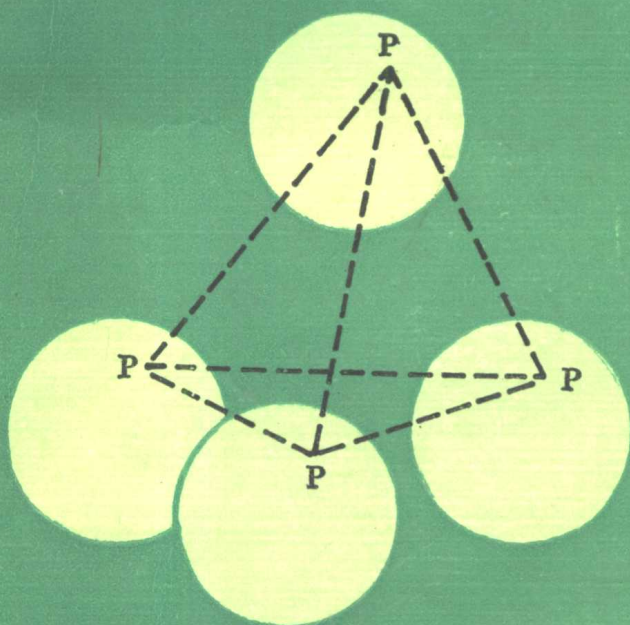


高等学校教材

无机化学

(第三版) 上册

大连理工大学无机化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

(第三版)

上册

大连理工大学无机化学教研室 编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在《无机化学》1982年第二版基础上,参照1986年国家教委公布的《高等工业学校无机化学课程教学基本要求》修订而成。可供高等工业学校化工、冶金等各专业用作教材,也可供有关专业参考使用。

第三版中对第二版的内容作了适当调整,在保证“基本要求”基础上,删去了部分较陈旧的内容,适当增加了物质结构理论中的近代概念等,还充实了无机物质在新学科新技术领域中的应用内容。

第三版分上、下两册,上册包括第一至九章,下册包括第十至十六章。

本书由大连理工大学无机化学教研室编写,袁万钟主编。

本书第二版曾在1987年国家教委举办的全国优秀教材评选中获国家教委一等奖。

高等学校教材

无 机 化 学

(第三版)

上 册

大连理工大学无机化学教研室 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 14.875 插页 2 字数 356,000

1978年3月第1版 1990年4月第3版

1990年4月第1次印刷

印数 0001—20,940

ISBN7-04-002603-1/O·862

定价 3.60元

第三版前言

本书是在《无机化学》1982年(第二版)的基础上修订而成。修订时,总结了近几年来我校的教学实践经验并参照了1986年公布的《高等工业学校无机化学课程教学基本要求》。为了更好地使用本教材,修订时还编写了配套的《无机化学实验》和《无机化学教学笔谈》将由高等教育出版社出版,《无机化学解疑与思考》将由大连理工大学出版社出版。

修订过程中改动较大的地方有: 1. 在第二、三、六、七章精简了一部分已纳入中学化学教材的内容。2. 改写或增加了部分章节。例如,化学反应速率、键参数、原子与分子轨道的对称性等。此外,还增加了一些与当代无机化学密切相关的内容,并结合法定计量单位的采用,对有关内容作了相应的更动。3. 调整了部分章节的次序。例如,将配位平衡分插到第三、四、五章,使离子平衡的讨论比较完整;将配位化合物的结构列为第九章,并入上册,使物质结构的讨论避免分散;为了加强分子轨道理论的学习,将这一部分内容移到杂化轨道之前,这样可使学生对双原子分子结构的认识能在中学的基础上加深一步。元素化学内容的编排也作了适当调整,以有利于教学。4. 加强了化学反应原理和物质结构理论与元素化学的联系。

在使用本教材时各校可根据具体情况对本书内容在保证课程基本要求的前提下,斟酌取舍。小号字排印部分都属于不太基本的内容,可供课外阅读参考之用。

参加本书修订工作的有迟玉兰(第一、二、三、四、五章),辛剑(第六、七、八、九章),牟文生(第十、十一、十二、十三、十四、十五

章，其中第十四章第六节由黄勃执笔)，隋亮(第十六章)。全书由袁万钟主编，隋亮参加定稿，插图由吕其玉绘制。

本书初稿经曹庭礼教授和张祥麟教授精心审阅，提出不少极为宝贵的意见，谨此致谢。

本书第一、二版出版后，曾收到使用本教材的各兄弟院校的师生来信不下数百封，热心提供教学经验并指出书中的错误，对于这次修订工作起了重要作用，在此一并表示谢意。但由于我们水平有限，修订版仍不可避免会有缺点甚至错误，希望使用本书的读者多提出批评和修改意见。

编 者

1989年1月

第二版前言

本书是为高等学校化工类 120~140 学时无机化学课程编写的教材。本书初版于 1978 年 8 月出版。四年来在使用过程中承兄弟院校提出了不少宝贵意见。根据我院的教学实践,并参照 1980 年 5 月修订的高等工业学校无机化学教学大纲(草案)(四年制试用,140 学时),现将本书修订后再版。

修订时更动较大的有: 1. 增加了热力学方面的内容; 2. 补充了一部分结构化学的内容(如价层电子对互斥理论, 异核双原子的分子轨道等); 3. 充实了元素及其化合物的基本知识, 并加强了反应原理和结构知识在这部分的应用; 4. 更动了某些内容的节次(如酸碱的电子理论, 晶体场理论, 氮族元素等); 5. 在附录中增补了一些常用的数据。修订本全书分上、下两册出版, 上册包括 1~8 章, 下册包括 9~16 章。书中某些节加有 * 号, 有些段落用小号字排印, 都是属于不太基本的内容, 供课外阅读参考之用。

修订版初稿完成后, 曾由北京工业学院和天津大学初审, 高等学校工科化学教材编审委员会普通化学与无机化学编审小组复审, 然后根据审稿意见修改定稿。

参加本书初版工作的有辛剑(1, 5 章)、迟玉兰(2, 3, 4 章)、袁万钟(6, 7, 8 章)、韩凤娟(9, 10, 11, 12 章)、马登勇(13, 14, 15 章)、邱蔚华(16 章), 由袁万钟主编, 并由吕其玉、王言英绘制插图。

参加本书修订版工作的有隋亮(1, 6, 7, 8, 9 章)、迟玉兰(2, 3, 4, 5 章)、韩凤娟(10, 11, 12 章)、马登勇(13, 14, 15 章)、邱蔚华(16 章), 仍由袁万钟主编。全书插图由赵朋山绘制。

在本书的编写与修订过程中,教研室全体同志曾普遍阅读书稿,多次试用,反复讨论,提出修改意见。有些同志参加验算习题,整理书稿,或核对校样的工作。因此本书实为全教研室集体劳动的成果。

由于我们水平有限,本书还会有不少缺点甚至错误的地方,希望使用本书的师生多多提出批评和修改意见。

大连工学院无机化学教研室

1982年5月

上册 目 录

第一章 物质的状态和变化	1
第一节 物质的聚集状态	1
1-1 气体	1
1-2 液体	9
1-3 固体	13
*1-4 等离子体	16
第二节 溶液及其性质	17
2-1 分散系的基本概念	17
2-2 溶液的蒸气压 沸点和凝固点	19
第三节 化学变化的基本定律	22
3-1 质量守恒	22
3-2 能量守恒与转化 热化学	24
习题一	36
第二章 化学反应速率和化学平衡	39
第一节 化学反应速率的概念	39
第二节 影响反应速率的因素	44
2-1 浓度对反应速率的影响——经验速率方程式	44
2-2 温度对反应速率的影响——Arrhenius 方程式	49
2-3 催化剂对反应速率的影响	52
第三节 反应活化能	53
3-1 活化能	54
3-2 活化分子与反应速率的关系	59
第四节 化学平衡	61
4-1 可逆反应与化学平衡	61
4-2 平衡常数	63

4-3 平衡常数的确定	68
第五节 化学平衡的移动	71
5-1 浓度对化学平衡的影响	72
5-2 压力对化学平衡的影响	75
5-3 温度对化学平衡的影响	78
5-4 Le Châtelier 原理	79
第六节 化学反应进行的方向和程度	80
6-1 最低能量和最大混乱度的概念	80
6-2 熵	82
6-3 Gibbs 函数	84
习题二	92
第三章 酸碱反应	99
第一节 酸碱理论概述	99
1-1 酸碱的电离理论	100
1-2 酸碱的溶剂理论	100
1-3 酸碱的质子理论	102
1-4 酸碱的电子理论	109
第二节 水的离解反应	111
2-1 水的离解平衡	111
2-2 溶液的 pH 值	113
第三节 水溶液中的质子转移反应	115
3-1 弱酸、弱碱溶液的离解平衡	115
3-2 盐的水解平衡	124
第四节 缓冲溶液	135
4-1 同离子效应	135
4-2 缓冲溶液的概念	136
4-3 缓冲溶液 pH 值的计算	138
4-4 缓冲溶液的选择和配制	142
4-5 缓冲溶液的应用	143
4-6 酸碱指示剂	144

第五节 强电解质溶液	147
第六节 配合物和配位平衡	151
6-1 配合物的组成	151
6-2 配合物的稳定性	156
6-3 关于配合物稳定性的进一步讨论	162
习题三	167
第四章 沉淀反应	172
第一节 沉淀-溶解平衡	172
1-1 溶度积	172
1-2 溶度积和溶解度的相互换算	174
第二节 沉淀的生成与溶解	177
2-1 溶度积规则	177
2-2 同离子效应与盐效应	180
2-3 沉淀的酸溶解	184
2-4 沉淀的配位溶解	192
第三节 两种沉淀之间的平衡	194
3-1 分步沉淀	194
3-2 沉淀的转化	199
习题四	201
第五章 氧化还原反应	204
第一节 氧化还原反应的基本概念	204
1-1 氧化数	204
1-2 氧化还原反应方程式的配平	207
第二节 原电池的电动势	211
2-1 原电池	211
2-2 原电池的电动势	215
第三节 电极电势	219
3-1 标准电极电势($\varphi^\ominus$)	219
3-2 Nernst 方程式	222
3-3 φ -pH 图	226

第四节 氧化还原反应进行的方向和程度	231
4-1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	231
4-2 判断氧化还原反应进行的方向	233
4-3 确定氧化还原反应进行的程度	235
4-4 元素电势图	239
习题五	242
第六章 原子结构和元素周期律	248
第一节 氢原子结构	248
1-1 氢原子光谱与原子能级	248
1-2 电子的波粒二象性	252
1-3 Schrödinger 方程与量子数	253
1-4 氢原子的基态	254
1-5 氢原子的激发态	259
第二节 多电子原子结构	263
2-1 核外电子的分布	263
2-2 原子轨道能级图	268
2-3 对多电子原子的能级的进一步讨论	270
第三节 元素周期律	276
3-1 原子的电子层结构和元素周期系	276
3-2 元素性质的周期性	280
习题六	283
第七章 分子结构	291
第一节 化学键	291
1-1 共价键的形成	292
1-2 分子轨道理论	293
1-3 关于原子轨道和分子轨道的对称性	302
1-4 价键理论	306
1-5 价层电子对互斥理论	316
1-6 键参数	322
第二节 分子间的相互作用	328

2-1 分子的偶极矩和极化率	329
2-2 分子间的吸引作用	332
2-3 氢键	335
习题七	339
第八章 晶体结构	341
第一节 晶体的内部结构和分类	341
1-1 晶体的内部结构	341
1-2 晶体的分类	344
第二节 离子晶体	346
2-1 三种典型的离子晶体	346
2-2 晶格能	352
2-3 离子极化	358
第三节 金属晶体	361
3-1 金属的晶体结构	361
3-2 能带理论	363
3-3 金属原子半径	368
第四节 层状晶体	368
习题八	370
第九章 配合物的结构	372
第一节 配合物的空间构型和磁性	373
1-1 配合物的空间构型	373
1-2 配合物的磁性	373
第二节 价键理论	377
2-1 配位数为 2 的配合物	378
2-2 配位数为 4 的配合物	379
2-3 配位数为 6 的配合物	381
2-4 电中性原理	383
第三节 晶体场理论	384
3-1 八面体构型的配合物	385
3-2 其它构型的配合物	390

3-3 八面体场中中心离子的 d 电子分布	392
3-4 晶体场稳定化能	394
习题九	399
习题答案	401
附录一 本书所用单位制的几点说明	407
附录二 离子平衡组成的计算程序	410
附录三 无机化合物的命名	414
附表一 酸、碱的离解常数	419
附表二 溶度积常数	421
附表三 标准电极电势	423
附表四 一些物质的热力学性质	427
附表五 某些离子的 $\Delta H_f^\circ(g)$ 、 ΔH_h° 、 $S^\circ(g)$ 和 ΔS_h°	443
附表六 电离能	444
附表七 电子亲合能	448
附表八 键能和键长	450
附表九 配合物的稳定常数	454
附表十 元素周期表——性质数据(一)	
附表十一 元素周期表——性质数据(二)	
元素周期表	

第一章 物质的状态和变化

宇宙间到处都是不依赖于人们意识而存在的物质。物质的存在形式千差万别,有像星球那样大的天体,也有像肉眼看不到的微生物,还有像电场、磁场、重力场等形式的物质。物质处于永恒的运动之中,它们都在不断地发生变化:天体在演变,岩石在风化,生物在新陈代谢……。这些都是自然科学研究的对象。化学是研究那些具有一定质量占有一定空间的物质^①的化学变化的科学;它有许多不同的研究领域,形成各个分支,无机化学是其中之一。无机化学从分子、原子水平上来研究物质的组成、结构、性质及其变化规律。

各种物质总是以一定的聚集状态存在的。通常认为物质的聚集状态有气态、液态和固态,这三种聚集状态各有其特点,且在一定条件下可以相互转化。本章讨论物质的状态及其变化,其中以气体的性质、理想气体状态方程式、分压定律为重点。此外,还要讨论化学变化中的质量守恒定律与能量守恒和转化定律,焓变和热化学方程式等,这些也是学习无机化学的重要基础知识。

第一节 物质的聚集状态

1-1 气体

气态物质的基本特征是它的扩散性和可压缩性。组成气体的分子处在永恒地无规则地运动中,将一定量的气体引入任何容器

^① 这里指的是除场以外的物质,有时也叫做实物。本书中所用“物质”一词,一般均指实物。

中时, 气体分子立即向各个方向扩散, 并均匀地充满容器的整个空间。气体既没有固定的体积又没有确定的形状; 所谓气体的体积指的就是它们所在容器的容积。在平常的温度和压力下, 气体分子间相距甚远, 具有很小的密度, 一升气体中气体分子本身所占体积不到半毫升。气体分子间的相互作用力很小, 不同的气体可以任意比例相互均匀地混合。气体易被压缩到较小的容器中去, 表现出极好的可压缩性。

在一定温度下, 无规则运动的气体分子具有一定能量, 在运动中分子彼此间发生碰撞, 气体分子也碰撞器壁, 这种碰撞产生了气体的压力。在描述气体的状态时常用气体的物质的量 (n)、体积 (V)、压力 (p) 和热力学温度 (T) ① 等四个物理量。

1. 理想气体状态方程式

早在 17 世纪中期, 人们就通过观察现象和进行实验, 研究探讨在压力不太高、温度不太低的情况下, 气体的体积 (V)、压力 (p) 与温度 (T) 和物质的量 (n) 之间的关系, 经过百余年的努力, 确立了上述物理量之间的定量关系是

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

当气体处于一定压力和温度下, 具有一定体积, 就称为气体处于一定状态; (1-1) 式称为气体状态方程式。应用此式时可采用基本单位, 压力 p 的单位为 Pa (帕); 体积 V 的单位为 m^3 ; 热力学温度 T 的单位为 K (开); 物质的量 n 的单位为 mol (摩)。 R 为摩尔气体常数。

在标准状况 (S. T. P) 下, 即 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$, $n = 1 \text{ mol}$ 时, 气体的标准摩尔体积 $V_m = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 这样, 摩尔气体常数 R 的数值和单位就可以确定。

① 热力学温度 $T = \text{摄氏温度 } t + 273.15$, 单位用符号 K 表示。

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{pV}{nT} \\
 &= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\
 &= \frac{101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\
 &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

在通常温度(如不低于 273 K) 和压力(不高于数百千帕)的条件下, 气体状态方程式对大多数气体都是适用的, 一般误差小于百分之一(见表 1-1)。当温度过低或压力过高时, 根据(1-1)式计算所得结果会产生较大的偏差。严格地说气体状态方程式只适用于气体分子本身不占空间、分子间也没有作用力的假想情况。人们把这样的气体叫做理想气体。理想气体实际上并不存在。对真实气体来说, 只有在低压高温条件下, 分子间作用力比较小, 分子间的平均距离比较大, 才能把它近似地看成理想气体, 利用气体状态方程式进行计算。因此, (1-1)式又称为理想气体状态方程式。19

表 1-1 几种气体的摩尔体积

气体分子式	T/K	p/kPa	$V_{\text{实测}}/\text{L}$	$V_{\text{计算}}/\text{L}$	百分误差/%
He	273.15	101.325	22.43	22.41	0.1
Xe	273.15	101.325	22.28	22.41	0.6
N ₂	273.15	101.325	22.39	22.41	0.1
HCl	273.15	101.325	22.29	22.41	0.5
C ₃ H ₈	273.15	101.325	22.11	22.41	1.4
CO ₂	273.15	101.325	22.29	22.41	0.5
CO ₂	320	101.325	26.20	26.26	0.2
CO ₂	320	1013.25	2.52	2.63	4.3
CO ₂	320	10132.5	0.093	0.26	62.3
H ₂ O	373.15	101.325	30.47	30.61	0.5
C ₁₂ H ₂₂	447.15	101.325	35.71	36.69	2.7

世纪中期，人们运用气体分子运动论从理论上推导出理想气体状态方程式；又提出了适用于真实气体的 van der Waals 方程式。这些内容将在物理化学中讨论。

理想气体状态方程式有多种实际应用，应用时要注意各物理量必须采用与 R 的数值及单位相匹配的单位。即 $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，式中 p 、 V 、 T 、 n 只能用它们各自的基本单位 Pa、 m^3 、K、mol。

例 1-1 某氮气钢瓶的容积 $V_1=30.00 \text{ L}$ ，温度 $T_1=293.15 \text{ K}$ ，压力 $p_1=1013.25 \text{ kPa}$ 。计算在钢瓶中 N_2 是多少摩尔。在 S.T.P. 条件下，这些氮气的体积是多少升？

解：已知 $V_1=30.00 \text{ L}=30.00\times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$T_1=293.15 \text{ K}$$

$$p_1=1013.25 \text{ kPa}=1013250 \text{ Pa}$$

$$\therefore \quad pV=nRT$$

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} \\ &= \frac{1013250 \text{ Pa} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \\ &= \frac{1013250 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \\ &= 12.47 \text{ mol} \end{aligned}$$

又在 S.T.P. 时， $T_2=273.15 \text{ K}$ ， $p_2=101.325 \text{ kPa}$ ， $n(\text{N}_2)$ 不变，

$$\therefore \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{p_2} \\ &= \frac{1013250 \text{ Pa} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 273.15 \text{ K}}{293.15 \text{ K} \times 101325 \text{ Pa}} \end{aligned}$$