



新世纪高等学校教材

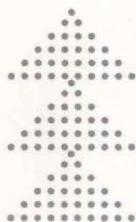
化学系列教材

WUJI
HUAXUE

无机化学

(上册)

陈亚光 胡满成 魏 朔 主 编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

新世纪高等学校教材

化学系列教材

无机化学 (上册)

WUJI HUAXUE

陈亚光 胡满成 魏 朔 主 编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学. 上册 / 陈亚光等主编. —北京: 北京师范大学出版社, 2011.7

(新世纪高等学校教材. 化学系列教材)

ISBN 978-7-303-12129-8

I. ①无… II. ①陈… III. ①无机化学—高等学校—教材 IV. ①O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第020335号

营销中心电话 010-58802181 58808006

北师大出版社高等教育分社网 <http://gaojiao.bnup.com.cn>

电子信箱 beishida168@126.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com.cn

北京新街口外大街19号

邮政编码: 100875

印刷: 北京中印联印务有限公司

经销: 全国新华书店

开本: 170 mm × 230 mm

印张: 23.5

字数: 422千字

版次: 2011年7月第1版

印次: 2011年7月第1次印刷

定价: 38.00元

策划编辑: 范林

责任编辑: 范林

美术编辑: 毛佳

装帧设计: 毛佳

责任校对: 李菡

责任印制: 李啸

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

新世纪高等学校教材 化学系列教材编写指导委员会

(按姓氏笔画排序)

顾 问	刘伯里	刘若庄			
委 员	马子川	王永成	刘正平	汤 杰	孙闻东
	杜新贞	李 奇	汪辉亮	张成孝	陈亚光
	陈光巨	陈红雨	范楼珍	欧阳津	赵小军
	胡满成	郭海明			

《无机化学》编委会

主 编 陈亚光 胡满成 魏 朔

编 委 (按姓氏笔画排序)

马慧媛	王光彦	王晓红	王新军	孙亚秋
李 刚	李雪梅	李淑妮	李锦州	李慧珍
陈亚光	周百斌	周旭光	郑向军	郑泽宝
胡满成	蒋育澄	翟全国	魏 朔	

内容提要

本书涵盖教育部化学与化工学科教学指导委员会制定的“化学专业教学基本内容”中无机化学所能涉及的有关内容，共 24 章，分上、下两册。上册讲述化学基本原理，主要内容为原子结构、分子结构、化学热力学和化学动力学基础，弱电解质解离平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡以及配合物基础知识。下册讲述元素及其化合物，结合上册的基础理论主要讨论其存在、制备、合成与生产、性质与用途，并对化合物的性质的周期性变化规律加以适当的总结。本书在内容的选取和安排上注意了与中学课程内容的衔接，同时也注意与后续课程的接续与分工。为使学生更深刻地认识无机化学的重要性，在每章的最后介绍了与该章内容密切相关的材料、工业应用实例或发展趋势。

本书可作为本科师范院校化学类各专业的无机化学教材或普通化学教材，也可作为其他高等院校与化学相关专业的教学参考书。

前言

化学是自然科学的中心学科之一。无机化学是化学学科中最古老的学科，它涵盖了所有化学分支所需要的基础理论和元素化学的基础知识。因此，无机化学既是化学学科的一个重要的独立分支，同时它也是化学学科的基础学科。

作为化学专业本科生的第一门化学基础课，无机化学在化学学科的学习过程中承担着承前启后的作用。一方面，大学新生在无机化学的学习过程中，将已有的化学知识进行提升和扩展，为后续课程和专业发展奠定基础；另一方面，在此过程中培养良好的学习方法和思维方式，使之成为受益终生的学习能力。

即使是在网络技术和电子产品日新月异的今天，书(教材)仍然是人类学习的重要工具之一。能有一部好的教材对学生而言尤为重要。所有参加编写本书的教师都为了这个目标——编写一部好的教材——而努力工作。所有参编的教师都有多年无机化学教学经验，对无机化学的内容有着深刻的认识，对无机化学的应用和发展现状有着广泛的了解。在编写教材的过程中，每位编者都对知识内容进行合理的组织和编写，做到与中学教学内容妥善衔接，不会出现过多的重复；又使教学内容由浅入深，循序渐进，有利于大学一年级学生自学。同时，按照高等学校理科化学教学指导委员会 1998 年的《化学专业化学教学基本内容》精神，在编写过程中，注意理论联系实际。在例题和习题中多选用与生产、生活相关的问题，以提高学生对化学学科

实用性的认识。同时也注意基础知识与现代化学进展相结合,在每一章中以适当的篇幅介绍与该章内容相关的研究进展、最新应用知识等,以使学生对无机化学的发展有所认识 and 了解,加深对化学学科在自然科学中的地位和化学在提高和改善人类生活质量和水平方面的作用的了解。

本书习题的选择以全面掌握教材内容为原则,体现教学的难点和重点。

本书的编写人员有:北京师范大学魏朔、郑向军,哈尔滨师范大学周百斌、马慧媛、李锦州、李刚,东北师范大学王晓红、陈亚光,天津工业大学周旭光,天津师范大学孙亚秋,陕西师范大学胡满成、蒋育澄、李淑妮、翟全国,贵州师范大学王光彦,河南师范大学王新军、李慧珍,大同大学李雪梅,泰山学院郑泽宝。最后由陈亚光进行了统一整理、补充、修改和定稿。

限于编者的水平有限,本书内容难免有疏漏和不当之处,敬请各位同行和使用该书的同学指正。

编 者

2010 年 7 月

目 录

绪 论 /1

第 1 章 原子结构理论与元素周期律 /9

- 1.1 原子结构理论的发展 9
- 1.2 氢原子光谱和玻尔理论 11
- 1.3 现代原子结构理论 14
- 1.4 核外电子排布 20
- 1.5 元素基本性质的周期性 29
- 习 题 38

第 2 章 化学键理论—分子结构与晶体结构 /41

- 2.1 共价键理论与分子结构 41
- 2.2 分子间作用力与分子晶体 60
- 2.3 离子键理论与离子晶体 67
- 2.4 金属键理论和金属晶体 77
- 习 题 86

第 3 章 气体和溶液 /89

- 3.1 气体 89
- 3.2 溶液 95
- 3.3 稀溶液的依数性 99
- 习 题 106

第 4 章 化学热力学基础 /110

- 4.1 热力学第一定律 110

4.2	热化学	113
4.3	化学反应方向	121
	习 题	130
第5章 化学平衡原理 /132		
5.1	化学平衡	132
5.2	平衡常数与自由能	136
5.3	化学平衡的移动	141
	习 题	150
第6章 酸碱解离平衡 /152		
6.1	酸碱理论简介	152
6.2	强电解质溶液	159
6.3	水溶液的酸碱性	162
6.4	弱酸和弱碱体系的酸度计算	164
6.5	缓冲溶液	174
	习 题	180
第7章 沉淀-溶解平衡 /182		
7.1	溶度积常数和溶度积规则	182
7.2	沉淀的生成和分步沉淀	187
7.3	沉淀的溶解与转化	193
	习 题	197
第8章 氧化还原平衡 /200		
8.1	氧化数和氧化还原反应	200
8.2	原电池和电极电势	205
8.3	电极电势的应用	218
8.4	化学电源	224
8.5	电解	226
	习 题	229
第9章 配位化合物 /232		
9.1	配合物的基本概念	232

9.2 配合物的空间构型与异构现象	239
9.3 配位化合物的化学键理论	244
9.4 配位化合物的稳定性	264
9.5 螯合物及配合物的应用	271
9.6 配合物的合成	277
习 题	286

第 10 章 化学动力学基础 /290

10.1 化学反应速率	290
10.2 化学反应速率与质量作用定律	293
10.3 具有简单级数的反应及其特点	297
10.4 化学反应速率与温度的关系	299
10.5 反应速率理论简介	303
10.6 催化剂对反应速率的影响	306
习 题	312

第 11 章 核化学 /315

11.1 核化学的起源	315
11.2 核衰变	317
11.3 人工核反应和放射性核素	323
11.4 核裂变与核聚变	329
习 题	335

主要参考书目 /337

部分习题参考答案 /339

附 录 /345

绪 论

一、化学

化学是自然科学的一个分支，是从分子、原子水平上研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的学科。

1. 化学学科的发展

化学学科的真正确立是在 18 世纪。在此之前，人类仅仅是利用化学反应来实现和获得所需的物质或材料，如远古时期开始使用火(燃烧反应)，利用火进行陶器和玻璃的制备、铜及铁的冶炼、火药的发明和使用、造纸、染色和酿造等。继古代中国的五行说和古希腊的四元素说之后，1661 年，波义耳(R. Boyle)首次提出了科学的元素概念：“元素是由某些不由任何其他物质所构成的原始的和简单的物质或完全纯净的物质，它们是用一般方法不能再分解的更简单的物质。”波义耳不仅给出了元素的定义(实际上是单质)，他还指出，“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”，从而将化学确立为一门科学。1808 年，道尔顿(J. Dalton)建立了原子论，合理地解释了当时的一些化学现象和规律，为化学学科奠定了理论基础。1811 年，阿伏伽德罗(A. Avogadro)的分子假说提出后，进一步充实了原子分子学说，为物质结构价键理论的研究奠定了基础。在原子分子学说建立之后，另一个重大进展就是 1869 年门捷列夫(D. I. Mendeleev)创立的元素周期律。元素周期律不仅使无机化学形成了比较完整的体系，而且与原子分子学说相结合，形成了化学理论体系。在门捷列夫元素周期律的指导下，借助于化学分析又发现了许多新元素，也导致经典分析方法得到了发展。与此同时，苯的六元环结构以及碳的四面体结构的建立，使有机化学得以发展。19 世纪下半叶，将物理学中的热力学理论引入化学后，从宏观角度解决了许多有关化学平衡的问题，发展了物理化学分支。

19 世纪末 20 世纪初，X 射线、放射性和电子的发现导致原子核的发现以及原子模型的建立，使化学家能够从微观的角度和更深的层次上来研究物质的性质和化学变化的根本原因。同时，借助量子力学，建立起原子结构理论、现代价键理论、分子轨道理论等化学键理论，从而用全新的化学键理论来阐明化

学键的形成,使化学学科的发展进入一个新的时代。人工核反应和原子核裂变的发现,开辟了人类合成新元素、利用原子能的时代,形成了包括同位素化学、辐射化学、超铀元素化学等的核化学分支。

化学的发展使化学学科从宏观走向微观,从描述性学科变为理论性与实验性并重的学科。化学研究从定性化变为定量化,从静态到动态;而且随着研究的深入,研究的领域不断扩大,除无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大基础学科外,还产生了许多化学分支,例如高分子化学、生物化学、环境化学、材料化学、元素有机化学、药物化学等。

社会的需要和生产技术的发展也推动了化学工业的发展。大规模制酸、制碱、合成氨工业、染料工业以及一些有机合成工业接踵出现。在解决生产过程中所出现的一些问题的同时也促进了化学学科的发展。正如恩格斯所说:“科学的发生和发展过程归根结底是由生产决定的。”

2. 化学学科的特点

(1) 化学是中心学科

化学是面向物质变化的科学。世界是物质的,人类生活在物质世界之中。正如中国科学院卢嘉锡院士所说:“化学发展到今天,已经成为人类认识物质自然界,改造自然界,并从物质和自然的相互作用得到自由的一种极为重要的武器。就人类的生活而言,农轻重、吃穿用无不密切地依赖化学。在新的技术革命浪潮中,化学更是引人注目的弄潮儿。”1993年,国际纯粹与应用化学联合会在北京召开了第34届学术大会,其中中心议题就是“化学——21世纪的中心科学”。化学已被公认为一门中心科学。

许多科学,例如生物、农业、能源、材料、环境、医学等的发展都需要化学知识。生物体内的变化都是基于化学反应,因此探索生命的奥秘、改善人类的生活质量很大程度上依赖化学知识。农业生产使用的化肥和农药都是化工产品,开发和研制低毒高效的农药是农业生产者的需求,也是化学工作者的工作目标。在环境日益恶化、资源逐渐消耗殆尽的现代社会中,开发和生产新型可再生能源势在必行。新材料的开发和使用会给人类的生活带来很大的变化。例如,高磁场的磁性材料带来了磁悬浮列车,它使人们的乘车时间大大缩短;光纤材料的使用使人们能与远在万里的亲朋会话;高质量、无毒的聚合物制成的隐形眼镜使数以万计的人摆脱了传统眼镜的束缚。由此可见,为提高人类的生活质量,满足人民的各种需求,必须不断地开发新的资源,合成新的材料,必须不断地探索物质的内在奥秘,推动科学技术的发展。在这个过程中,化学作为一门核心科学,具有极其重要的作用。

(2) 化学是一门以实验为基础的学科

化学起源于人类的生产劳动。化学实验和生产实践促进了化学的发展，化学也促进了工业的发展。无论是在化学实验室还是在化工生产中，化学的主要任务是创造新物质。据统计，1900年美国化学会《化学文摘》上登载的分离出的天然物质与合成物质有55万种；到1999年，该《化学文摘》上登载的分离出的天然物质与合成物质有2340万种；而到2009年，这个统计数字突破5000万[美国《化学文摘》社(CAS)2009年中国年会，上海，2009年10月27日，<http://www.biogo.net/news/show-10765.html>]。新物质的创造最初都是在实验室中完成的。

另一方面，化学新理论的发现和检验，也都要通过实验。这一点可以从化学发展过程得到无数次证实。

我国著名无机化学家戴安邦教授指出，“化学人才的智力因素是由动手、观察、查阅、记忆、思维、想象和表达七种能力所组成的”。化学人才起源于化学学科的学习。化学实验在化学学科的学习中占有重要的地位。在化学实验课中，学习实验原理、实验方法；掌握实验中的一些基本技能，学会如何处理实验数据；验证在课堂上学的理论知识，提高理论联系实际的能力；通过实验，培养动手能力，提高自学能力，了解前人解决问题的方法，提高自己独立思考和独立解决问题的能力以及归纳总结、书面表达的能力和好的工作习惯。化学实验是化学学科发展的基础。

(3) 化学是一门以应用为目的的学科

化学是研究物质的学科。物质只有用在生产和生活中才能体现其价值。新物质的合成通常总是有一定的目的和背景的。无机抗癌药物的研制和发展就是一个非常典型的例子。美国生理学家罗森博格(B. Rosenberg)于1965年偶然发现顺铂[*cis*-二氯二氨合铂(II)]具有抗肿瘤作用，于1978年首先在美国批准临床使用顺铂治疗卵巢癌和睾丸癌。现在临床采用的联合化疗方案中，70%~80%的方案以顺铂为主药或有顺铂参与配伍。顺铂在治疗癌症临床中表现出了较好的效果，但毒副作用很强，包括肾毒性、耳毒性、神经毒性及肠道毒性。为了克服其毒副作用，人们尝试对它进行结构上的修饰。于是科学家们开发了第二代顺铂药物卡铂[1, 1-环丁二羧酸二氨合铂(II)](或称碳铂)和奈达铂[Nedaplatin, 顺式-乙醇酸-二氨合铂(II)]，第三代新型铂类抗肿瘤药物奥沙利铂[Oxaliplatin, 反式-1, 2-二胺基环己烷草酸合铂]和舒铂{Sunplatin, *cis*-[(4R, 5R)-4, 5-双(氨甲基)-2-异丙基-1, 3-二氧戊环](丙二酸)铂}，以及洛铂[Lobaplatin, 1, 2-双胺甲基环丁烷铂(II)乳酸盐]。经过一系列的结构上的

修饰,使铂配合物的化学稳定性增加(如卡铂),溶解度增加(如卡铂、舒铂),毒副作用降低(如卡铂、舒铂、洛铂),扩大了抗癌活性谱(如奥沙利铂、舒铂),不易产生耐药性(如舒铂)。这些抗癌药物的使用能有效地延长癌症患者的生存期,改善他们的生活质量。

在材料方面,为了减轻运输器(飞机、汽车等)的自重,节约能源,发展了轻质合金和工程塑料;为了获得太阳能,发展了硅等半导体材料,用作太阳能电池;在工、农业生产中,为了提高产率,研制了各种催化剂、农药和化肥。总之,化学与人类的生活息息相关,它的发展极大地影响着人类的生活质量。

二、无机化学

化学在发展过程中,依照所研究的分子类别和研究手段、目的、任务等派生出许多分支学科。早在 20 世纪 20 年代前后就形成了传统的四大分支——无机化学、分析化学、有机化学和物理化学,以后又形成了许多分支学科。无机化学是化学中最古老的分支学科。它是研究元素、单质和无机化合物的来源、制备、结构、性质、变化和应用的一门化学分支。无机化合物包括所有化学元素和它们的化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)。

自然界中存在的无机物质大多数是以矿物形式存在的。矿物资源的开采和综合利用、合成自然界中不存在的新物质是无机化学的重要任务。另一方面,现代物理实验方法如 X 射线、中子衍射、电子衍射、磁共振、光谱、质谱、色谱等方法的应用,使无机物的研究由宏观深入到微观,从而将元素及其化合物的性质和反应同结构联系起来,形成现代无机化学。现代无机化学就是应用现代物理技术及物质微观结构的观点来研究和阐述化学元素及其所有无机化合物的组成、性能、结构和反应的科学。无机化学的发展趋向主要是新型化合物的合成和应用,以及新研究领域的开辟和建立。

当前无机化学正处在蓬勃发展的新时期,许多边缘领域迅速崛起,研究范围不断扩大。而且由于各学科的深入发展和学科间的相互渗透,形成许多跨学科的新的研究领域。已形成无机合成、丰产元素化学、配位化学、有机金属化学、无机固体化学和同位素化学等分支学科以及像环境化学、生物无机化学这样的边缘学科。

无机化学是高等院校化学专业第一门重要的基础课程。它对学生的专业学习起着承前启后的作用。学好无机化学可以为其他专业的学习打下坚实的理论基础。

无机化学由基础理论和元素化学两部分构成。基础理论是整个化学学科的基础，它包括原子结构和分子结构理论，化学热力学、化学动力学，化学平衡理论(化学平衡、弱电解质解离平衡、沉淀-溶解平衡)，氧化还原理论和配位化学基础。元素化学介绍周期表内所有元素及其化合物的存在、性质、结构、制备和应用。相对元素化学而言，理论部分的内容比较抽象，尤其是原子结构和分子结构两部分内容。但同时理论部分有很强的逻辑性和彼此相关性，在学习过程中，通过类比、相关记忆等方法更容易熟悉和掌握，实现运用的目的。元素化学部分的内容虽然比较繁杂，但也有规律可循。这个规律就是元素周期律。我们知道，物质的性质是由其结构决定的，而物质的结构是由原子的结构和性质决定的。原子的结构在周期表中呈现周期性变化，因此掌握了周期律，就可以推测或了解物质的主要性质。当我们了解了物质的结构和性质后，就能对其制备方法和应用有所了解。

三、我国的法定计量单位

随着社会文明程度的增加和科学文化的飞速发展，一个国家内部以及国与国之间的经济活动和科学交流越加频繁，统一的计量制度越显必要。早在1875年就有17个国家在巴黎签署“米制公约”，成立国际计量委员会(CIPM)，设立了国际计量局。该委员会的宗旨是保证在国际范围内计量单位和物理量测量的统一，建立并保存国际原器，进行各国基准的比对和技术协调，建立国际单位制并负责改进工作，从事基础性的计量学研究工作。现有国际米制公约组织成员国48个。我国于1977年正式加入该组织。从1979年起国家计量局顾问王大珩教授当选为CIPM委员。1993年中国测试技术研究院副院长高洁研究员当选为CIPM委员。2010年3月中国计量科学研究院副院长段宇宁当选为CIPM委员。

国际单位制由基本单位和导出单位构成。随着科学技术的进步，基本单位的定义有的已经过多次修改，每次修改都使其更加准确。例如，长度单位“米”的第一个定义是：“经过巴黎的地球子午线自北极至赤道这一段弧长的一千万分之一为1米。”以后几经变迁，到了1988年第17届国际计量大会(CGPM)决定米的新定义为“米是光在真空中在 $1/299\,792\,458$ 秒时间间隔内所经路径的长度”。这是目前现行的米的定义。时间的基本单位“秒”的定义是“一个平太阳日的 $86\,400$ 分之一为1秒”，即天文秒。后来发现，地球自转速率并不均匀，它的精确程度约3年差1s。1967年第13届国际计量大会通过新的原子秒的定

义：“秒是以铯-133 原子基态的两个超精细能级间跃迁辐射的9 192 631 770个周期的持续时间。”

我国从 1984 年开始全面推行以国际单位制为基础的法定计量单位，一切属于国际单位制的计量单位都是我国的法定计量单位。为了在各学科中具体地、正确地使用国家法定计量单位，“全国量和单位标准化技术委员会”于 1983 年制定了有关物理量和计量单位的 15 项国家标准 GB (GB 是“国家标准”汉语拼音 Guojia Biaozhun 的字首缩写)。以后又经 1986 年和 1993 年两次修订，新修订的标准(GB3100~GB3102—1993)于 1994 年 7 月 1 日开始实施。它是我国非常重要的基础性的强制标准，是各学科工程技术人员、大专院校师生、编辑、翻译人员等必须贯彻执行。我国的法定计量单位包括：

- (1) 国际单位制的基本单位(表绪-1)；
- (2) 国际单位制的辅助单位(表绪-2)；
- (3) 国际单位制中具有专门名称的导出单位(表绪-2)；
- (4) 国家选定的非国际单位制单位(表绪-3)；
- (5) 由以上单位构成的组合形式的单位；
- (6) 由词头和以上单位所构成的十进倍数和分数单位(附表 II)。

作为大学生及未来的科学工作者或人民教师，有必要熟悉和贯彻执行 GB3100~GB3102—1993，保证量和符号使用的规范性。

表绪-1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

表绪-2 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	用 SI 基本单位和导出单位表示
[平面]角	弧度	rad	1 rad = 1 m/m = 1
立体角	球面度	sr	1 sr = 1 m ² /m ² = 1
频率	赫[兹]	Hz	s ⁻¹
力	牛[顿]	N	kg · m/s ²
压力, 压强, 应力	帕[斯卡]	Pa	N/m ²
能[量], 功, 热量	焦[耳]	J	N · m
功率, 辐[射能]通量	瓦[特]	W	J/s
电荷[量]	库[仑]	C	A · s
电压, 电动势, 电位, (电势)	伏[特]	V	W/A
电容	法[拉]	F	C/V
电阻	欧[姆]	Ω	V/A
电导	西[门子]	S	A/V
磁通[量]	韦[伯]	Wb	V · s
磁通[量]密度, 磁感应强度	特[斯拉]	T	Wb/m ²
电感	亨[利]	H	Wb/A
摄氏温度	摄氏度	℃	
光通量	流[明]	lm	cd · sr
[光]照度	勒[克斯]	lx	lm/m ²
[放射性]活度	贝可[勒尔]	Bq	s ⁻¹
吸收剂量	戈[瑞]	Gy	J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	J/kg

表绪-3 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时间	分	min	1 min = 60 s
	[小]时	h	1 h = 60 min = 3 600 s
	日, (天)	d	1 d = 24 h = 86 400 s
平面角	[角]秒	([″])	1 [″] = (π/648 000) rad (π 为圆周率)
	[角]分	([′])	1 [′] = 60 [″] = (π/10 800) rad
	度	(°)	1° = 60 [′] = (π/180) rad