

高等学校教材

无机化学

上册

张我裁等编

高等教育出版社

高等学校教材



无机化学

上册

张我裁等编

本书系根据 1962 年 5 月审定的高等工业学校本科五年制化工类专业适用的“无机化学教学大纲”(试行草案)编写的,可作为高等工业学校化工类专业的教科书,也可供高中化学教师和化学、化工工作者参考。

本书着重介绍基础理论和基本知识。全书包括理论部分和元素及其化合物部分。理论部分比较系统地阐明了无机化学中的基本概念和原理,并结合基本运算以巩固有关的概念和原理。元素及其化合物部分比较系统而又有重点地介绍了周期系中各族元素及其化合物(无机化合物)的性质、制备和用途,同时适当地联系了理论部分,使学生对元素及其化合物的本性有较深入的了解。本书各章附有习题,可供学生练习之用。

本书第一至第九章、第十八章、第二十二和二十三章由朱裕贞、周志浩、高忠爱、唐崇礼、张我裁、张筱凤、路琼华、杨炳良等执笔,第十至第十七章、第十九至第二十一章由龙惕吾执笔(该几章习题由黄定柴执笔),最后由张我裁(主编)、龙惕吾定稿。

本书经李博达初审、冯慈珍复审,分上下两册出版。

无机化学

上册

张我裁等编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K13010·1200 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 7 $\frac{15}{16}$ 插页 3

字数 190,000 印数 0,901—10,000 定价(5)¥0.85

1965 年 7 月第 1 版 1965 年 7 月北京第 1 次印刷

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 化学研究的对象和方法	1
§ 1-2 化学在国民经济中的重要意义	2
§ 1-3 祖国化学的成就	3
§ 1-4 无机化学课程的性质、任务和内容	5
习 题	6
第二章 化学的基本定律	7
化学变化中重量关系的定律	7
§ 2-1 质量守恒定律、定组成定律	7
§ 2-2 倍比定律	8
§ 2-3 当量定律	9
有关气体的定律	12
§ 2-4 气体反应体积比定律	12
§ 2-5 阿伏加德罗定律	13
§ 2-6 气态物质分子量的测定、理想气体方程式	14
§ 2-7 道尔顿分压定律	18
习 题	20
第三章 化学反应速度和化学平衡	22
§ 3-1 化学反应速度	22
§ 3-2 影响反应速度的主要因素	23
§ 3-3 化学平衡	29
§ 3-4 化学平衡的移动	35
习 题	41
第四章 氢和水 溶液及其性质	43
§ 4-1 氢	43
水	46

§ 4-2 水的物理性质	46
§ 4-3 水的化学性质	49
溶液	49
§ 4-4 溶液的一般概念	49
§ 4-5 溶液的浓度	50
§ 4-6 溶解度	55
稀溶液的性质	59
§ 4-7 溶液的蒸气压	59
§ 4-8 溶液的沸点和凝固点	61
§ 4-9 渗透和渗透压	63
习 题	65
第五章 电解质溶液	68
§ 5-1 电解质和非电解质	68
§ 5-2 阿仑尼乌斯电离理论	68
§ 5-3 电离度	71
§ 5-4 电离常数	74
§ 5-5 强电解质在溶液中的状况	78
§ 5-6 同离子效应	79
§ 5-7 多相离子平衡 溶度积	81
§ 5-8 离子互换反应	85
§ 5-9 水的电离	89
§ 5-10 盐类的水解	92
§ 5-11 酸碱理论	97
习 题	99
第六章 氧化和还原 电化学	103
氧化还原	103
§ 6-1 氧化值	103
§ 6-2 氧化还原反应	104
§ 6-3 氧化还原反应方程式的配平	105
电化学	109
§ 6-4 原电池	109

§ 6-5 电极电位	111
§ 6-6 电解	119
习 题	122
第七章 原子结构与周期律	124
§ 7-1 原子结构理论的初期发展	124
§ 7-2 玻尔的原子结构理论	126
§ 7-3 原子的电子层和亚层、量子力学的初步概念	129
§ 7-4 原子的电子层结构和周期律	132
§ 7-5 元素的性质和原子结构的关系	143
习 题	150
第八章 分子结构	153
§ 8-1 化学键和化合价	153
§ 8-2 极性分子和非极性分子	163
§ 8-3 分子的极化和分子间的力	165
§ 8-4 离子的极化	169
习 题	172
第九章 晶体结构	174
§ 9-1 晶体和非晶体	174
§ 9-2 晶体的主要类型	175
§ 9-3 类质同晶和同质多晶	181
习 题	182
第十章 惰性气体	183
§ 10-1 惰性气体的发现	183
§ 10-2 惰性气体的性质	184
§ 10-3 惰性气体的分离和应用	186
§ 10-4 稀有元素的概念和分类	187
§ 10-5 元素在地壳中的分布	190
习 题	191
第十一章 卤素	192
§ 11-1 卤素的通性	192
§ 11-2 卤素的性质	194

§ 11-3 卤素的存在、制备和用途	196
§ 11-4 卤化氢	199
§ 11-5 卤素的含氧化合物	204
§ 11-6 氢氧化物的电离	211
习 题	214
第十二章 氧族元素	217
§ 12-1 氧族元素的通性	217
§ 12-2 氧和臭氧	219
§ 12-3 氧化物	220
§ 12-4 过氧化氢	221
§ 12-5 硫	223
§ 12-6 硫化氢和硫化物	225
§ 12-7 亚硫酸酐、亚硫酸及其盐 硫代硫酸及其盐	229
§ 12-8 硫酸酐、硫酸及其盐 焦硫酸及其盐	233
§ 12-9 过硫酸及其盐	238
§ 12-10 硒、碲	239
习题	241
附录	244
I 在不同温度下水蒸气的压力	244
II 25°C 时某些弱电解质的电离常数	245
III 18°C 时某些难溶物质的溶度积	246
IV 标准电极电位(25°C)	247

第一章 結 論

§ 1-1 化学研究的对象和方法

化学是自然科学的一个部门，它是研究物质的本性和它的变化的科学。它的研究对象是各种物质的组成、结构、性质以及物质的变化和伴随着这些变化所发生的种种现象；它研究各种物质间的规律性的联系和各种物质变化的规律。

和其他自然科学一样，化学的研究也从观察和记述现象开始。但是科学并不只限于记述所观察到的现象，它的最重要的任务是找出联系这些现象的内在规律，从而说明现象，并且进一步运用这些规律来改造自然，为人类服务，为社会造福。在探索关于现象的说明时，我们力求更深入地洞察所研究的现象的本质，阐明引起这些现象的原因，确定在什么条件下这些现象可能发生。为了达到这个目的，就有必要用人工的方法使这些现象在便于研究的条件和环境下重复产生，这就是实验。

把由观察和实验所得的事实加以分析和综合，必要时再做一些实验以作验证，最后可能归纳得出定律，以表示有关现象间的相互联系。用这样方法得出的定律在一定程度上是反映了客观的规律，但是定律常不可能是绝对准确的，它只是接近于真实，接近真实的程度则决定于当时科学技术的水平。还须指出，定律在运用时，往往有局限性，有一定的适应范围。

为了要说明由观察而得到的现象，或由类似事实归纳而得到的定律，化学家常常需要提出假设。如果假设可将许多现象或某些定律用一个总的概念结合起来，就叫做假说。如果假说不但可以联系和说明某些现象或定律，而且还可以预测出新的现象，推导

出能为实验所证实的结论,假说就成了理论。如果假说与实验相抵触,则这个假说必须加以改正,甚至放弃,而在新的实验基础上另行建立新的假说。

由上所述,可知观察和实验的感性认识是研究化学的基础,只有在观察和实验的基础上,才能发现正确的定律,提出完善的假说和理论,从而提高到理性认识。但是定律、假说和理论还必须反复用实验去考验。毛泽东同志在“实践论”中明确地指出:“马克思主义者认为,只有人们的社会实践,才是人们对于外界认识的真理性的标准。实际的情形是这样的,只有在社会实践过程中(物质生产过程中,阶级斗争过程中,科学实验过程中),人们达到了思想中所预想的结果时,人们的认识才被证实了”^①。“认识从实践始,经过实践得到了理论的认识,还须再回到实践去”^②。“通过实践而发现真理,又通过实践而证实真理和发展真理。从感性认识而能动地发展到理性认识,又从理性认识而能动地指导革命实践,改造主观世界和客观世界。实践、认识、再实践、再认识,这种形式,循环往复以至无穷,而实践和认识之每一循环的内容,都比较地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的全部认识论,这就是辩证唯物论的知行统一观”^③。

§ 1-2 化学在国民经济中的重要意义

在现代生活中,特别是在人类的生产活动中,化学起着非常重要的作用。几乎没有一个生产部门能离开化学。自然界只供给我们各种的原料,如盐、矿石、煤、石油、木料等等。这些原料必须经过化学处理,才可获得工业上、农业上、国防上、医药上和家庭日常

① 《毛泽东选集》,人民出版社,1960年,第273页。

② 《毛泽东选集》,人民出版社,1960年,第281页。

③ 《毛泽东选集》,人民出版社,1960年,第285页。

生活上所必须的种种产品,如各种金属、各种酸类、塑料、化学肥料、炸药、药物、染料、酒精、肥皂、碱等等。

近代科学技术的发展还要求化学提供具有特殊性能的各种材料。例如,半导体工业的出现就需要制出超纯的材料和试剂;原子能工业的建立,就需要生产大量的原子燃料;宇宙飞行的实现和火箭技术的发展,就需要供给超高温、超高压、耐摩擦、抗腐蚀的各种材料等。

化学还研究怎样最经济地利用天然原料以及利用生产中的副产品和废物等问题,并探求制造各种产物的最有效的新方法等。“化学上每一次的进步,都不只会增加有用材料的样数,并且会增加已经被人认识的有用材料的用途,……。它同时还教导我们如何把生产过程和消费过程上的排泄物投回到再生产过程的循环中去,……”^①。

由此可见,化学与国民经济各部门有着很密切的关系。为了深入研究自然界的奥秘,适应各个生产部门的需要,化学还可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、工业化学、生物化学、地质化学等等。

无机化学在最近几十年来发展很快,派生出了稀有元素化学、络合物化学、同位素化学等新学科。无机化学的研究对于国民经济和国防建设的各个方面,尤其对于矿产资源的综合利用和近代科学技术所需的各种材料的提供,起着重大的作用。

§ 1-3 祖国化学的成就

勤劳而智慧的中国人民,对化学这门科学曾经有过不少的贡献。早在公元前 2,500—2,000 年,我国已开始炼铜,在公元前

① 马克思:《资本论》,人民出版社,1963 年,第一卷,第 664 页。

1,300年,我国已能炼制精美的青铜铸件。约在公元前1,000年左右,我们的祖先开始炼铁并使用铁器。我国的炼丹术发达也很早。公元二世纪时魏伯阳著有《周易参同契》,这部书是世界上现存最古的炼丹文献。公元四世纪时,杰出的炼丹家葛洪制备了许多无机物质,相应地观察了许多无机化学反应。我国古代的化学工艺,例如,汉代开始的造纸术,唐代发明的火药,汉唐以来的陶瓷等都是我国劳动人民在世界文化上的巨大贡献。但因我国长期受到封建统治的影响,生产技术的改进和化学的发展都很缓慢,加以近百年来帝国主义的侵略和压迫,更阻碍了中国的化学和化学工业的发展。解放前,我国只有少数较大的化学工厂,而且除去个别工厂外,都是在外国资本家控制之下,由外国技师领导着生产,充分表现了半殖民地经济的性质。

1949年10月1日,中华人民共和国成立。中国人民彻底推翻了帝国主义、封建主义和官僚资本主义的反动统治,我国的工业和科学技术获得了迅速的发展。在中国共产党和毛主席的英明领导下,我国的第一个五年计划(1953—1957)已经超额完成,第二个五年计划(1958—1962)的主要工业指标也已提前两年完成。特别是1958年以来,在党的社会主义建设总路线的指引下,我国的化学和化学工业获得了很大的发展,各种产品如石油、水泥、烧碱、纯碱等的产量都有了满意的增加,人造纤维、橡胶、塑料等工业,已增加了多种类型的新产品。此外,新兴的无机化学部门,在稀有元素的提取、超纯物质的制备、同位素的分离等方面也取得了很大的成绩。

农业是国民经济的基础。随着我国农业的发展,化学肥料和农药的生产成为迫切的任务。以氮肥为主的各种肥料的产量,每年在不断地增长。农药如六六六的产量已在世界的先列,其他各种的杀虫剂也在进行生产。

在我国社会主义建设事业的飞跃发展中,工农业的生产对各

个科学部门提出了各式各样的问题,因而化学的研究工作也迅速地开展起来。目前我国已拥有比较完整的化学研究机构。除科学院所有的各种化学研究所外,全国各有关高等学校及厂矿企业中都广泛地开展了化学研究工作,并对生产实际问题和化学理论方面作出了相当的贡献。

总之,我国有着优越的社会主义制度,有着马克思列宁主义、毛泽东思想的指导,在社会主义建设总路线的指引下,今后的化学和化工事业必将获得更大的发展。

§ 1-4 无机化学课程的性质、任务和内容

无机化学是提供关于物质及其变化规律的知识的一门基础理论课。这门课程的教学目的是在门捷列夫周期律以及物质结构、溶液、化学平衡、氧化还原等理论基础上,使学生对元素及其重要化合物的知识有一个系统的、扼要的、正确的概念。由于无机化学是化工类化学工艺专业中学习的第一门化学课程,因而它又需要为其他化学课程提供必要的基础。

根据无机化学课程的性质和任务,本书内容包含两大部分:理论部分和元素及其化合物部分。理论部分是在高中化学的基础上,比较全面地和系统地阐明无机化学的基本概念和原理,并结合必要的基本运算,同时对理论的发展也作适当而扼要的介绍。元素及其化合物部分是无机化学的中心内容,因而也是在高中化学的基础上系统而有重点的研究周期系中各族元素及其化合物(无机化合物)的性质、制备和用途,同时适当地联系理论部分,便于学生深入了解和掌握元素及其重要化合物的本性。

本书各章附有习题,目的是训练学生思维,帮助学生巩固基本概念,并使学生熟练某些基本运算和学会用理论来处理实际问题的方法。

在学习本课程时还应很好地配合实验。通过仔细地观察实验现象,详细地记录实验结果,并运用所学理论加以解释,反复书写各种化学反应的方程式和熟练基本运算,可使学生更好掌握无机化学的知识。

习 题

1. 化学研究的对象是什么? 研究化学应用什么方法?
2. 化学对祖国社会主义的建设起着怎样重大的作用?
3. 学习无机化学的目的是什么?

第二章 化学的基本定律

化学变化中重量关系的定律

化学是研究物质及其变化的科学。化学除研究物质的本性外，还研究怎样从一种物质转变成另一种物质以及物质在化学变化中重量间的关系。自从 18 世纪后半期俄国科学家罗蒙诺索夫 (М. В. Ломоносов) 和法国化学家拉瓦西 (A. L. Lavoisier) 在化学中引用了定量的研究方法以后，化学家发现了物质在化学变化前后和元素在化合时重量间的关系。这些研究的结果可以概括为几个基本定律。

§ 2-1 质量守恒定律、定组成定律

罗蒙诺索夫早在 1748 年提出质量守恒定律，并在 1756 年用实验证实这个定律：

参加反应的物质的总重量等于反应所生成的物质的总重量。

1774 年拉瓦西从实验得到同样的结论。这个定律是化学上的基本定律，化学家经常应用它来检查研究工作中实验结果准确的程度。

经过精确地分析多种化合物的组成以后，法国化学家普鲁斯 (J. L. Proust) 在 1799 年得出定组成定律 (或定比定律)：

每种化合物都有一定不变的组成。

这就是说，每一种化合物中的几个元素恒按一定的重量比而化合。

§ 2-2 倍比定律

许多元素能以几种不同的重量比相互化合,生成几种不同的化合物。例如,碳和氧能生成二种不同的化合物(二氧化碳和一氧化碳),铜和氧、锡和氯也都能生成二种不同的化合物,铅和氧则可生成四种不同的化合物等。

研究了这些由相同元素所生成的不同化合物的组成,可以得出倍比定律:

如果甲、乙两种元素相互化合而生成几种化合物,则在这些化合物中,和一定重量的甲元素相化合的各乙元素的重量,互成简单整数比。

这个定律是由英国化学家道尔顿(J. Dalton)在1803年提出的。

氮的五种氧化物可作为说明倍比定律的一个很好的实例,在表2-1中列举了这五种氧化物的组成。

表 2-1 氮的五种氧化物的组成

氮 的 氧 化 物	百 分 组 成 (%)		重 量 组 成	
	氮	氧	氮	氧
一 氧 化 二 氮	63.7	36.3	1	0.57
一 氧 化 氮	46.7	53.3	1	1.14
三 氧 化 二 氮	36.9	63.1	1	1.71
二 氧 化 氮	30.5	69.5	1	2.28
五 氧 化 二 氮	25.9	74.1	1	2.86

在这些氧化物中,和1份重量的氮相化合的氧的重量也成简单整数比:

$$0.57:1.14:1.71:2.28:2.86=1:2:3:4:5$$

§ 2-3 当量定律

研究不同元素相互化合时重量间的关系，就引入了当量的概念，并发现了当量定律。为了说明当量的概念，可看一些具体的数据。例如，有一些氢的化合物，其百分组成如表 2-2 所示。

表 2-2 某些氢的化合物的百分组成

化 合 物	百 分 组 成 (%)					
	氯	碳	硫	钠	氧	氢
氯化氢	97.26					2.74
甲烷		75.0				25.0
硫化氢			94.12			5.88
氯化钠				95.83		4.17
水					88.89	11.11

在这些化合物中，可以计算出和 1.008 份重量的氢相化合时各元素的重量。计算的结果如下表所示：

氯	碳	硫	钠	氧
35.5 份重量	3 份重量	16 份重量	23 份重量	8 份重量

由于氢远不能和所有的元素相化合，因此可以采用氧作为标准来计算出各元素和 8 份重量的氧相化合时的重量。这样，对各种元素来说，都可以找出一个数值，表示他们和 8 份重量的氧或 1.008 份重量的氢相化合时的重量。这些数值起初叫做化合量，后来改称当量，就是彼此相当的量。

某元素和 8 份重量的氧或 1.008 份重量的氢相化合时，或从化合物中置换此量的氧或氢时所需的量，叫做该元素的当量。

从上表可以看到，碳、硫、钠等元素的当量分别为 3、16、23 等。

由实验又测得，碳和硫化合生成二硫化碳时，碳和硫重量之比恰为 3:16，钠和硫化合生成硫化钠时，钠和硫重量之比恰为 23:16。因此，利用当量的概念可以得出下面的结论：

各元素相互化合时，其重量之比等于它们的当量之比。

这就是当量定律。瑞典化学家贝齐利乌斯(J. J. Berzelius)从 1810 年起测定了许多元素化合时重量间的关系，首先明确地提出了这个定律。

应当指出，元素的当量不必一定由它和氧或氢的化合物出发来求得。根据当量定律，某一元素的当量可以从该元素和其他已知当量的元素所生成的化合物的组成来求得。

[例 1] 黑色氧化铜含铜 79.9% 和氧 20.1%，试求铜的当量。

解：由氧化铜的组成可知 79.9 份重的铜和 20.1 份重的氧相化合。设 x 代表铜的当量，已知氧的当量是 8，则根据当量定律可以写出下列的比例式：

$$79.9:20.1=x:8$$

$$x=\frac{79.9 \times 8}{20.1}=31.8$$

[例 2] 3.5 克的铁和硫化合，生成 5.5 克的硫化铁。已知硫的当量为 16，试求铁的当量。

解：由题中数据可知 3.5 克的铁和 $5.5-3.5=2$ 克的硫相化合。设 x 代表铁的当量，而硫的当量是 16，则根据当量定律可以写出下列的比例式：

$$3.5:2=x:16$$

$$x=\frac{3.5 \times 16}{2}=28$$

[例 3] 某金属的氧化物含氧 15.4%，同一金属的溴化物含溴 64.5%。试求溴的当量。

解：设 x 代表金属的当量，则根据金属的氧化物的组成，可得下列的比例式：

$$15.4:84.6=8:x$$

$$x=\frac{84.6 \times 8}{15.4}=43.9$$