

高等学校试用教材

无机化学

天津大学普通化学教研室编

上册

高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

上册

天津大学普通化学教研室编

高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

上册

天津大学普通化学教研室编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 10.5 插页 1 字数 254,000

1983 年 11 月第 1 版 1984 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—11,500

书号 13010·0931 定价 1.30 元

前 言

本书是根据1980年8月教育部审定的高等工业学校无机化学教学大纲(草案)的基本要求编写的。编写过程中参考了1982年5月高等学校工科化学教材编审委员会关于无机化学教学大纲的补充说明。本书可供高等工业学校化工类各专业用作无机化学教材。

本书初稿于1981年5月完成后,经本校近两年的教学实践,于1983年3月在工科无机化学教材评选会上评审通过。会议认为本书基本符合无机化学教学大纲的要求,并对本书提出了进一步修改的意见。

编写本书时,根据我们教学实践中的体验,结合当前工科无机化学教学的实际,侧重考虑了以下几点:

(1) 在内容的选材方面,力求符合工科无机化学教学大纲的基本要求。注意精选内容,尽量删去与中学重复的部分,又要保持课程本身的系统性。

(2) 注意教材内容起点适当,与现行的全日制十年制学校高中化学教材衔接。尽量使内容选材的深广度和分量适当,以便在规定的教学时数内完成。

(3) 注意理论联系实际。加强基本理论在元素化学部分的应用;在元素化学部分适当联系生产和生活实际。

(4) 力求便于自学。在篇幅允许的范围内,叙述力求循序渐进、深入浅出、通俗易懂;计算有例题;有些章节后附有本章节的内容小结,以利于学生系统掌握和巩固所学的知识。

(5) 根据教育部1978年关于教材采用国际单位制的通知精

神,本书基本采用国际单位制。但是鉴于目前教学的实际情况,对于个别计量单位如大气压(atm)等仍暂时沿用。

(6) 本课程的总学时数(包括实验)为140学时。本书中打*号部分,不属教学基本要求,可根据教学需要灵活选用。

参加本书编写工作的有沈君朴(1~5章)、杨宏孝(6~8章)、马福华(9~16章)、孙玲(17~20章),全书由杨宏孝统稿并由马福华复核。在本书编写过程中,得到教研室许多教师的大力协助和支持。因此本书实际上是我们教研室教师共同努力的成果。

在本书修改过程中,得到了工科无机化学编审小组的具体指导;南京化工学院张瑞钰、合肥工业大学孔荣贵、华东纺织工学院谢洛琳、浙江工学院刘国毅、北京化工学院李秀琳和成都科技大学沈敦瑜对本书提出了许多宝贵的修改意见;特别是工科无机化学编委曹庭礼,受工科无机化学编审小组的委托担任本书修改后的复审,付出了辛勤的劳动。在此,对以上曾热情帮助过我们的各位老师一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中存在缺点和错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

天津大学化工系普通化学教研室

一九八三年六月

目 录

第一章 化学反应速度和化学平衡	3
§ 1-1 体系和相的概念	1
(一) 体系	1
(二) 相	2
§ 1-2 化学反应速度	2
§ 1-3 反应的活化能	5
(一) 有效碰撞的概念	5
(二) 活化分子与活化能	6
(三) 活化能与反应热的关系	9
§ 1-4 影响化学反应速度的因素	10
(一) 浓度对反应速度的影响	10
(二) 温度对反应速度的影响	13
(三) 催化剂对反应速度的影响	15
(四) 影响多相反应速度的因素	17
§ 1-5 化学平衡及其移动	18
(一) 化学平衡的特征	18
(二) 平衡常数	19
(三) 化学平衡的移动	22
(四) 化学平衡及其移动的有关计算	25
习题	31
第二章 化学热力学基础	35
§ 2-1 基本概念及术语	35
(一) 体系和环境	35
(二) 状态函数	35
(三) 功和热	36
(四) 内能	38
§ 2-2 焓和焐变	39

(一) 能量守恒与转化	39
(二) 焓和焓变	40
(三) 盖斯(Г. И. Гесс)定律	42
§ 2-3 生成焓和燃烧焓	44
(一) 标准生成焓	44
(二) 标准燃烧焓	46
*§ 2-4 化学反应的自发性	48
(一) 化学反应的自发性	48
(二) 熵和熵变	49
(三) 自由焓和自发过程	50
(四) 标准自由焓和标准生成自由焓	53
*§ 2-5 自由焓与平衡常数的关系	54
习题	57
第三章 电解质溶液和电离平衡	59
§ 3-1 弱电解质的电离平衡	60
(一) 弱电解质的电离平衡和电离常数	60
(二) 一元弱酸或弱碱溶液中离子浓度的计算	61
(三) 电离度	64
(四) 电离平衡的移动、同离子效应	65
(五) 多元弱酸的电离——分步电离	67
*§ 3-2 强电解质在溶液中的状态	70
(一) 缔合型强电解质和非缔合型强电解质	70
(二) 活度和活度系数	71
§ 3-3 缓冲溶液	72
(一) 缓冲作用的基本原理	72
* (二) 缓冲溶液的缓冲能力	75
* (三) 缓冲溶液的选择和配制	76
§ 3-4 盐类的水解	78
(一) 盐类的水解反应	78
(二) 水解常数	80
(三) 盐类水解的计算	83
(四) 分步水解	85
(五) 影响水解度的因素	87
§ 3-5 酸碱理论的新发展	90

(一) 酸碱的溶剂理论.....	92
(二) 酸碱的质子理论.....	94
习题.....	98
第四章 沉淀反应及其平衡.....	101
§ 4-1 难溶电解质的溶度积和溶度积规则.....	101
(一) 溶度积常数.....	101
(二) 溶解度和溶度积的相互换算.....	103
(三) 溶度积规则.....	106
§ 4-2 沉淀-溶解平衡的移动.....	108
(一) 同离子效应和盐效应.....	108
(二) 沉淀的生成.....	109
(三) 沉淀的溶解.....	114
(四) 分步沉淀.....	118
(五) 沉淀的转化.....	121
习题.....	122
第五章 氧化还原反应、电化学基础.....	125
§ 5-1 氧化值的概念和氧化还原方程式的配平.....	125
(一) 氧化值(又称氧化数).....	125
(二) 氧化还原反应方程式的配平.....	128
§ 5-2 原电池.....	130
§ 5-3 电极电位.....	134
(一) 双电层的概念.....	134
(二) 电极电位.....	136
(三) 影响电极电位的因素.....	139
§ 5-4 电极电位的应用.....	144
(一) 判断原电池的正、负极, 计算原电池的电动势.....	144
(二) 判断氧化还原反应进行的方向.....	145
(三) 判断氧化还原反应进行的程度.....	148
§ 5-5 元素标准电极电位图和电位-pH图.....	153
(一) 元素标准电极电位图及其应用.....	153
*(二) 电位-pH图及其应用.....	156
习题.....	161
第六章 原子结构和元素周期律.....	166

§ 6-1 原子光谱和能级的概念	166
(一) 原子光谱	166
(二) 玻尔的氢原子模型	167
§ 6-2 核外电子运动的状态	170
(一) 微观粒子及其运动的特性	170
(二) 描述微观粒子运动的基本方程——薛定谔方程简介	176
(三) 波函数和原子轨道	177
(四) 几率密度和电子云	181
(五) 量子数	183
§ 6-3 核外电子的排布和元素周期系	188
(一) 核外电子排布原理	188
(二) 多电子原子轨道的能级	189
(三) 核外电子的排布和元素周期系	192
(四) 屏蔽效应	200
§ 6-4 元素性质和原子结构的关系	202
(一) 元素金属性和非金属性	202
(二) 电离能和电子亲和能	206
(三) 电负性	211
习题	213
第七章 分子结构	217
§ 7-1 离子键	218
(一) 离子键	218
(二) 离子的结构特征	219
§ 7-2 价键理论	223
(一) 共价键的形成	224
(二) 电子配对法的要点	225
(三) 共价键的特征	225
(四) 原子轨道的重叠	227
(五) σ 键和 π 键	228
(六) 配位共价键	230
(七) 几个重要的键参数	231
(八) 键型过渡	237
§ 7-3 杂化轨道理论	238
(一) 电子配对法的局限性	238

(二) 杂化轨道理论的要点·····	240
(三) 轨道杂化的类型·····	241
§ 7-4 价层电子对互斥理论·····	247
(一) 价层电子对互斥的概念·····	247
(二) 价层电子对互斥理论及其应用·····	249
§ 7-5 分子轨道理论·····	253
(一) 分子轨道的基本概念·····	254
(二) 分子轨道的形成·····	255
(三) 分子轨道的能级·····	258
(四) 分子轨道理论的应用·····	260
§ 7-6 分子间力和氢键·····	264
(一) 分子的极性和变形性·····	264
(二) 分子间力·····	270
(三) 氢键·····	274
习题·····	279
第八章 晶体结构 ·····	283
§ 8-1 晶体及其基本类型·····	283
(一) 晶体与非晶体·····	283
(二) 晶格的概念·····	285
(三) 晶体的基本类型·····	286
§ 8-2 离子晶体·····	286
(一) 离子晶体的特征和性质·····	286
(二) 离子晶体中最简单的结构类型·····	287
(三) 离子晶体中离子的堆积规则——半径比定则·····	288
(四) 离子晶体的晶格能·····	291
§ 8-3 非离子型晶体·····	293
(一) 原子晶体·····	293
(二) 分子晶体·····	295
(三) 金属晶体和金属键·····	295
(四) 混合型晶体·····	299
§ 8-4 离子极化·····	300
(一) 离子极化的概念·····	301
(二) 离子极化对物质结构和性质的影响·····	305
习题·····	307

附录 1	本书所用单位制的几点说明.....	310
附录 2	热力学数据表.....	314
附录 3	电离常数表.....	317
附录 4	溶度积常数表.....	318
附录 5	标准电极电位表 (298.15 K).....	319
元素周期表		

第一章 化学反应速度和化学平衡

研究化学反应时,我们最关心的两个问题是:(1) 化学反应进行的快慢(即化学反应速度);(2) 反应进行的完全程度(即化学平衡)。显然在化工生产上若能使反应速度加快,又能使反应进行程度接近完全,那么就可以又快又多地生产出产品来;而对于象金属腐蚀,塑料、橡胶的老化,以及生产过程中出现的不利反应,若能采取适当的方法有效地降低其反应速度和反应进行的完全程度,就可以尽可能地抑制不利反应的发生和进行。因此这两个问题在生产上直接关系到产品的产量、质量以及设备的使用寿命,是生产和科研中的重要问题。

§1-1 体系和相的概念

在讨论化学反应速度和化学平衡之前,先介绍二个化学术语:体系与相。

(一) 体系

我们知道,宇宙间各事物本来都是相互关联的,而不是各自孤立的。当我们研究物质的变化规律时,为了便于研究,常常根据不同的研究目的,人为地选取一定种类、一定数量的物质作为我们研究的对象。化学上就把作为研究对象的那一部分物质或空间称为体系(也称物系)。例如研究合成氨时,在合成塔中的三种气体(H_2 、 N_2 、 NH_3)和催化剂就作为一个体系。再如,在试管中使金属Zn和盐酸起反应,这支试管中的Zn片和盐酸溶液也就作为一个体系。

(二) 相

体系中性质完全相同的均匀部分,叫做一个相。根据体系内所含相的多少,可把体系分为单相和多相体系。

单相体系(均匀体系) 体系中只存在一个相。例如,溶液、气体混合物体系中都只存在一个相,属单相体系。

多相体系(不均匀体系) 体系中同时存在着二个或二个以上相的体系,叫做多相体系。例如金属和酸溶液组成的体系;合成氨时由 N_2 、 H_2 、 NH_3 三种气体(气相)和催化剂(固相)所组成的体系均属多相体系(这里均为两相)。可以看出,在多相体系中一个相和另一个相之间有明显的界面分隔开来。但是体系中有界面的,不一定是多相体系。例如由小粒纯 $NaCl$ 晶体所组成的 $NaCl$ 体系, $NaCl$ 小晶体间虽有界面,但每一粒小晶体都具有相同的化学组成和相同的性质,因此属单相体系而非多相体系。另外,还要注意相和态的区别,例如一个油水分层的体系,虽然只有一个态(液态),但却含有两个相(油相和水相)。

根据体系和相的概念,可以把化学反应分为单相反应(均匀系反应)和多相反应(不均匀系反应)两种。例如气相反应、液相反应属单相反应;气-固相反应(如煤的燃烧)、固-液相反应(如金属和酸的反应)等属多相反应。

§1-2 化学反应速度

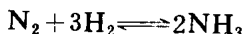
研究化学反应的结果表明,各种化学反应的速度可以有很大的差别。有的化学反应速度很快,例如火药的爆炸、照相胶片的感光、酸碱中和反应等,几乎瞬间即可完成。有的反应速度则很慢,例如氢与氧化合成水的反应,在常温下几乎觉察不出来;其他象金属的腐蚀、橡胶和塑料的老化,需要长年累月才能觉察到它的变

化；煤和石油在地壳内的形成，更需要经过几十万年的时间。另外，即使同一反应，在不同的条件下，反应速度也不相同。

为了比较化学反应进行的快慢，需要了解反应速度的表示方法。

在反应过程中，反应物和生成物的量随着反应的进行都在变化。反应物的量随着反应的进行而不断减小；反之，生成物的量则不断增加。即使反应速度一定，变化量（反应物的减小量或生成物的增加量）的多少还与反应物的量有关。因此反应速度通常采用单位时间内任何一种反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。浓度的单位常以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示^[1]，时间单位则按具体反应的快慢程度相应采用秒(s)、分(min)或小时(h)等来表示。由此，反应速度的单位可以是： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

例 1-1 在某一定条件下，由 N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应为：



设反应开始时 $[\text{N}_2] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{H}_2] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （[] 符号表示有关物质的浓度）。三秒钟后测得 $[\text{N}_2] = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求该反应的反应速度。

解：

	N_2	+	3H_2	$\rightleftharpoons$	2NH_3
开始时各物质浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1		3		0
三秒钟后 $[\text{N}_2]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.7				
三秒钟内浓度的变化量	-0.3		-0.3×3 $= -0.9$		$+0.3 \times 2$ $= +0.6$
平均一秒钟内浓度的变化量/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	-0.1		-0.3		+0.2

[1] 根据国际单位制(SI)规定：物质浓度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在化学上使用时这个单位太小。为方便起见，在化学上取其千倍作为浓度的单位，即 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。这相当于过去说的体积摩尔浓度的单位： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

∴ 当以 N_2 的浓度变化来表示时, 反应速度为:

$$v(N_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

以 H_2 的浓度变化来表示时, 反应速度为:

$$v(H_2) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

以 NH_3 的浓度变化来表示时, 反应速度为:

$$v(NH_3) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

上述计算说明, 同一个反应的反应速度, 当用不同物质的浓度变化来表示时, 其数值是不同的。但是, 在化学反应中, 由于反应物和生成物在数量上的变化有一定的关系, 因此, 在以各物质浓度变化表示的反应速度之间, 也就存在着一定的数量关系。它们之间的比, 正好等于反应式中各物质分子式的系数之比。如:

$$v(N_2):v(H_2):v(NH_3)=1:3:2$$

以各物质浓度的变化表示的反应速度数值虽然各异, 但表示的其实是同一个反应的速度。采用哪种物质的浓度变化来表示反应速度, 可以任意选择, 一般是根据测定方便而定。

实验结果表明, 一个反应的速度不是固定不变的, 对一般反应来说, 反应速度随着反应物浓度的降低而越来越慢。因此反应速度分为在一定时间内的平均速度和在某一瞬间的瞬时速度两种。例如上述计算的数值, 实际上表示的只是在三秒钟内这个反应的平均速度。通常我们所说的反应速度, 一般是指瞬时速度。因为瞬时速度能确切地表示化学反应在某瞬间的实际速度。例如, 对于 $A \rightarrow B$ 的反应, 其瞬时速度可以写成:

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

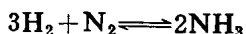
考虑到反应物的浓度随时间的变化不断减少 (dc_A 为负值), 为使反应速度为正值, 故在表示式中应加“ $-$ ”号。

亦可以写成:

$$v_B = \frac{dc_B}{dt}$$

§1-3 反应的活化能

化学反应速度的快慢, 首先取决于反应物的本性。例如, 无机物的反应一般比有机物的反应快得多; 对无机反应来说, 则分子之间进行的反应一般较慢, 而溶液中离子之间进行的反应一般较快。对某一确定的反应来说, 除了反应物的本性以外, 反应速度还与反应物的浓度、温度和催化剂等外界条件有关。当外界条件改变时, 反应速度就会发生不同程度的变化。例如:



增加反应物 H_2 、 N_2 的浓度或压力, 升高体系的温度, 加入 Fe 催化剂, 就可以大大加快 H_2 和 N_2 合成 NH_3 的反应速度。为了说明这些问题, 需要介绍有效碰撞、活化分子和活化能的概念。

(一) 有效碰撞的概念

分子运动论认为: 化学反应发生的必要条件是反应物分子(或原子、离子)之间的相互碰撞。如果反应物分子间互不碰撞, 那就谈不上发生反应。然而, 是不是反应物分子之间的每一次碰撞都能发生反应呢? 下面以气相反应为例加以说明。我们知道气体分子总是以很大的速度向各个方向作不规则的运动。如果计算一下在一定浓度和温度条件下, 气体分子间在单位时间内的碰撞次数, 得到的将是一个大得惊人的天文数字。若每一次碰撞都能发生反应, 那末一切气相反应似乎都能在瞬间完成。例如, 碘化氢气体的分解反应:



如果 $[\text{HI}] = 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则在 500°C 时, 在单位体积(L)内分子

碰撞次数每秒可高达 3.5×10^{28} 次, 这相当于每秒有 $1.16 \times 10^3 \text{ mol}$ 的分子在碰撞。若每次碰撞都是有效(都能发生反应)的, 则其反应速度应是 $1.16 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但实验表明在此条件下其反应速度仅为 $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 两者相差 9.7×10^{12} 倍。由此可见: 绝大多数 HI 分子间的碰撞是无效(不发生反应)的, 分子碰撞后又彼此分开; 只有极少数 HI 分子间的碰撞才是有效的。为了解释这种现象, 1918 年路易斯(Lewis)在阿仑尼乌斯(Arrhenius)研究的基础上提出了“有效碰撞”的概念, 认为在化学反应中, 反应物分子不断发生碰撞, 但在千万次的碰撞中, 大多数碰撞并不发生反应, 只有一定数目的少数分子在碰撞时才能发生反应, 这种能发生反应的碰撞, 叫做有效碰撞。显然, 化学反应速度的大小与单位时间内有效碰撞次数有着密切的关系。

(二) 活化分子与活化能

能发生有效碰撞的分子和普通分子(碰撞而不发生反应的分子)的主要区别在于它们所具有的能量不同。气体分子运动论认为: 在一定温度下, 反应物分子具有一定的平均能量, 但是并不是所有分子都具有这样的能量。图 1-1 所表示的就是在一定的温度下分子能量的分布情况, 图中横坐标 (E) 表示能量, 纵坐标 ($\frac{dN}{NdE}$) 表示单位能量范围内的分子分数。 $E_{\text{平均}}$ 表示在该温度条件下分子的平均能量。从图 1-1 可以看出, 具有很低能量或很高能量的分子都是很少的, 大部分分子的能量接近于平均值($E_{\text{平均}}$)。只有当两个相碰撞的反应物分子的能量等于或大于某一特定的能量值 $E_{\text{最低}}$ 时, 才有可能发生有效碰撞而导致反应的发生。这种具有等于或大于 $E_{\text{最低}}$ 能量的分子叫做活化分子。 $E_{\text{最低}}$ 即为活化分子具有的最低能量。图中阴影部分的面积表示活化分子的分子分数。活化分子具有的最低能量与分子的平均能量之差($E_{\text{最低}} - E_{\text{平均}}$)就