

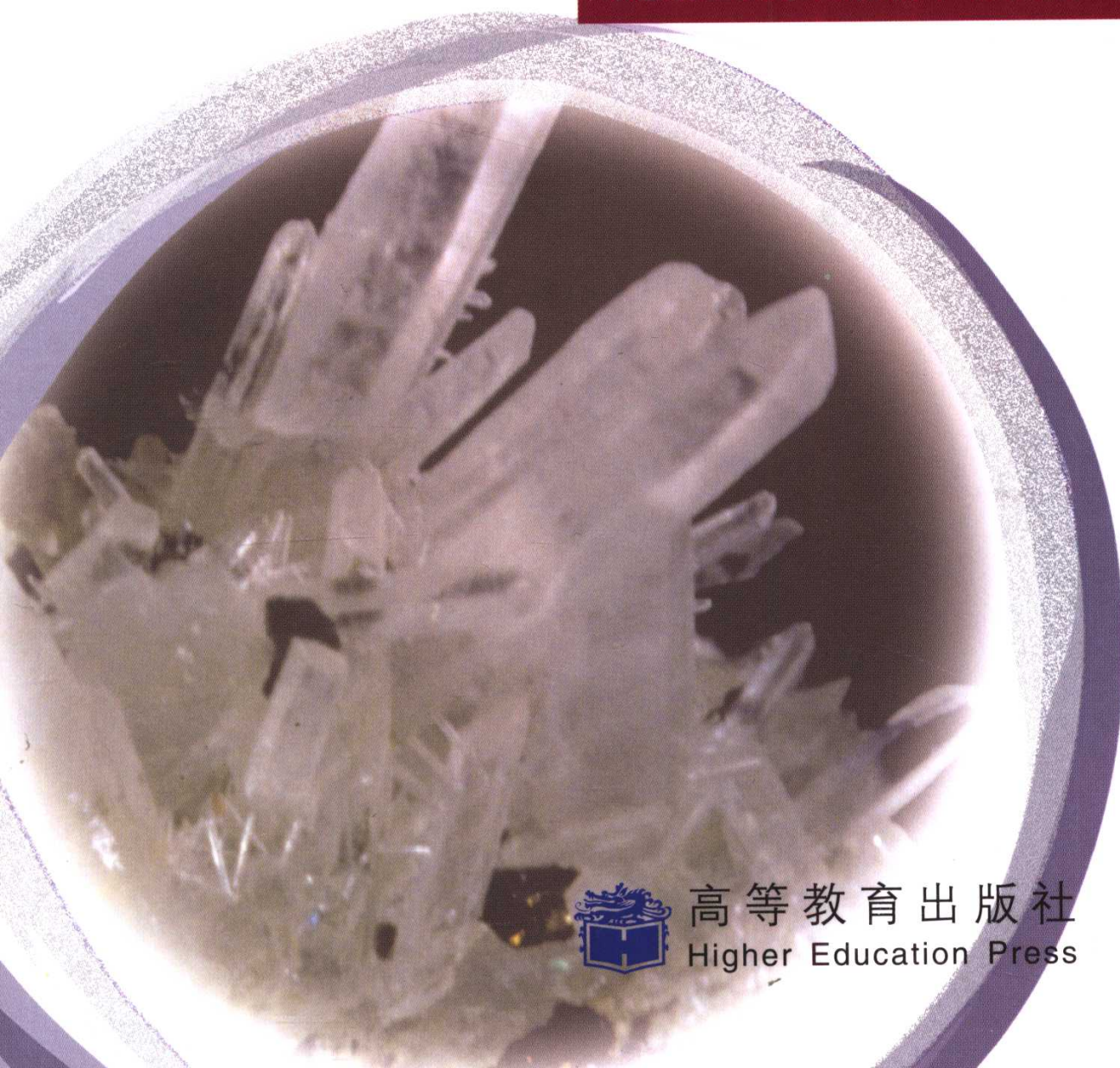


普通高等教育“十五”国家级规划教材

无机化学 (第五版)

Inorganic Chemistry

大连理工大学无机化学教研室 编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十五”国家级规划教材

无机化学

(第五版)

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

本书是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材,2002 年被高等教育出版社确定为百门精品教材建设项目的精品项目。本书第四版是教育部面向 21 世纪课程教材,本版教材在保持第四版特点和风格的基础上,适当调整了教材的结构,重新改写和更新了部分内容,努力反映学科发展和科学技术的新成就。全书共十八章,分成三篇,即化学反应原理、物质结构基础和元素化学。每章内容分为基础内容、选学内容和扩展内容(化学视野)三个层次,既有利于实施教学基本要求,又有利于学生拓宽知识面。

本书可作为高等学校化学、化工类及有关专业的无机化学课程教材,也可供相关科研、工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/大连理工大学无机化学教研室编. —5 版.
北京:高等教育出版社,2006.5
ISBN 7-04-019326-4

I. 无... II. 大... 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 031889 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 朱 仁 封面设计 于文燕 版式设计 范晓红
责任校对 康晓燕 责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 45.75
字 数 830 000
插 页 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1978 年 3 月第 1 版
2006 年 5 月第 5 版
印 次 2006 年 5 月第 1 次印刷
定 价 47.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19326-00

第五版前言

本书第四版自 2001 年出版以来,历时四年,取得了较大的成功。该书被国内众多院校选为大学一年级的化学课程教材,是“九五”国家级重点教材和面向 21 世纪课程教材,2002 年被高等教育出版社确定为百门精品教材建设的精品项目。大连理工大学无机化学教研室以该书为教材,为化工类本科生开设的无机化学课程,2003 年被评为首批国家精品课程。回顾本教材编写的历史,由第一版至第五版,跨越了整整二十八个春秋,作为教材前几版的主要编者,尤其是袁万钟、迟玉兰等诸位教授,他们为教材的编写倾注了大量的心血,才使得本教材能够取得今天的成就。

进入 21 世纪,我国高等教育步入快速发展阶段,大学化学的教育也面临诸多的机遇和挑战。本书第四版经过四年的教学实践,作为教材的编者,我们在教学实践中不断总结、发现教学中出现的新问题。同时,广大兄弟院校也对教材的修订提出了宝贵的建议。“十五”期间,大连理工大学无机化学教研室即举全室之力,进行第四版教材的修订工作。新版教材的修订编写主要体现以下三方面精神。第一,根据目前高中化学课程的教学内容,以及目前各类学校大学一年级本科生的化学知识基础,做好与高中课程内容的衔接,力争做到教学内容不出现过大的跳跃而使学生难以接受。第二,新版教材尽可能保持原版教材的风格,充分考虑学生对课程自学的方便性,因此在叙述上力求详尽明了。第三,对部分篇章结构进行调整,以利于教师在教学过程中更方便地使用本书;加强化学反应原理、物质结构理论在元素化学中的应用,以培养学生理论联系实际的科学态度。

与第四版教材相比,此次修订将酸碱电子理论、杂化轨道理论、配合物异构现象单独设节,重新改写了化学反应速率、原子结构模型演化与发展、价层电子对互斥理论、d 区元素与化合物等部分章节,使全书的结构更加严谨,叙述更富条理性。

参加本书编写与修订工作的有:周礪(第 1、2、4 章)、辛钢(第 3 章)、孟长功(第 5、6、7 章)、辛剑(第 8、9、11 章,附录部分)、王慧龙(第 10 章)、于永鲜(第 12、15 章)、牟文生(第 13、14、16、17 章)和安永林(第 18 章)。本书的大部分插图由胡涛绘制。全书最后由辛剑、孟长功两位教授统编定稿。迟玉兰教授由始

至终关心本书的修订工作,多次参加教材修订研讨,并为每一篇的修订提出建议。初稿完成后,承蒙高等教育出版社朱仁编审精心审阅,并提出许多宝贵意见。高等教育出版社岳延陆编审由始至终一直关心、指导本书的修订工作,编者在此谨致衷心的感谢。

我们一直致力于为读者提供丰富的教学资源。为使读者能够更好地使用本书,我室编写了《无机化学释疑与习题解析》(第二版)教学参考书(迟玉兰教授主编),新编的《无机化学实验》(第二版)作为与本书配套的实验教学用书。我们编制了《无机化学电子教案》,并且建立了无机化学课程教学网站,读者可登录网址为 <http://inorchem.dlut.edu.cn> 的教学网站,使用、下载所需的教学资源。相信通过教学网站的互动交流,不但对读者学习无机化学课程会有所帮助,对提高教材质量也会有很大的裨益。

限于编者的学识水平,教材中一定会有不当甚至错误之处,恳请广大读者提出批评指正意见,编者将不胜感激。

编者

2005年10月于大连

第四版前言

本书初版于 1978 年,在 1982 年和 1990 年先后修订编写了第二版和第三版。时代在前进,科学在迅猛发展。二十多年来,无机化学的学科面貌已有很大改观,出现了许多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化合物。在面向 21 世纪的教学改革实践中,我们经常在思考、研究和探索这样的问题:应该为 21 世纪的工科大学生提供什么样的无机化学教材;如何在前三版教材的基础上,更好地反映无机化学学科发展的新成就,使无机化学基础课的教学内容更能适应化学科学的发展和新世纪人才培养的需要。本着跟上时代,适合国情的宗旨,确定了修订编写第四版无机化学教材的基本思路和框架结构。在教材编写中努力做到:

- (1) 精选教材内容,强化无机化学在化学教学中的基础作用;
- (2) 拓宽知识范畴,充分反映学科发展的新成果;
- (3) 转变教育观念,注重能力和思维方法的培养。

无机化学是研究无机物质组成、结构、性质和变化规律的科学。无机物质包括了除有机化合物以外的所有元素及其化合物,因此无机化学的研究范围极其广泛。化学科学中早期的最重要概念和规律多数是在无机化学的发展过程中形成和发现的;其他化学学科都是由此分化出去并成长起来的。由于无机化学研究的对象涵盖了整个元素周期表中的所有元素及其化合物,所涉及物质结构类型众多,化学键型复杂,化学反应多式多样;现代化学中新发现的反应规律、新的化学理论多与无机化学有关。纵观化学科学形成和发展的全过程,可以认为无机化学在化学科学中处于基础和母体地位。随着现代化学内容的拓宽和加深,以及与其他学科的融合与交叉,该学科中产生了元素无机化学、固体无机化学、配合物化学、生物无机化学、物理无机化学等分支学科。关于各种化合物的化学合成、反应、性质及其应用的研究是无机化学的基础。因此,元素无机化学被确认为无机化学的中心内容。

教材的编写应当符合教学基本要求,应当遵循教学基本规律。从培养化工类高级专业人才的整体要求出发,大学一年级的无机化学需要为后继课程打下良好基础,体现其在化学教学中的基础作用。

本版教材修订时,强化精选教材内容。在保持一定系统性的前提下,调整、增删和更新了部分内容,起点有所提高,框架结构更趋合理。原书中物质的状态和变化一章分为两章,删去了液体和稀溶液性质的内容;增加了气体分子运动论和真实气体的内容,后者与分子间力的内容相呼应,加强了教材内容之间的联系。热化学、化学动力学基础、化学平衡等单独分章讨论,使教材体系的框架结构更为合理。同时,还充实了化学动力学中反应机理的内容;用概率和微观状态数的概念引出熵,对熵本质的讨论有一定加深。原子结构一章中,元素周期表中采用了镧系元素的新的界定方式。将分子轨道理论放在价键理论和价层电子对互斥理论之后;将分子间力和氢键与分子晶体一并讨论,增强了学科内容的系统性。配合物结构理论中增加了配合物的分子轨道理论,适度充实了结构理论。在物质结构的讨论中注意了谱学方法的简介与有关数据的引用。原书第十章中氢元素的讨论分散到能源、各类氢化物与核反应等有关章节;稀有气体归入p区元素,在卤素之后讨论。简化了s区元素的叙述,突出其性质变化的规律性。p区元素调整为三章。元素化学部分以元素周期律为框架,分区阐述最基本的、典型的、有特色的各种元素及其化合物,注重反映最新研究成果和基础理论的应用;在理论部分中也注重元素化学知识的介绍,以便使两者融合为一个整体。

本书内容分为三个层次:(1)基本内容——这是课程的基本内容,与教学基本要求相呼应,是化工类各专业教学必须达到的最低要求。(2)加*号的和用小字排印的部分——这是供不同专业根据要求灵活选择的内容,也可供学生自学,以加深理解基本内容。(3)化学视野——这是供学生选读的内容,以便扩大知识面、拓宽思路,属于扩展内容。例如,大气化学、氢能源、氧—血红蛋白的平衡、扫描隧道显微镜、光电子能谱、新型无机材料、金属簇状化合物、稀土功能材料等内容,通俗易懂,有利于激发学生学习化学的兴趣和求知欲望。

在教材中恰如其分地介绍科学发展史,这是一种科学方法论的教育。如热力学第一定律的提出和原子结构研究的历史发展、稀有气体的发现史等,以及某些诺贝尔奖获得者的研究成果。通过科学史的学习,使学生学会认知、学会发展,并学习前人为科学献身的精神。

从培养具有科学思维方法和创新能力的人才需要考虑,本版教材在内容的处理上,还注意引导学生学会类比、联想和推理等跳跃思维的方法,如弱酸弱碱盐水解的讨论等。在思考题和习题中安排了一些知识面较宽、难度较大、综合性强的内容,以便于引导学生自学和促进因材施教。

本版教材采用中华人民共和国国家标准 GB3100~3102—93《量和单位》所规定的符号和单位。热力学中各有关数据主要取自于《NBS 化学热力学性质表》(刘天和、赵梦月译,中国标准出版社,1998年6月)和由此表数据计算得

来的。

根据工科基础化学课程教学指导小组的安排,1999年11月在大连理工大学召开了本教材的审稿会。参加会议的有王致勇、古国榜、沈敦瑜、苏小云、李文军、杨宏孝、郭炳南、董松琦教授等,李东亮教授没有到会,但是提供了书面的审稿意见。各位教授对本版教材提出了许多中肯的修改意见。全书由马泰儒和郑利民教授主审,两位教授提出了详实的修改意见和相关的修改资料。高等教育出版社化学室朱仁编审一如既往对本版教材给予了指导。本教材在1999级和2000级校内学生中进行了试用,广大师生提出了许多有益的建议和修改意见。这里一并表示感谢。

参加本书编写工作的有迟玉兰(1~7章)、辛剑(8~11章)、牟文生(12~17章)、孟长功(18章)。全书由袁万钟主编,迟玉兰参加全书的策划、统稿和定稿工作。于永鲜绘制部分插图。

.为了便于教学,编写了与此书配套的《无机化学释疑与习题解析》(高等教育出版社2002年出版),并配有多媒体课堂教学光盘。

限于水平,书中仍会有不妥之处,欢迎读者指正。

编 者

2000年10月

第一版前言

本书系根据 1977 年 11 月在杭州召开的“高等学校工科化学教材编写会议”所制定的《无机化学》教材编写大纲编写的。

全书共 16 章,其中基础理论部分 9 章,元素及其化合物部分 7 章。有些加注 * 号的节或小节为参考教材,供选学、自学用。本着加强基础理论教学的要求,书中增加了一些反映化学科学发展的有关基础知识。本书主要适用于高等工业院校化工类各专业,也可供冶金、地质类专业使用。对本书内容各校可根据实际情况选择讲授。

在本书初稿完成之后,由北京工业学院、天津大学、清华大学、北京化工学院、合肥工业大学、浙江大学、浙江化工学院、成都工学院等兄弟院校部分教师共同审定。在审定过程中,提出了许多宝贵意见;定稿时,根据这些意见作了修改。由于我们的水平有限,实践经验不足,加之时间仓促,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

1978 年 3 月

目 录

第一篇 化学反应原理

第一章 气体	3
§ 1.1 理想气体状态方程	3
1.1.1 理想气体状态方程	3
1.1.2 理想气体状态方程的应用	4
§ 1.2 气体混合物	5
1.2.1 分压定律	5
* 1.2.2 分体积定律	7
* § 1.3 气体分子动理论	9
1.3.1 气体分子动理论的基本要点	9
1.3.2 理想气体状态方程与分子动理论的内在联系	9
1.3.3 分子的速度分布	11
§ 1.4 真实气体	12
化学视野 大气化学	14
思考题	18
习题	19
第二章 热化学	21
§ 2.1 热力学的术语和基本概念	21
2.1.1 系统和环境	21
2.1.2 状态和状态函数	22
2.1.3 过程和途径	22
2.1.4 相	23
2.1.5 化学反应计量式和反应进度	24
§ 2.2 热力学第一定律	25
2.2.1 热和功	25
2.2.2 热力学能	26
2.2.3 热力学第一定律	27
§ 2.3 化学反应的热效应	27

2.3.1 定容反应热	28
2.3.2 定压反应热	28
2.3.3 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$	29
2.3.4 热化学方程式	30
2.3.5 标准摩尔生成焓	32
2.3.6 标准摩尔燃烧焓	33
§ 2.4 Hess 定律	33
§ 2.5 反应热的求算	34
2.5.1 由标准摩尔生成焓计算 $\Delta_r H_m^\ominus$	34
2.5.2 由标准摩尔燃烧焓计算 $\Delta_r H_m^\ominus$	36
化学视野 氢能源	36
思考题	39
习题	40
第三章 化学动力学基础	43
§ 3.1 化学反应速率的概念	43
3.1.1 平均速率和瞬时速率	43
3.1.2 定容反应速率	45
§ 3.2 浓度对反应速率的影响——速率方程	46
3.2.1 化学反应速率方程	46
3.2.2 由实验确定反应速率方程的简单方法——初始速率法	48
3.2.3 浓度与时间的定量关系	49
§ 3.3 温度对反应速率的影响——Arrhenius 方程	52
3.3.1 Arrhenius 方程	52
3.3.2 Arrhenius 方程的应用	53
§ 3.4 反应速率理论和反应机理简介	55
3.4.1 碰撞理论	55
3.4.2 活化络合物理论	57
3.4.3 活化能与反应速率	58
3.4.4 反应机理与元反应	59
§ 3.5 催化剂与催化作用	62
3.5.1 催化剂和催化作用的基本特征	62
3.5.2 均相催化与多相催化	63
3.5.3 酶催化	65
化学视野 化学动力学在考古中的应用	66
思考题	67
习题	68
第四章 化学平衡 熵和 Gibbs 函数	72

§ 4.1 标准平衡常数	72
4.1.1 化学平衡的基本特征	72
4.1.2 标准平衡常数表达式	73
4.1.3 标准平衡常数的实验测定	76
§ 4.2 标准平衡常数的应用	77
4.2.1 判断反应程度	77
4.2.2 预测反应方向	78
4.2.3 计算平衡组成	78
§ 4.3 化学平衡的移动	79
4.3.1 浓度对化学平衡的影响	80
4.3.2 压力对化学平衡的影响	81
4.3.3 温度对化学平衡的影响	82
§ 4.4 自发变化和熵	83
4.4.1 自发变化	83
4.4.2 焓和自发变化	84
4.4.3 混乱度、熵和微观状态数	85
4.4.4 热力学第三定律和标准熵	88
4.4.5 化学反应熵变和热力学第二定律	89
§ 4.5 Gibbs 函数	92
4.5.1 Gibbs 函数[变]判据	92
4.5.2 标准摩尔生成 Gibbs 函数	93
4.5.3 Gibbs 函数与化学平衡	95
4.5.4 van't Hoff 方程	97
化学视野 氧-血红蛋白的平衡	97
思考题	99
习题	101
第五章 酸碱平衡	105
§ 5.1 酸碱质子理论概述	105
*5.1.1 历史回顾	105
5.1.2 酸碱质子理论的基本概念	106
5.1.3 酸和碱的相对强弱	110
§ 5.2 水的解离平衡和溶液的 pH	112
5.2.1 水的解离平衡	112
5.2.2 溶液的 pH	113
§ 5.3 弱酸、弱碱的解离平衡	115
5.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡	115
5.3.2 多元弱酸的解离平衡	118

5.3.3 盐溶液的酸碱平衡	120
§ 5.4 缓冲溶液	126
5.4.1 同离子效应	126
5.4.2 缓冲溶液	127
5.4.3 缓冲溶液 pH 的计算	129
* 5.4.4 缓冲范围和缓冲能力	130
化学视野 人体血液的 pH	132
§ 5.5 酸碱指示剂	134
§ 5.6 酸碱电子理论	136
§ 5.7 配位化合物	137
5.7.1 配合物的组成	137
5.7.2 配合物的化学式和命名	139
5.7.3 配合物的分类	140
§ 5.8 配位反应与配位平衡	140
5.8.1 配合物的解离常数和稳定常数	141
* 5.8.2 配体取代反应和电子转移反应	143
* 5.8.3 配合物的稳定性	145
思考题	149
习题	150
第六章 沉淀溶解平衡	154
§ 6.1 溶解度和溶度积	154
6.1.1 溶解度	154
6.1.2 溶度积	155
6.1.3 溶度积和溶解度间的关系	156
§ 6.2 沉淀的生成和溶解	159
6.2.1 溶度积规则	159
6.2.2 同离子效应与盐效应	160
6.2.3 pH 对沉淀溶解平衡的影响	163
6.2.4 配合物的生成对溶解度的影响——沉淀的配位溶解	167
§ 6.3 两种沉淀之间的平衡	169
6.3.1 分步沉淀	169
6.3.2 沉淀的转化	171
化学视野 沉淀反应在冶金与医学中的应用实例	173
思考题	175
习题	176
第七章 氧化还原反应 电化学基础	179
§ 7.1 氧化还原反应的基本概念	179

7.1.1 氧化值	180
7.1.2 氧化还原反应方程式的配平	181
§ 7.2 电化学电池	183
7.2.1 原电池的构造	184
* 7.2.2 电解池与 Faraday 定律	187
7.2.3 原电池电动势的测定	189
7.2.4 原电池的最大功与 Gibbs 函数	189
§ 7.3 电极电势	191
7.3.1 标准氢电极和甘汞电极	191
7.3.2 标准电极电势	192
7.3.3 Nernst 方程	193
* 7.3.4 E -pH 图	198
§ 7.4 电极电势的应用	201
7.4.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	201
7.4.2 判断氧化还原反应进行的方向	202
7.4.3 确定氧化还原反应进行的限度	204
7.4.4 元素电势图	206
化学视野 化学电源实例	209
思考题	213
习题	214

第二篇 物质结构基础

第八章 原子结构	221
§ 8.1 原子结构的 Bohr 理论	221
8.1.1 历史的回顾	221
8.1.2 氢原子光谱	222
8.1.3 Bohr 原子结构理论	223
§ 8.2 微观粒子运动的基本特征	226
8.2.1 微观粒子的波粒二象性	226
8.2.2 不确定原理与微观粒子运动的统计规律	227
§ 8.3 氢原子结构的量子力学描述	229
8.3.1 Schrödinger 方程与波函数	229
8.3.2 量子数	232
8.3.3 概率密度与电子云	235
8.3.4 原子轨道与电子云的空间图像	236
§ 8.4 多电子原子结构	239
8.4.1 多电子原子轨道能级	239

8.4.2 核外电子的排布	244
§ 8.5 元素周期表	247
8.5.1 元素的周期	247
8.5.2 元素的族	248
8.5.3 元素的分区	249
§ 8.6 元素性质的周期性	249
8.6.1 原子半径	250
8.6.2 电离能	251
8.6.3 电子亲和能	254
8.6.4 电负性	255
化学视野 扫描隧道显微镜	257
思考题	258
习题	259
第九章 分子结构	262
§ 9.1 Lewis 理论	262
§ 9.2 价键理论	263
9.2.1 共价键的形成和本质	263
9.2.2 价键理论的基本要点与共价键的特点	264
9.2.3 共价键的键型	265
§ 9.3 杂化轨道理论	267
9.3.1 杂化轨道的概念	267
9.3.2 杂化轨道的类型	268
§ 9.4 价层电子对互斥理论	274
9.4.1 价层电子对互斥理论的基本要点	275
9.4.2 分子几何构型的预测	277
9.4.3 判断分子(离子)几何构型的实例	279
§ 9.5 分子轨道理论	280
9.5.1 分子轨道理论的要点	280
9.5.2 分子轨道能级图及其应用	283
9.5.3 关于原子轨道和分子轨道的对称性	288
§ 9.6 键参数	291
9.6.1 键级	291
9.6.2 键能	291
9.6.3 键长	293
9.6.4 键角	294
9.6.5 键矩与部分电荷	294
化学视野 光电子能谱(PES)	295

思考题	296
习题	297
第十章 固体结构	299
§ 10.1 晶体结构和类型	299
10.1.1 晶体结构的特征与晶格理论	299
* 10.1.2 晶体缺陷	302
10.1.3 非晶体 准晶体	303
10.1.4 晶体类型	304
§ 10.2 金属晶体	306
10.2.1 金属晶体的结构	306
10.2.2 金属键理论	309
§ 10.3 离子晶体	313
10.3.1 离子晶体的结构	313
10.3.2 晶格能	317
10.3.3 离子极化	321
§ 10.4 分子晶体	323
10.4.1 分子的偶极矩和极化率	324
10.4.2 分子间的吸引作用	326
10.4.3 氢键	328
§ 10.5 层状晶体	331
化学视野 超导体	332
思考题	333
习题	334
第十一章 配合物结构	337
§ 11.1 配合物的空间构型、异构现象和磁性	337
11.1.1 配合物的空间构型	337
11.1.2 配合物的异构现象	339
11.1.3 配合物的磁性	341
§ 11.2 配合物的化学键理论	343
11.2.1 价键理论	344
11.2.2 晶体场理论	348
* 11.2.3 分子轨道理论	360
化学视野 生物体中的配合物	364
思考题	366
习题	367

第三篇 元素化学

第十二章 s 区元素	371
------------------	-----

§ 12.1 s 区元素概述	372
§ 12.2 s 区元素的单质	376
12.2.1 单质的物理性质和化学性质	376
12.2.2 s 区元素的存在和单质的制备	380
§ 12.3 s 区元素的化合物	381
12.3.1 氢化物	381
12.3.2 氧化物	382
12.3.3 氢氧化物	386
12.3.4 重要盐类及其性质	387
* 12.3.5 配合物	393
§ 12.4 锂、铍的特殊性 对角线规则	394
12.4.1 锂的特殊性	394
12.4.2 铍的特殊性	394
12.4.3 对角线规则	395
化学视野 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 的生理作用	396
思考题	397
习题	398
第十三章 p 区元素(一)	400
§ 13.1 p 区元素概述	400
§ 13.2 硼族元素	403
13.2.1 硼族元素概述	403
13.2.2 硼族元素的单质	404
13.2.3 硼的化合物	407
13.2.4 铝的化合物	416
§ 13.3 碳族元素	420
13.3.1 碳族元素概述	420
13.3.2 碳族元素的单质	421
13.3.3 碳的化合物	425
13.3.4 硅的化合物	432
13.3.5 锡、铅的化合物	439
化学视野 几种新型无机材料简介	444
思考题	446
习题	446
第十四章 p 区元素(二)	449
§ 14.1 氮族元素	449
14.1.1 氮族元素概述	449
14.1.2 氮族元素的单质	451