

21

世纪高等院校教材
国家工科基地教材

无机化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院 组编
何凤姣 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

湖南大学化学主干课程系列教材

21世纪高等院校教材
国家工科基地教材

无机化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院 组编

何凤姣 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《湖南大学化学主干课程系列教材》之一,授课时间在基础物理化学之后。本书强调理工通用,一些工科类专业可以不讲的章节在其序号左上角标有星号。本书未编入传统无机化学与物理化学重叠的内容,增加了一些无机化学方面的前沿课题。

全书共14章,前8章为无机化学经典内容,分别为无机化学基础、酸碱理论与溶剂化学、配位化学基础、s区元素、p区元素、ds区元素、d区元素、镧系元素;第9章为元素定性分析;第10章为核化学;第11~14章是一些无机化学前沿课题,分别为生物无机化学、无机固体化学、无机材料化学和金属有机化学。每章前有内容提要,后有小结和习题,并摘选了一些有趣的阅读材料,如科学家小传、科学展望、知识简介等,以尽可能提高读者的学习兴趣 and 效率。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业本科生的教材,也可供相关技术人员和自学者学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/何凤姣主编;湖南大学化学化工学院组编. —2版. —北京:科学出版社,2006

(21世纪高等院校教材·国家工科基地教材)

ISBN 7-03-016993-X

I. 无… II. ①何… ②湖… 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(2006)第 017759 号

责任编辑:王志欣 丁 里 刘俊来 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年6月第 二 版 印张:31 3/4 插页:1

2006年6月第三次印刷 字数:590 000

印数:7 001—10 500

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《湖南大学化学主干课程系列教材》

编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委员 (以姓氏笔画为序)

毛友安 申 成 肖晓明 何凤姣

张正奇 陈贻文 陈新斌 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》撰写的序言中指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展做出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学量量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为

省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。这样安排,学生既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量从微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新,从而形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,第 2~6 学期进行性质、反应、合成试验,并在第 6 学期开设综合设计实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于第 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于第 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在第 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构—性质—反应—应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合国防科技大学、太原理工大学、中南大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共 6 册。其讲义经四届 15 个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学学时数为 416 左右(基础物理化学上册 100、下册 76,无机化学 60,分析化学

80, 有机化学 100), 实验 400 学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容, 对工科不作要求的章节都在其章序号左上角标注 * 记号。工科的理论授课学时为 264 左右, 物理化学(含结构化学)112、无机化学 38、分析化学 50、有机化学 64 学时, 实验 196 学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中, 得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助, 在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果, 在许多方面都带有研究性和探索性, 难免有疏漏、错误和不妥之处, 敬请广大师生和专家批评指正。

《湖南大学化学主干课程系列教材》编写委员会

2001 年 2 月

第二版前言

根据前期教材的使用情况及读者要求,我们将《无机化学》进行了再版。第二版中,增加了第1章原子结构及化学键理论,原来第1章溶剂化学改为现在的第2章酸碱理论与溶剂化学。这样使《无机化学》可单独使用。为了不增加教材的篇幅,省略掉了铜系元素的内容,并将无机合成化学与固体化学合并为第12章无机固体化学。这样再版后全书仍为14章。

此次修订分工如下:尹霞老师应邀撰写了第1章,并修改第4章s区元素、第6章ds区元素,第8章镧系元素;鲁祥勇撰写第2章酸碱理论部分。其余章节由邓伟和唐怀军负责修改第3章配位化学基础及第7章d区元素,李自强负责修改第5章p区元素,何凤姣负责修改第2章溶剂化学部分及第9~14章。全书由何凤姣统稿并任主编。

感谢张季爽教授、郭灿城教授、旷亚非教授对本书提出的宝贵意见,感谢科学出版社的刘俊来、王志欣同志为本书付出的辛勤劳动。

由于编者水平所限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2006年2月于长沙岳麓山

第一版前言

当前,随着科学的飞速发展,各门学科新的内容不断增加,而学生学习的课程越来越多,分配在每门课程上的课时越来越少。为解决这一矛盾,本系列教材根据整体优化的原则,对四大化学的教材内容进行了必要的分化与重新组合,将原无机化学上册的内容归并到基础物理化学,取而代之的是溶剂化学、元素定性分析、生物无机化学、无机合成、固体化学、无机材料、金属有机等内容。在开课时,物理化学先上,之后接着上无机化学,这样,就可以直接应用物理化学中的理论结果来解释一些现象,而无需重复介绍理论,达到了以较少课时介绍更多内容的目的。

本书是根据教育部化学教学指导委员会制订的化学专业和应用化学专业的教学基本内容的要求而编写的适应“面向 21 世纪课程”教学的教材。本书力求将国内外教材的精华结合起来,取长补短,并注意理论联系实际,加强基本理论在元素化学部分的应用,还适当联系生产和生活实际。编者力图使本书成为适合我国国情和需要的教材。

为便于自学,每章前有内容提要,后有小结,以利于学生进行概括与总结,巩固所学的知识。

本课程的总学时(包括实验)为 124 学时,工科学生为(包括实验)72 学时,书中注有 * 号的章节,可根据学时安排。

柴雅琴应邀撰写了本书的第 3、5、6 章。何红运和周艺分别撰写了第 4、7 章。刘红玲撰写了第 2、11、12 章,并撰写了 5、6 章的内容提要和小结。何凤姣撰写了第 1、8~10、13、14 章,第 3、4、7 章的内容提要和小结,并撰写了全书的科学展望及科学家小传。本书由何凤姣任主编。

张季爽教授审阅了书稿,并提出了宝贵意见,对编写此书帮助很大;科学出版社刘俊来先生为本书的出版付出了辛勤的劳动;书后所引用论文和著作对本书的编写给予了莫大的启示、支持和鼓舞,在此一并致谢。作者特别感谢俞汝勤院士的支持和指导。

由于编者水平所限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2001 年 2 月于长沙岳麓山

目 录

总序

出版说明

第二版前言

第一版前言

1 无机化学基础	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	1
1.1.2 微观粒子的波粒二象性	3
1.1.3 波函数和量子数	3
1.1.4 核外电子分布	9
1.1.5 元素周期系与核外电子分布的关系	12
1.1.6 原子性质的周期性	13
1.2 化学键与分子结构	18
1.2.1 离子键理论	18
1.2.2 共价键理论	21
1.2.3 分子间作用力	29
1.2.4 氢键	32
小结	34
习题	34
科学家小传——玛丽·居里	35
2 酸碱理论与溶剂化学	36
2.1 酸碱理论	36
2.1.1 各种酸碱理论简介	36
2.1.2 软硬酸碱原理	42
2.2 溶剂化学	45
2.2.1 溶剂的基本概念	45
2.2.2 溶剂的性质	47
2.2.3 溶剂的分类	50
2.2.4 水溶液中的无机化学	50
2.2.5 常见非水溶剂简介	56

小结	59
习题	59
科学展望——在有机溶剂中进行的酶催化反应	60
3 配位化学基础	63
3.1 配合物的基本概念	63
3.1.1 配合物的定义	63
3.1.2 配合物的组成	64
3.1.3 配合物的化学式及命名	66
3.1.4 配合物的类型	69
3.2 配合物的空间构型和异构现象	69
3.2.1 配合物的空间构型	69
3.2.2 配合物的异构现象	70
3.3 配合物的化学键理论	75
3.3.1 价键理论	75
3.3.2 晶体场理论和配位场理论	79
3.3.3 分子轨道理论	91
3.4 配合物的稳定性	97
3.4.1 配合物的稳定常数	97
3.4.2 影响配合物稳定性的因素	98
小结	103
习题	103
科学家小传——卡尔文	106
4 s 区元素	107
4.1 氢	107
4.1.1 引言	107
4.1.2 氢的成键特征	108
4.1.3 氢化物	109
4.1.4 反应综述	111
4.1.5 氢能源	111
4.2 碱金属和碱土金属	111
4.2.1 碱金属和碱土金属元素的通性	111
4.2.2 元素的制备和性质	112
4.2.3 重要化合物及其性质	113
小结	119
习题	119

科学家小传——戴维	120
5 p 区元素	121
5.1 稀有气体	121
5.1.1 稀有气体的存在、分离和应用	121
5.1.2 稀有气体的化合物	122
5.2 卤素	125
5.2.1 元素的存在、分离和性质	125
5.2.2 卤化氢和氢卤酸	128
5.2.3 卤化物和卤素互化物	129
5.2.4 卤素的含氧酸及其盐	132
5.2.5 氟的有机化合物	135
5.3 氧族元素	137
5.3.1 元素的存在、分离和性质	137
5.3.2 氧、臭氧和过氧化氢	138
5.3.3 硫及其重要化合物	140
5.3.4 硫的卤化物	146
5.3.5 配位氧和氧的氟化物	146
5.4 氮族元素	148
5.4.1 元素的存在、分离和性质	148
5.4.2 氢化物	151
5.4.3 氧化物、含氧酸及其盐	154
5.4.4 卤化物	162
5.4.5 磷-氮化合物	163
5.5 碳族元素	164
5.5.1 元素的存在、分离和性质	164
5.5.2 金刚石、石墨和富勒烯的性质	168
5.5.3 碳的氧化物及其盐	169
5.5.4 含 C—N 和 C—S 键的化合物	170
5.5.5 硅、锗、锡和铅的主要化合物	172
5.6 硼族元素	181
5.6.1 元素的存在、分离和性质	181
5.6.2 硼的含氧化合物和卤化物	184
5.6.3 铝的重要化合物	187
小结	188
习题	189

科学家小传——贝采里乌斯	198
6 ds 区元素	200
6.1 铜族、锌族元素的通性	200
6.1.1 铜族元素通性	200
6.1.2 锌族元素通性	202
6.2 铜族、锌族元素的存在、提取和性质	202
6.2.1 元素的存在和提取	202
6.2.2 单质的性质	204
6.3 氢氧化物、氧化物、硫化物	207
6.3.1 氢氧化物	207
6.3.2 氧化物	208
6.3.3 硫化物	209
6.4 卤化物	210
6.4.1 氧化数为+1的卤化物	210
6.4.2 氧化数为+2的卤化物	212
6.5 其他重要化合物	215
6.5.1 铜(Ⅱ)化合物	215
6.5.2 银(Ⅰ)化合物	216
6.5.3 汞(Ⅰ)化合物	216
6.5.4 汞(Ⅱ)化合物	217
6.6 配合物	217
6.6.1 铜和银的配合物	217
6.6.2 锌、镉、汞的配合物	218
6.7 铜(Ⅰ)和铜(Ⅱ)、汞(Ⅰ)和汞(Ⅱ)相互间的转化	219
6.7.1 铜(Ⅰ)和铜(Ⅱ)的相互转化	219
6.7.2 汞(Ⅰ)和汞(Ⅱ)的相互转化	220
小结	221
习题	221
科学家小传——门捷列夫	225
7 d 区元素	226
7.1 d 区元素的通性	226
7.1.1 原子的电子层结构和原子半径	226
7.1.2 金属活泼性	227
7.1.3 氧化数	227
7.1.4 离子的颜色	228

7.1.5 磁性	229
7.1.6 配合性	229
7.1.7 催化性	229
7.2 第一过渡元素	229
7.2.1 钛	229
7.2.2 钒	232
7.2.3 铬	235
7.2.4 锰	241
7.2.5 铁、钴、镍	245
7.3 第二、三过渡元素	252
7.3.1 钼和钨	253
7.3.2 钼、钨的性质和用途	253
7.3.3 钼酸和钨酸	253
7.3.4 同多酸、杂多酸	254
7.3.5 过氧钼酸盐、过氧钨酸盐	259
7.4 钼、铂	260
7.4.1 钼、铂的性质和用途	260
7.4.2 铂和钼的重要化合物	260
小结	262
习题	263
知识简介——化学元素大发现	268
8 镧系元素	270
8.1 镧系元素	270
8.1.1 镧系元素与稀土元素的概念	270
8.1.2 镧系收缩	272
8.1.3 稀土元素的性质	278
8.2 稀土元素的重要化合物	283
8.2.1 稀土元素为+3氧化态时的化合物	283
8.2.2 稀土元素为+4或+2氧化态的化合物	286
8.3 稀土元素的分离	288
8.3.1 一般化学分离法	288
8.3.2 离子交换法	289
8.3.3 溶剂萃取法	290
8.3.4 稀土分离研究现状	291
8.4 镧系元素简介(略)	292

小结	292
习题	293
知识简介——稀土元素发现史	293
9 元素定性分析	296
9.1 概述	296
9.2 阳离子系统定性分析方法	297
9.2.1 硫化氢系统分组法	297
9.2.2 第一组阳离子	300
9.2.3 第二组阳离子	302
9.2.4 第三组阳离子	310
9.2.5 第四组阳离子	313
9.2.6 阳离子第五组(可溶组)	316
9.3 阴离子分析	319
9.3.1 阴离子的分析特性	319
9.3.2 阴离子的分别鉴定	320
小结	324
习题	325
科学家小传——日拉尔	328
10 核化学	329
10.1 原子核结合能	329
10.2 放射性同位素与核反应	331
10.2.1 放射线的发现	331
10.2.2 放射线和衰变	332
10.2.3 放射性衰变速度	335
10.2.4 人工放射性与核反应	336
10.3 核裂变和核聚变	338
10.3.1 核裂变	338
10.3.2 核聚变	339
10.3.3 原子核的稳定性与新化学元素发现的可能性	339
10.4 放射性同位素的应用	341
10.4.1 示踪研究	341
10.4.2 鉴定年代	342
10.4.3 分析应用	343
10.4.4 交换反应	344
10.4.5 结构和机理研究	344

10.4.6 癌症治疗	344
小结	344
习题	345
知识简介——核化学的发展	346
11 生物无机化学	348
11.1 生物体中重要元素及其作用	348
11.1.1 生物体中元素及其分布	348
11.1.2 生物体内元素的生理功能	349
11.1.3 人体必需元素及体内平衡	351
11.1.4 生物体选择元素的原则	354
11.2 金属酶和金属蛋白的结构和功能	354
11.2.1 泵和起传送作用的蛋白质	354
11.2.2 氧的传送	356
11.2.3 用作酸催化剂的酶	359
11.3 金属药物研究	361
11.3.1 抗癌配合物的研究	361
11.3.2 排除金属中毒	366
小结	367
习题	367
科学展望——Prion 疾病与生物无机化学	368
* 12 无机固体化学	370
12.1 固体中的缺陷	370
12.1.1 缺陷的基本类型	370
12.1.2 缺陷的表示符号	374
12.2 固体结构和性质的关系	375
12.2.1 固体材料的导电性	375
12.2.2 超导体	377
12.2.3 固体的磁性质	379
12.2.4 固体的光学性质	384
12.3 固相反应	388
12.3.1 固相反应的类型和特征	388
12.3.2 固-固相反应	390
12.3.3 热分解反应	391
12.3.4 有气体参加的固相反应	392
12.3.5 烧结反应	393