大气压”时, 有时含有1大气压的精确值(在这里可看作1.0000大气压)的意思。在计算题中说“1摩尔”等时也有类似上述的意思。