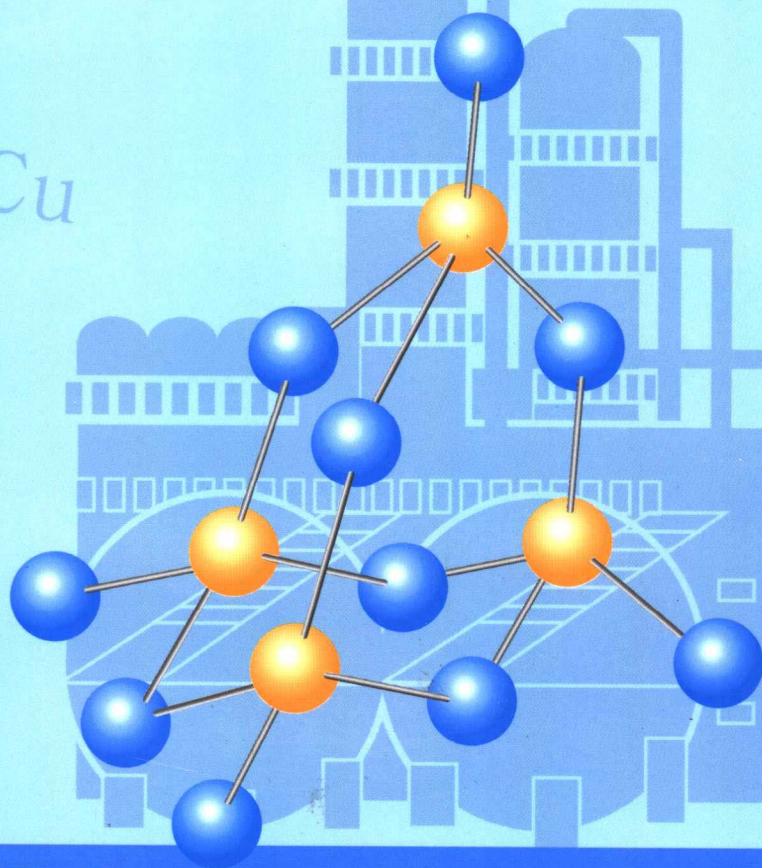


/普通/高等/学校/选用/教材/



# 工科无机化学

(第三版)

苏小云 臧祥生/编



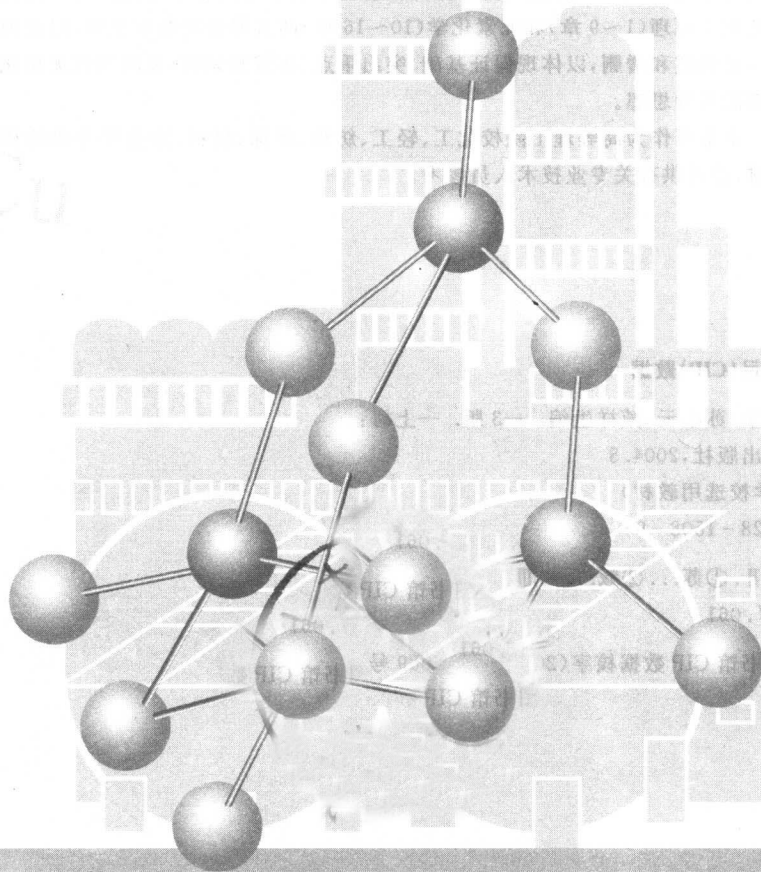
华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

Mn

Na

/普通/高等/学校/选用/教材/



# 工科无机化学

(第三版)

苏小云 臧祥生/编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 内 容 简 介

本书是在《工科无机化学》第二版的基础上,为适应当时代发展、科技进步和 21 世纪对人才能力、素质的要求,同时保证工科化学教学的要求和特点修订而成的。全书保持化学原理(1~9 章)和元素化学(10~16 章)两大部分的基本框架,但在内容上作了一定调整和增删,以体现保证基础、突出重点、拓宽知识面,反映当代无机化学发展概貌的指导思想。

本书可作为高等理工院校化工、轻工、纺织、环保、材料、冶金等专业的相关课程教材,也可供有关专业技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

工科无机化学/苏小云,臧祥生编. —3 版. —上海:  
华东理工大学出版社,2004.8  
(普通高等学校选用教材)  
ISBN 7-5628-1508-9

I. I... II. ①苏... ②臧... III. 无机化学-高等  
学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 016089 号

## 工科无机化学 (第三版)

普通高等学校选用教材

苏小云 臧祥生 编

|                          |                        |            |                                    |
|--------------------------|------------------------|------------|------------------------------------|
| 出版                       | 华东理工大学出版社              | 开本         | 787×1092 1/16                      |
| 社址                       | 上海市梅陇路 130 号           | 印张         | 28.75                              |
| 邮编                       | 200237 电话(021)64250306 | 字数         | 754 千字                             |
| 网址                       | www.hdlgpress.com.cn   | 版次         | 1988 年 8 月第 1 版<br>2004 年 8 月第 3 版 |
| 发行                       | 新华书店上海发行所              | 印次         | 2004 年 8 月第 1 次                    |
| 印刷                       | 上海崇明裕安印刷厂              | 印数         | 29031-34080 册                      |
| ISBN 7-5628-1508-9/O·101 |                        | 定价:38.00 元 |                                    |

## 第二版前言

本教材第一版自 1988 年问世以来,获得同行的好评、师生的欢迎,主要是突破了工科化学教材一直是理科教材缩影的老格局,突出了工科的特点:揭示化学基本原理、基础知识与生产实际的有机联系;阐明物质本性及其变化与化学原理的内在联系。

第二版教材除注意保持发扬第一版的风格和特色外,又作了如下几方面的努力:

一、确保达到新修订的《高等工业学校无机化学课程教学基本要求》,并注意本教材的起点与 1990 年《全日制中学高中化学大纲》相衔接。为此,在教材深广度上有所调整。例如,删去了溶液依数性的定量描述;将价层电子对互斥理论移至阅读材料;稀土元素化学单独立章等。

二、在深入生产实际进行调查研究的基础上,对典型产品的选择、工艺路线的选优,以及反应条件的讨论,更适合当前新技术运用的现状。

三、更重视科技新发展,在阅读材料中适当多介绍一些无机化学的前沿,如金属有机化学、无机固体化学、超导材料等。

四、认真使用《中华人民共和国法定计量单位》,采用“国标”所指定的符号和单位。

五、本版使用的周期表是国外近年采用的新版本。对于周期表中镧系、锕系的新划分在第 17 章阅读材料中作了说明。

六、为方便读者,增编了本书常用量的符号表和索引。

第二版是在第一版基础上修改而成。执笔者:刘士荣(12,13,14 章)、臧祥生(11,16 章)、路琼华(1,2,3,5,7 章)、苏小云(4,8,9,17 章)、朱裕贞(6,10,15 章)。复习思考题及习题由刘士荣修改。全书由朱裕贞、苏小云统稿。

本书得到上海市冶金局孙树德和上海市化工局郑其庚高级工程师、华东理工大学李金和副教授协助,在此谨表深切的谢意。

限于修订者水平,难免有谬误不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

## 第三版前言

《工科无机化学》第二版(1993年)出版以来,受到了广大读者的欢迎,一直被兄弟院校选为教材或教学参考书使用,先后已多次重印,印数达三万余册。十年来,时代的发展和科技的进步极其迅猛,我们根据教材使用和教学过程中所发现的问题,深感有必要对本书进行修订,使之跟上学科发展和21世纪对人才素质培养的要求。

第三版教材在继承第二版的风格、特点及起点的同时,本着保证基础、突出重点、拓宽知识面,反映当代无机化学发展概貌的指导思想,在修订时注意到如下几方面的改动:

一、删除了实际教学中很少讲授的原书第十章元素化学概述;对某些章节进行扩充和改写,如实际气体、稀溶液的性质、燃烧热、原子核外电子的排布、*f*区元素等;对附录中的一些内容也作了适当的调整。

二、对阅读材料的内容作了某些调整,保留大部分内容,对部分内容作了增删,并改名为“知识链接”。

三、对各章的复习思考题和习题均作了不同程度的补充。

四、无论是正文或是习题,均注意了加强化学原理和元素性质之间的联系。

五、本书采用中华人民共和国国家标准 GB3102.8-1993 所规定的符号和单位。基本数据摘自 David R. Lide《CRC Handbook of Chemistry and Physics》80th. ed. (1999~2000)和 J. A. Dean《Lang's Handbook of Chemistry》15th. ed. (1999)。

本版全书由苏小云和臧祥生修订编写(苏小云编写1,4,5,8,9,11,12,16章;臧祥生编写2,3,6,7,10,13,14,15章),附录也由两人整理。

《工科无机化学》第一、第二版主要编者路琼华、朱裕贞两位教授,为本书倾注了大量的心血,打下了良好的基础。这次修订同意由我们执笔,在此谨向两位先生表示感谢。同时感谢华东理工大学出版社总编荣国斌教授为第三版修订工作提出的中肯意见和大力支持。我们也对为本书前二版作出过贡献的同仁和在使用本书过程中提出过有益意见和建议的同志表示感谢。

限于修订者水平,对于书中的疏漏甚至谬误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2003年9月

# 目 录

## 1 物质的状态

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 1.1 气体 .....             | (1)  |
| 1.1.1 理想气体状态方程 .....     | (1)  |
| 1.1.2 气体分压定律和分体积定律 ..... | (2)  |
| 1.1.3 气体分子运动论 .....      | (5)  |
| 1.1.4 实际气体 .....         | (7)  |
| 1.2 液体和溶液 .....          | (8)  |
| 1.2.1 液体 .....           | (8)  |
| 1.2.2 溶液 .....           | (10) |
| 1.2.3 稀溶液的性质 .....       | (11) |
| 1.3 固体 .....             | (16) |
| 复习思考题 .....              | (17) |
| 习题 .....                 | (17) |
| <b>知识链接</b> 等离子体 .....   | (18) |

## 2 化学反应中的能量关系

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| 2.1 化学反应中的能量守恒 热化学 .....                   | (20) |
| 2.1.1 一些常用术语 .....                         | (20) |
| 2.1.2 能量守恒定律 内能 .....                      | (20) |
| 2.1.3 焓 化学反应中的焓变 .....                     | (22) |
| 2.1.4 化学反应的热效应 .....                       | (23) |
| 2.1.5 标准摩尔生成焓 .....                        | (25) |
| 2.1.6 标准摩尔燃烧焓 .....                        | (26) |
| 2.1.7 盖斯定理 .....                           | (26) |
| 2.2 化学反应的自发性 .....                         | (28) |
| 2.2.1 焓变与反应的自发性 .....                      | (29) |
| 2.2.2 摩尔吉布斯自由能变 .....                      | (29) |
| 2.2.3 摩尔熵变 .....                           | (31) |
| 2.2.4 摩尔焓变、摩尔熵变、摩尔吉布斯自由能变的关系 .....         | (32) |
| 复习思考题 .....                                | (34) |
| 习题 .....                                   | (35) |
| <b>知识链接</b> 离子反应的摩尔焓变、摩尔吉布斯自由能变和摩尔熵变 ..... | (37) |

## 3 化学反应速率和化学平衡

|                  |      |
|------------------|------|
| 3.1 化学反应速率 ..... | (39) |
|------------------|------|

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| 3.2 影响反应速率的因素 .....                | (40) |
| 3.2.1 浓度对反应速率的影响 .....             | (40) |
| 3.2.2 温度对反应速率的影响 .....             | (42) |
| 3.2.3 催化剂对反应速率的影响 .....            | (44) |
| 3.2.4 影响多相反应速率的因素 .....            | (45) |
| 3.3 反应速率理论和反应机理 .....              | (46) |
| 3.3.1 碰撞理论 活化能 .....               | (46) |
| 3.3.2 过渡态理论 .....                  | (47) |
| 3.3.3 活化能与反应速率的关系 .....            | (48) |
| 3.3.4 反应机理 .....                   | (49) |
| 3.4 化学平衡 .....                     | (50) |
| 3.4.1 可逆反应和化学平衡 .....              | (50) |
| 3.4.2 平衡常数 .....                   | (51) |
| 3.4.3 平衡常数的组合——多重平衡规则 .....        | (53) |
| 3.4.4 有关平衡常数的计算 .....              | (54) |
| 3.4.5 平衡常数与摩尔反应吉布斯自由能变 .....       | (55) |
| 3.5 化学平衡的移动 .....                  | (56) |
| 3.5.1 浓度对化学平衡的影响 .....             | (56) |
| 3.5.2 压力对化学平衡的影响 .....             | (58) |
| 3.5.3 温度对化学平衡的影响 .....             | (59) |
| 3.5.4 催化剂与化学平衡 .....               | (60) |
| 3.5.5 平衡移动的总规律 .....               | (60) |
| 复习思考题 .....                        | (61) |
| 习题 .....                           | (61) |
| <b>知识链接</b> 化学反应速率和化学平衡原理的应用 ..... | (64) |
| <br><b>4 电解质溶液和离子平衡</b>            |      |
| 4.1 电解质溶液 .....                    | (67) |
| 4.1.1 阿仑尼乌斯解离理论 .....              | (67) |
| 4.1.2 强电解质在溶液中的状况 .....            | (68) |
| 4.2 弱酸、弱碱的解离平衡 .....               | (70) |
| 4.2.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡 .....           | (70) |
| 4.2.2 多元弱酸的解离平衡 .....              | (73) |
| 4.2.3 影响解离平衡的因素 .....              | (74) |
| 4.2.4 水的解离和溶液的酸碱性 .....            | (76) |
| 4.3 缓冲溶液 .....                     | (79) |
| 4.3.1 缓冲作用原理 .....                 | (79) |
| 4.3.2 缓冲溶液 pH 值的计算 .....           | (80) |
| 4.3.3 缓冲物质的选择和缓冲溶液的配制 .....        | (82) |
| 4.4 盐类的水解 .....                    | (83) |
| 4.4.1 盐类的水解反应、水解常数 .....           | (83) |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 4.4.2 多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解 ..... | (85)  |
| 4.4.3 影响盐类水解反应的因素 .....    | (86)  |
| 4.5 近代酸碱理论简介 .....         | (87)  |
| 4.5.1 酸碱的水-离子理论 .....      | (87)  |
| 4.5.2 酸碱的溶剂理论 .....        | (87)  |
| 4.5.3 酸碱的质子理论 .....        | (88)  |
| 4.5.4 酸碱的电子理论 .....        | (89)  |
| 4.6 难溶强电解质的沉淀——溶解平衡 .....  | (90)  |
| 4.6.1 溶度积和溶度积规则 .....      | (90)  |
| 4.6.2 沉淀的生成和溶解 .....       | (93)  |
| 4.6.3 分步沉淀和沉淀转化 .....      | (99)  |
| 复习思考题 .....                | (102) |
| 习题 .....                   | (103) |
| <b>知识链接</b> 质子酸碱强度 .....   | (105) |

## 5 原子结构和元素周期系

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| 5.1 原子结构理论的早期发展 .....                | (109) |
| 5.2 原子的玻尔模型 .....                    | (110) |
| 5.2.1 玻尔理论 .....                     | (111) |
| 5.2.2 玻尔理论的应用 .....                  | (112) |
| 5.3 原子的量子力学模型 .....                  | (113) |
| 5.3.1 微观粒子的波粒两象性 .....               | (113) |
| 5.3.2 核外电子运动状态的近代描述 .....            | (115) |
| 5.3.3 原子轨道和电子云的图像 .....              | (121) |
| 5.4 原子核外电子的排布 .....                  | (123) |
| 5.4.1 多电子原子的能级 .....                 | (124) |
| 5.4.2 核外电子排布的规则 .....                | (125) |
| 5.4.3 核外电子排布的表示方法 .....              | (126) |
| 5.5 元素周期系 .....                      | (130) |
| 5.5.1 原子的电子层结构和元素周期系 .....           | (131) |
| 5.5.2 原子结构与元素性质的周期性 .....            | (133) |
| 复习思考题 .....                          | (141) |
| 习题 .....                             | (141) |
| <b>知识链接</b> (一) 原子轨道和电子云的径向分布图 ..... | (143) |
| (二) 钻穿效应 .....                       | (145) |

## 6 分子结构

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 6.1 价键理论 .....     | (146) |
| 6.1.1 共价键的本质 ..... | (146) |
| 6.1.2 共价键的特征 ..... | (147) |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 6.1.3 共价键的类型 .....                | (147) |
| 6.1.4 键参数 .....                   | (149) |
| 6.1.5 价键理论的应用 .....               | (151) |
| 6.2 杂化轨道理论 .....                  | (152) |
| 6.2.1 杂化轨道概念的形成及其理论要点 .....       | (152) |
| 6.2.2 $s$ 和 $p$ 原子轨道杂化的三种方式 ..... | (153) |
| 6.2.3 等性杂化和不等性杂化轨道 .....          | (155) |
| 6.3 分子轨道理论 .....                  | (157) |
| 6.3.1 分子轨道理论的基本观点及其要点 .....       | (157) |
| 6.3.2 分子轨道的形成 .....               | (157) |
| 6.3.3 分子轨道能级图与应用示例 .....          | (159) |
| 6.4 分子间力和氢键 .....                 | (162) |
| 6.4.1 分子间力 .....                  | (162) |
| 6.4.2 氢键 .....                    | (166) |
| 复习思考题 .....                       | (168) |
| 习题 .....                          | (169) |
| <b>知识链接</b> 价层电子对互斥理论 .....       | (170) |

## 7 晶体结构

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 7.1 晶体的内部结构 .....       | (175) |
| 7.1.1 晶格和晶胞 .....       | (175) |
| 7.1.2 晶体的基本类型 .....     | (176) |
| 7.2 离子晶体 .....          | (178) |
| 7.2.1 三种典型的离子晶体 .....   | (178) |
| 7.2.2 离子半径和配位比 .....    | (179) |
| 7.2.3 晶格能 .....         | (181) |
| 7.2.4 离子的极化 .....       | (183) |
| 7.3 金属晶体 .....          | (186) |
| 7.3.1 金属键 .....         | (186) |
| 7.3.2 金属晶体的紧密堆积结构 ..... | (187) |
| 7.3.3 金属的原子半径 .....     | (188) |
| 7.4 晶体缺陷 .....          | (189) |
| 复习思考题 .....             | (190) |
| 习题 .....                | (190) |

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| <b>知识链接</b> (一) 非化学计量化合物 ..... | (191) |
| (二) 超导材料 .....                 | (193) |

## 8 氧化还原反应和电化学基础

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 8.1 氧化还原反应 .....    | (194) |
| 8.1.1 氧化值与化合价 ..... | (194) |

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| 8.1.2 氧化还原反应 .....                   | (195) |
| 8.1.3 氧化还原反应方程式的配平 .....             | (196) |
| 8.2 原电池和电极电势 .....                   | (199) |
| 8.2.1 原电池 .....                      | (199) |
| 8.2.2 电极电势 .....                     | (201) |
| 8.2.3 电极电势的应用 .....                  | (208) |
| 8.2.4 吉布斯自由能变和电池电动势以及平衡常数之间的关系 ..... | (211) |
| 8.2.5 元素电势图及其应用 .....                | (212) |
| 8.2.6 电势-pH图 .....                   | (214) |
| 复习思考题 .....                          | (215) |
| 习题 .....                             | (215) |
| <b>知识链接</b> 化学电源简介 .....             | (218) |
| <b>9 配位化合物</b>                       |       |
| 9.1 配位化合物的基本概念 .....                 | (222) |
| 9.1.1 配位化合物的组成 .....                 | (222) |
| 9.1.2 配位化合物的命名 .....                 | (225) |
| 9.2 配位化合物中的化学键 .....                 | (226) |
| 9.2.1 价键理论 .....                     | (226) |
| 9.2.2 晶体场理论 .....                    | (230) |
| 9.3 配合物在水溶液中的状况 .....                | (236) |
| 9.3.1 配合物的不稳定常数 .....                | (237) |
| 9.3.2 配位平衡与沉淀溶解平衡 .....              | (239) |
| 9.3.3 配离子之间的平衡 .....                 | (241) |
| 9.3.4 配位平衡与氧化还原平衡 .....              | (242) |
| 9.3.5 配位平衡与酸碱平衡 .....                | (244) |
| 9.3.6 配位取代反应 .....                   | (244) |
| 9.4 螯合物 .....                        | (245) |
| 9.4.1 螯合物的结构特点 .....                 | (245) |
| 9.4.2 螯合物的性质特点 .....                 | (246) |
| 9.4.3 配合物形成体在周期系中的分布情况 .....         | (247) |
| 9.5 配位化合物应用简介 .....                  | (247) |
| 复习思考题 .....                          | (250) |
| 习题 .....                             | (250) |
| <b>知识链接</b> (一) 软硬酸碱理论简介 .....       | (252) |
| (二) 生物无机化学简介 .....                   | (255) |
| <b>10 s 区元素——氢、碱金属和碱土金属</b>          |       |
| 10.1 氢 .....                         | (257) |
| 10.1.1 氢在周期表中的位置和性质 .....            | (257) |
| 10.1.2 氢化物 .....                     | (258) |
| 10.1.3 氢的制备和氢能源 .....                | (259) |

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| 10.2 碱金属和碱土金属 .....              | (260) |
| 10.2.1 碱金属和碱土金属的通性 .....         | (260) |
| 10.2.2 碱金属和碱土金属的一般制备方法 .....     | (262) |
| 10.2.3 碱金属和碱土金属的化合物 .....        | (262) |
| 10.2.4 锂和铍的特殊性、对角线规则 .....       | (270) |
| 复习思考题 .....                      | (270) |
| 习题 .....                         | (271) |
| <b>知识链接</b> (一) 我国的丰产元素——锂 ..... | (272) |
| (二) 艾林汉姆图及其应用 .....              | (273) |
| <b>11 d 区元素——过渡元素(一)</b>         |       |
| 11.1 过渡元素的通性 .....               | (275) |
| 11.1.1 原子半径 .....                | (275) |
| 11.1.2 单质的物理性质 .....             | (276) |
| 11.1.3 金属活泼性 .....               | (276) |
| 11.1.4 氧化值 .....                 | (277) |
| 11.1.5 离子的颜色 .....               | (277) |
| 11.1.6 配合性 .....                 | (278) |
| 11.1.7 磁性 .....                  | (278) |
| 11.1.8 催化性 .....                 | (278) |
| 11.2 钛、钒及其化合物 .....              | (278) |
| 11.2.1 钛单质的性质及提取 .....           | (278) |
| 11.2.2 钛的化合物 .....               | (279) |
| 11.2.3 二氧化钛的制取 .....             | (280) |
| 11.2.4 钒及其化合物 .....              | (281) |
| 11.3 铬及其化合物 .....                | (282) |
| 11.3.1 不同氧化态的铬存在形式及常见反应 .....    | (283) |
| 11.3.2 铬的重要化合物 .....             | (285) |
| 11.4 锰及其化合物 .....                | (286) |
| 11.4.1 不同氧化态的锰存在形式及常见反应 .....    | (286) |
| 11.4.2 锰的重要化合物 .....             | (288) |
| 11.4.3 关于氧化还原反应的几点讨论 .....       | (289) |
| 11.5 铁、钴、镍及其化合物 .....            | (291) |
| 11.5.1 铁、钴、镍的一般性质 .....          | (291) |
| 11.5.2 铁、钴、镍的化合物 .....           | (291) |
| 复习思考题 .....                      | (296) |
| 习题 .....                         | (297) |
| <b>知识链接</b> 我国的丰产元素——铜和钨 .....   | (299) |
| <b>12 ds 区元素——过渡元素(二)</b>        |       |
| 12.1 铜族元素 .....                  | (301) |
| 12.1.1 铜族元素通性 .....              | (301) |

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 12.1.2 铜族元素的单质 .....           | (302) |
| 12.1.3 铜族元素的化合物 .....          | (303) |
| 12.1.4 Cu(Ⅰ)和Cu(Ⅱ)的互相转化 .....  | (306) |
| 12.2 锌族元素通性 .....              | (307) |
| 12.2.1 锌族元素的通性 .....           | (307) |
| 12.2.2 锌族元素的单质 .....           | (308) |
| 12.2.3 锌族元素的化合物 .....          | (309) |
| 12.2.4 Hg(Ⅰ)和Hg(Ⅱ)的互相转化 .....  | (312) |
| 复习思考题 .....                    | (313) |
| 习题 .....                       | (314) |
| <b>知识链接</b> (一)微量元素与人体健康 ..... | (315) |
| (二)重金属污染及防治 .....              | (316) |
| <b>13 p 区元素(一)——硼族和碳族</b>      |       |
| 13.1 p 区元素概述 .....             | (319) |
| 13.2 硼族元素 .....                | (320) |
| 13.2.1 硼的化合物 .....             | (321) |
| 13.2.2 铝的化合物 .....             | (325) |
| 13.3 碳族元素 .....                | (326) |
| 13.3.1 碳及其化合物 .....            | (327) |
| 13.3.2 硅及其化合物 .....            | (331) |
| 13.3.3 锡、铅的化合物 .....           | (334) |
| 复习思考题 .....                    | (337) |
| 习题 .....                       | (337) |
| <b>知识链接</b> 新型无机材料 .....       | (339) |
| <b>14 p 区元素(二)——氮族和氧族</b>      |       |
| 14.1 氮族元素 .....                | (342) |
| 14.1.1 氮族元素通性 .....            | (342) |
| 14.1.2 氮及其化合物 .....            | (343) |
| 14.1.3 磷及其化合物 .....            | (352) |
| 14.1.4 砷、锑、铋及其化合物 .....        | (356) |
| 14.2 氧族元素 .....                | (360) |
| 14.2.1 氧族元素通性 .....            | (360) |
| 14.2.2 氧及其化合物 .....            | (361) |
| 14.2.3 硫及其化合物 .....            | (365) |
| 14.2.4 硒和碲 .....               | (372) |
| 复习思考题 .....                    | (373) |
| 习题 .....                       | (374) |
| <b>知识链接</b> 我国的丰产元素——锑 .....   | (377) |

**15 p 区元素(三)——卤素和稀有气体**

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 15.1 卤素 .....             | (379) |
| 15.1.1 卤素通性 .....         | (379) |
| 15.1.2 卤素的单质 .....        | (380) |
| 15.1.3 卤化氢和卤化物 .....      | (384) |
| 15.1.4 卤素的含氧化合物 .....     | (388) |
| 15.1.5 拟卤素 .....          | (394) |
| 15.2 稀有气体 .....           | (395) |
| 15.2.1 稀有气体的性质和用途 .....   | (395) |
| 15.2.2 稀有气体的存在和分离 .....   | (396) |
| 15.2.3 稀有气体的化合物 .....     | (397) |
| 复习思考题 .....               | (398) |
| 习题 .....                  | (398) |
| <b>知识链接</b> 稀有气体的发现 ..... | (400) |

**16 f 区元素——镧系和锕系**

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 16.1 镧系元素 .....            | (402) |
| 16.1.1 镧系元素概述 .....        | (402) |
| 16.1.2 我国的丰产元素——稀土元素 ..... | (406) |
| 16.2 锕系元素 .....            | (411) |
| 16.2.1 锕系元素概述 .....        | (411) |
| 16.2.2 铀的化合物简介 .....       | (413) |
| 复习思考题 .....                | (413) |
| 习题 .....                   | (413) |
| <b>知识链接</b> 核化学简介 .....    | (414) |

|                |       |
|----------------|-------|
| 部分习题参考答案 ..... | (420) |
|----------------|-------|

**附录**

|                                                                                             |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 附录一 法定计量单位 .....                                                                            | (423) |
| 附录二 基本物理常数 .....                                                                            | (426) |
| 附录三 一些常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 数据(298 K) ..... | (427) |
| 附录四 一些弱电解质的解离常数(298 K) .....                                                                | (432) |
| 附录五 溶度积常数(298 K) .....                                                                      | (433) |
| 附录六 标准电极电势(298 K) .....                                                                     | (435) |
| 附录七 配离子的标准不稳定常数(298 K) .....                                                                | (440) |
| 附录八 一些金属冶炼的主要过程与反应 .....                                                                    | (442) |
| 附录九 水溶液中离子的颜色 .....                                                                         | (444) |
| 附录十 常见的有色固体物质的颜色 .....                                                                      | (445) |
| 附录十一 有害物质的排放标准 .....                                                                        | (446) |
| 附录十二 一些物质的商品名或俗名 .....                                                                      | (447) |

我们已有的知识,已能认识到客观世界是由不断运动、变化和发展的物质组成的,而这些物质本身又是由处于不断运动、变化和发展的分子、原子等微观粒子所组成。通常人们接触的不是单个的分子和原子,而是它们的聚集体。在一定的温度和压力条件下,物质总是以一定的聚集状态而存在。我们日常接触到的气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)就是物质的三种聚集状态,通称物质的三态。各种物质的状态(state of matter)都各具一些特点。同一物质的气、液、固三态,在一定条件下可以相互转化。从固体(晶体)熔化为液体,需要吸收热量,液体蒸发为气体也要吸收热量。相反的过程则会放出热量。因此,同一物质具有的能量以处于固态时最低、液态次之、气态最高。从组成物质的微观粒子(分子、原子或离子)的相互作用来看,构成固体粒子之间的相互作用最强、液体次之、气体较弱。固体内部粒子只能在一定的平衡位置上振动,液体内部的粒子可以在一定范围内任意移动,而气体内部的粒子则可自由运动。

在一定条件下,物质总是以一定聚集状态参加化学反应,物质的状态对其化学行为是有影响的。对于给定的反应,由于物质的聚集状态不同,反应的速率和反应的能量关系也会不同,甚至还会影响反应工艺条件的选择。因此有必要对物质三态及其各自特点加以讨论。

## 1.1 气 体

地球提供给所有物质赖以生存的重要基本条件之一,就是笼罩在它表面的大气层。所有生物的呼吸、植物的光合作用、生物固氮以及燃烧等生化和化学反应都离不开空气。人类的许多生产活动和科学研究也都是有气体参加的。

气体作为较简单的物质聚集状态,使人们对其研究和宏观性质的认识也较为方便。气体的特征是具有扩散性(diffusivity)和(可)压缩性(compressibility)。由于组成气体的分子能量大、分子间引力小,并在不停地作无规则运动,所以将气体引入任何形状和大小的容器时,便能自行扩散而均匀地充满整个容器。同样,不同种类的气体只要不发生化学反应,便可以任何比例混合均匀。又因为气体分子之间空隙很大,对它施加压力其体积就会缩小。

气体的体积不仅受压力的影响,同时还与温度和气体的量有关。因此,可以用体积(volume)、压力(pressure)、温度(temperature)这些物理量来描述一定量的气体所处的状态。能反映这四者之间的表示式就称为气体的状态方程式。

### 1.1.1 理想气体状态方程

从17世纪到19世纪初,许多科学家在较低压力下研究气体的体积、压力和温度之间的关系,得到下列关系式:

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

式中: $p$ ——气体压力;

$V$ ——气体体积;

$n$ ——气体的物质的量(单位摩尔);

$T$ ——气体的绝对温度①；

$R$ ——摩尔气体常数。

式(1-1)称为理想气体状态方程(equation of state of ideal gas),只有理想气体才完全遵守这个关系式。理想气体是一种假想的气体,它要求气体分子间没有相互作用力,分子本身不占有体积,而我们所碰到的都是真实气体,都不能满足这个条件。因而对于真实气体,必须考虑分子间的作用力和分子本身体积,将理想气体状态方程式加以修正才能应用。但是低压、高温下的气体,分子间距离很大,相互作用极为微弱;分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计,因此,可以近似地看作理想气体。具体地说,当气体的压力比大气压力高得不多,气体的温度比 $0^{\circ}\text{C}$ 低得不多时,通常可用理想气体状态方程作有关计算。

摩尔气体常数 $R$ 是由实验测得的。将测得的具有一定物质的量的气体的 $p$ 、 $V$ 和 $T$ 代入 $pV = nRT$ ,即可求得 $R$ 值。 $R$ 的数值与气体的种类无关,而随所用的压力和体积的单位不同而改变。按法定计量单位,压力单位为帕(Pa)②,体积单位为立方米( $\text{m}^3$ ),绝对温度单位为开(K)。

在标准状况下,即 $T = 273.15\text{ K}$ , $p = 101325\text{ Pa}$ 时,1摩尔(1 mol)气体占有的体积为 $22.414 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ 。将上述数据代入式(1-1),得

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

理想气体状态方程中 $n$ 等于气体的质量 $m$ (单位为g)除以摩尔质量 $M$ (单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$n = \frac{m}{M}$$

这样,式(1-1)可写成

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

上式有五个变量, $p$ 、 $V$ 、 $m$ 、 $M$ 和 $T$ ,如果已知其中四个,则可求其余一个。

**【例1】** 304 mL的某气体在 $25^{\circ}\text{C}$ 和压力为 $9.93 \times 10^4\text{ Pa}$ 时质量为0.780 g,求该气体的相对分子质量(即以前所称的分子量)。

**解** 将题中各数值代入式(1-2), $R$ 的数值用 $8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,则

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.780 \times 8.314 \times (273 + 25)}{9.93 \times 10^4 \times 304 \times 10^{-6}} = 64.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的相对分子质量等于64.0。

### 1.1.2 气体分压定律和分体积定律

我们知道,气体的特性之一是具有扩散性,能够均匀地充满它所占有的全部空间。因此在任何容器内的气体混合物中,如果各组分之间不发生化学反应,则每一种气体都均匀地分布在整

① 绝对温度 $T$ 或称热力学温度,其单位为开[尔文],用符号“K”表示, $T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$ 。

② 帕是帕斯卡的简称,单位符号Pa。指的是每平方米所受的壓力为1牛顿(N)时,压力就为1帕斯卡。1大气压(1 atm) = 101325 帕斯卡(Pa),即 $101325\text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。若计算要求不是十分精确时,101325 Pa可用 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 或101.3 kPa。

容器内,它所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同,也就是说,组分气体在混合物中所产生的压力是不因其他气体的存在而改变。例如,25℃时有 0.500 L(升)的氧气和 1.00 L 的氮气,它们的压力分别为 101.3 kPa 和 151.9 kPa,如图 1-1 所示。

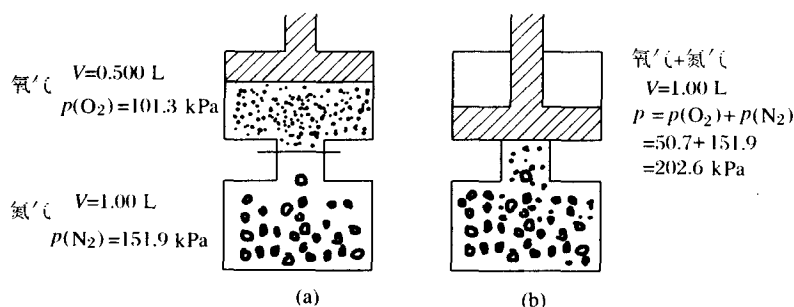


图 1-1 分压定律示意图

如果将氧气压入氮气的容器中,则混合气体的总体积为 1.00 L。容器中氮的量并未因氧的压入而有所改变,因此氮所产生的那部分压力仍为 151.9 kPa,和它单独占有 1.00 L 容器时所产生的压力一样;氧气压入氮气容器中后,氧气的量亦未改变,但体积为原来的 2 倍。因此压力减小为 50.7 kPa,和它单独占有这个容器时所产生的压力一样。混合气体中某一组分气体所产生的压力称为该组分气体的分压力。由此可知,在上述氮、氧混合气中,氮和氧的分压分别为 151.9 kPa 和 50.7 kPa。显然,气体混合物总压力等于氮和氧分压力之和,即 202.6 kPa。

道尔顿(J Dalton)总结了这些实验事实,得出下列结论:某一组分气体在气体混合物中产生的分压等于它单独占有整个容器时所产生的压力;而气体混合物的总压力等于其中各组分气体分压之和,这就是分压定律(law of partial pressure)。

理想气体状态方程亦适用于混合气体中各组分气体。设在一定温度  $T$  下,体积为  $V$  的容器中,盛有组分气体 A、B、C,它们互不起反应, $n_A$ 、 $n_B$ 、 $n_C$  分别为气体 A、B、C 的物质的量。根据分压定律和理想气体状态方程,混合气体中每一组分气体所产生的分压分别为

$$p_A = \frac{n_A}{V}RT \quad (1-3)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V}RT \quad (1-4)$$

$$p_C = \frac{n_C}{V}RT \quad (1-5)$$

上述三式相加,则得:

$$p_A + p_B + p_C = \frac{n_A + n_B + n_C}{V}RT$$

即

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{V}RT \quad (1-6)$$

上式中的  $p_{\text{总}}$  和  $n_{\text{总}}$  分别表示总压力和物质的量总数。

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C$$

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + n_C$$

若将式(1-3)、式(1-4)、式(1-5)分别除以式(1-6),则得:

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_C}{p_{\text{总}}} = \frac{n_C}{n_{\text{总}}}$$

若以  $n_i$  表示某组分气体的物质的量,  $p_i$  表示它的分压, 则可得下列通式:

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-7)$$

$n_i/n_{\text{总}}$  为组分气体的物质的量与混合气体物质的量总数之比, 称为物质的量分数即摩尔分数 (mole fraction) (常用  $x_i$  表示)。式(1-7)表明: 混合气体中每一组分气体的分压力等于总压乘以该组分的摩尔分数或摩尔百分数  $\left(\frac{n_i}{n_{\text{总}}} \times 100\%\right)$ 。

在生产和科学实验中, 气体组成还常用体积分数 (volume fraction) 或体积百分数来表示。

$$\text{体积分数} \left( \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \right) = \frac{\text{某组分气体的分体积}(V_i)}{\text{混合气体的总体积}(V_{\text{总}})}$$

所谓分体积, 是某组分气体在具有与混合气体相同温度、相同(总)压力时其单独存在所占有的体积。例如在  $25^\circ\text{C}$ 、 $101.3 \text{ kPa}$  压力下,  $100 \text{ mL}$  的二氧化碳和氢的混合气体, 通过  $\text{KOH}$  溶液, 当二氧化碳被吸收后, 剩余气体在  $25^\circ\text{C}$ 、 $101.3 \text{ kPa}$  下 (即与混合气体的温度、总压力相同), 测得其体积为  $80 \text{ mL}$ , 因此, 可知氢的分体积为  $80 \text{ mL}$ , 体积分数为  $0.8$ ; 二氧化碳的分体积为  $100 - 80 = 20 \text{ mL}$ , 体积分数为  $0.2$ 。

显然, 混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这一规律称为分体积定律 (law of partial volume), 是由阿马格 (E A Amagat) 在道尔顿提出分压定律 (1801 年) 之后 80 年的 1880 年提出的。

分压定律和分体积定律 (也称分容定律) 都是总结了许多接近理想状态的气体行为所得出的规律。应用理想气体状态方程式, 对在一定的温度压力下应有:

$$\begin{aligned} pV_{\text{总}} &= n_{\text{总}} RT & V_{\text{总}} &= \frac{n_{\text{总}}}{p} RT \\ pV_i &= n_i RT & V_i &= \frac{n_i}{p} RT \\ \frac{V_i}{V_{\text{总}}} &= \frac{n_i}{n_{\text{总}}} & V_i &= V_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \end{aligned} \quad (1-8)$$

可见, 混合气体中某一组分的体积分数等于同温同压下的摩尔分数, 其分体积等于总体积与体积分数的乘积。

应该指出, 分压定律和分体积定律都只适用于理想气体。在实际应用时, 由于气体的体积较便于直接测量, 所以常由体积分数求摩尔分数和气体的分压。还应注意: 在有关混合气体的计算中, 当使用分压时必须用总体积; 而使用分体积时, 则应用总压。

**[例 2]**  $16 \text{ g}$  的氧和  $28 \text{ g}$  的氮盛于  $10 \text{ L}$  容器里, 设温度为  $27^\circ\text{C}$ , 试计算: (1) 这两种气体的分压; (2) 混合气体的总压力; (3) 这两种气体的分体积。

**解** 根据  $p_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}} RT$

(1)  $\text{O}_2$  的分压

$$p(\text{O}_2) = \frac{\frac{16}{32} \times 8.314 \times (273 + 27)}{10 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$\text{N}_2$  的分压