

高 等 学 校 教 材

无机化学

(第二版) (上册)

Inorganic Chemistry

河北师范大学
辽宁师范大学
福建师范大学 合编
山东师范大学
吉林师范大学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

无机化学

WUJI HUAXUE

(第二版)

上册

河北师范大学
辽宁师范大学
福建师范大学 合编
山东师范大学
吉林师范大学



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是普通高等师范院校化学专业和其他高等院校化学类专业使用的无机化学教材。全书共 22 章,分上、下册出版。上册介绍化学基本原理,包括化学热力学与化学动力学初步、原子结构、化学键、电离平衡、氧化还原反应和配位化合物等。下册介绍元素周期表中各族常见元素的单质和化合物的典型性质。本书起点适中,难度适宜,与中学的化学教学紧密衔接,并充分注意与后续课程的联系。本书也可用作中学教师及化学工作者进修的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学.上册/河北师范大学等编. —2 版. —北京:
高等教育出版社, 2012. 2

ISBN 978 - 7 - 04 - 033659 - 7

I. ①无… II. ①河… 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(2012)第 000007 号

策划编辑	殷 英	责任编辑	殷 英	封面设计	于文燕	版式设计	马敬茹
插图绘制	尹 莉	责任校对	王 雨	责任印制	尤 静		

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 100120
印 刷 化学工业出版社印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 23
字 数 420 千字
插 页 1
购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 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>
版 次 2005 年 6 月第 1 版
2012 年 2 月第 2 版
印 次 2012 年 2 月第 1 次印刷
定 价 33.00 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 33659 - 00

第二版前言

本书第一版入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材,已为国内众多院校选作大学一年级化学课程教材。第一版与中学的化学教学衔接紧密,起点适中,难度适宜,可读性强。在讲授过程中,我们反复思考和探究这样一些问题:应该为21世纪的大学生提供什么样的无机化学教材?如何在教材中更好地反映无机化学学科发展的新成就,使教学内容适应新世纪人才培养的需要?如何将化学基本原理更好地应用到科学实验和工农业生产中?针对本教材在使用中的缺点和不足,在保持原版教材的风格和特色的基础上,深化教学内容、拓展教学空间,我们对第一版进行了修订,使教材更有利于素质教育需要,有利于培养学生的创新能力。

本教材的编写主要体现以下三个方面:第一,根据高中化学新课标的要求,做好与高中课程内容的衔接,做到教学内容不脱节,使学生易于完成从中学到大学在学习方法和思维方式的过渡。处理好无机化学与后续课程分析化学、物理化学、结构化学和中级无机化学之间内容的衔接与分工,既要为这几门课打好基础,又要避免在同一水平上的重复。第二,拓宽知识范畴,充分反映学科发展的新成果及在生命科学、材料科学、环境科学、能源技术和信息技术中的应用。第三,遵循人类认识自然从宏观到微观的规律,对部分章节结构进行调整,将原子结构、分子结构等内容放到化学热力学、化学动力学之后讲授,将化学平衡的内容并入化学热力学,增加第1章物质的聚集态,第6章化学键增加了离域 π 键。对第一版中的陈旧和重复内容进行了删节,尤其对下册进行了较多的调整,控制本版的篇幅略少于第一版,对各章的习题进行了调整。书后附录的数据摘自 David R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 89th ed, 2008—2009 和 James G. Speight “Lange’s Handbook of Chemistry”, 16th ed, 2005。

参加修订和编写工作的有河北师范大学李铭岫(绪论、第1章、第5章、第10章、第21章和第22章)、杨述韬(第6章、第17章和第18章)、陈汝芬(第16章);辽宁师范大学金晶(第2章和第3章)、张澜萃(第11章和第12章);福建师范大学林深(第7章)、王世铭(第4章、第9章和第20章)、颜桂炀(第19章);山东师范大学吴长举(第14章和第15章);吉林师范大学李恒达(第8章和第13章)。由河北师范大学李铭岫统稿。高等教育出版社的编辑做了很多

工作,使用本书第一版的众多师生提出了很多宝贵的修改意见,本书的全体编者向他们表示诚挚的谢意。

由于编者的水平有限,书中的错误和不当之处,恳请读者给予批评指正。

《无机化学》(第二版)编写组

2011年6月

第一版前言

本书用作普通高等师范院校化学专业本、专科学生学习无机化学课程的教材。全书分上、下册出版。上册重点介绍了原子结构和化学键理论、化学平衡、电离平衡和氧化还原平衡原理、化学热力学和化学动力学的基础知识以及配位化学基本原理；下册介绍周期表中各族常见元素的典型性质。本书还可用作综合院校和工科院校相关专业的学生学习无机化学课程的教材并可用于中学教师及化学工作者进修的教材和参考书。

本书的写作特点是：

1. 适应中学化学教学新课标的要求，起点适中，难度适宜，突出师范院校教材的特征，与中学的化学教学紧密衔接。

2. 对无机化学基本原理的讲授做到既要讲清楚、讲透彻，又要深入浅出，循序渐进，避免繁琐的数学推导。

3. 注意与后续课程内容的协调。化学基本原理的讲授以用于解释元素性质的内容为主。

4. 在无机化学原理和元素部分之间增加了“元素化学引论”一章，应用无机化学原理解释元素的性质，在原理和元素部分之间架起了一座桥梁。

5. 元素部分的内容以介绍常见元素的典型性质为主。其他元素的性质仅作一般介绍。

6. 元素部分的内容与其在工业、农业和国民经济中的应用紧密结合。

本书在每章前列出了内容提要，既有利于教师备课，围绕重点、难点内容讲授，又有利于学生自学。物质结构部分增加了一些插图，以利于培养学生建立空间概念。书后附录的数据摘自 David R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics” 83rd ed, 2002—2003 和 John A. Dean “Lange’s Handbook of Chemistry”, 15th ed, 1999。

河北师范大学、辽宁师范大学、福建师范大学、山东师范大学和吉林师范大学等五所院校的主讲教师共同编写了这部《无机化学》教材。参加执笔的有河北师范大学李铭岫（编写第1章、第10章、第21章和第22章）、杨述韬（编写第2章、第17章）、陈汝芬（编写第16章）；辽宁师范大学谷源鹏（编写第4章和第5章）、张澜萃（编写第11章和第12章）；福建师范大学林深（编写第3章）、王世铭（编写第9章和第20章）、颜桂炆（编写第19章）；山东师范大学吴长举（编写

第6章、第7章、第14章和第15章);吉林师范大学李恒达(编写第8章、第13章和第18章)。初稿由河北师范大学李铭岫统稿。最后经北京大学姚光庆教授主审。姚教授对本书的修改提出了很多宝贵的意见,高等教育出版社的岳延陆和朱仁编审从本书的策划到审稿都做了很多工作,本书的全体作者向他们表示诚挚的谢意。

由于编者的水平有限,编写时间仓促,书中的错误和不当之处,请读者给予批评指正。

《无机化学》编写组

2005年2月

目 录

绪论	1
第 1 节 化学是研究物质变化的科学	1
第 2 节 无机化学发展简史	2
0.2.1 古代的无机化学	2
0.2.2 近代的无机化学	3
0.2.3 现代的无机化学	4
0.2.4 21 世纪无机化学的发展	9
第 1 章 物质的聚集态	10
第 1 节 气体	10
1.1.1 理想气体的状态方程	10
1.1.2 实际气体的状态方程	11
1.1.3 混合气体的分压定律	12
1.1.4 气体扩散定律	13
第 2 节 液体和溶液	14
1.2.1 溶液的浓度	15
1.2.2 蒸气压	16
1.2.3 非电解质稀溶液的特性	17
第 3 节 固体	21
习题	21
第 2 章 化学热力学基础与化学平衡	24
第 1 节 引言	24
第 2 节 热力学第一定律	27
2.2.1 热和功	27
2.2.2 热力学能	29
2.2.3 标准状态	29
第 3 节 焓	30
2.3.1 焓与焓变	30
2.3.2 标准摩尔生成焓	31
2.3.3 标准摩尔燃烧焓(或燃烧热)	33

2.3.4	化学反应焓变	34
2.3.5	键焓与化学反应焓变	37
第4节	盖斯定律	38
第5节	自发过程和熵	39
2.5.1	自发过程	39
2.5.2	熵	41
第6节	自由能	43
2.6.1	吉布斯自由能判据	43
2.6.2	标准摩尔生成自由能	46
第7节	化学平衡	47
2.7.1	可逆反应与化学平衡	47
2.7.2	化学平衡常数	49
2.7.3	$\Delta_r G_m^\ominus$ 与化学平衡常数	55
2.7.4	影响化学平衡的因素	56
习题		61
第3章	化学动力学初步	65
第1节	化学反应速率	65
3.1.1	化学反应速率和表示方法	65
3.1.2	平均速率和瞬时速率	66
第2节	浓度对反应速率的影响	68
3.2.1	化学反应速率方程	68
3.2.2	由实验建立速率方程	70
3.2.3	有关速率方程的计算	71
第3节	温度对化学反应速率的影响	73
3.3.1	阿仑尼乌斯方程	73
3.3.2	阿仑尼乌斯方程式的应用	74
第4节	催化剂对化学反应速率的影响	75
第5节	反应机理简介	76
3.5.1	基元反应	77
3.5.2	反应分子数	78
3.5.3	复杂反应的速率方程的导出	78
第6节	反应速率理论简介	79
3.6.1	碰撞理论简介	80
3.6.2	过渡态理论简介	81

习题	83
第4章 电离平衡	86
第1节 酸碱理论简介	86
4.1.1 酸碱的电离理论	87
4.1.2 酸碱质子理论	87
4.1.3 酸碱的电子理论	89
第2节 强电解质溶液	90
4.2.1 离子氛与离子强度	91
4.2.2 活度	92
第3节 溶液的酸碱性	93
4.3.1 水的电离平衡	93
4.3.2 溶液的酸碱性	93
4.3.3 酸碱指示剂	94
第4节 弱酸弱碱的电离平衡	95
4.4.1 一元弱酸弱碱的电离	95
4.4.2 同离子效应	98
4.4.3 多元弱酸的电离	99
4.4.4 缓冲溶液	101
4.4.5 盐的水解	104
第5节 沉淀溶解平衡	109
4.5.1 溶度积常数	110
4.5.2 沉淀溶解平衡的移动	114
习题	118
第5章 原子结构和元素周期律	121
第1节 氢原子光谱和玻尔理论	122
5.1.1 氢原子光谱	122
5.1.2 玻尔理论	123
第2节 核外电子运动的波粒二象性	126
5.2.1 光的波粒二象性	126
5.2.2 德布罗意的预言	126
5.2.3 电子衍射实验	128
第3节 核外电子运动状态的描述	128
5.3.1 不确定原理	128
5.3.2 薛定谔方程	129

第4节 核外电子排布和元素周期律	142
5.4.1 屏蔽效应	142
5.4.2 钻穿效应	144
5.4.3 多电子原子中电子的能级	145
5.4.4 核外电子排布的原则	147
5.4.5 原子的电子层结构与元素周期系的关系	153
第5节 元素基本性质的周期性	156
5.5.1 原子半径	156
5.5.2 电离能	158
5.5.3 电子亲和能	162
5.5.4 电负性	164
习题	167
第6章 化学键与分子结构	170
第1节 化学键参数与分子的性质	171
6.1.1 化学键参数	171
6.1.2 分子的性质	175
第2节 离子键	177
6.2.1 离子键理论的要点	177
6.2.2 离子键形成过程中的能量变化 晶格能	179
第3节 共价分子的空间构型	181
6.3.1 路易斯结构式	181
6.3.2 价层电子对互斥理论	182
第4节 共价键理论	187
6.4.1 现代价键理论(一)——共价键的本质和特点	188
6.4.2 现代价键理论(二)——杂化轨道与分子构型	192
6.4.3 分子轨道理论	198
6.4.4 离域 π 键	206
第5节 金属键	208
6.5.1 自由电子理论	209
6.5.2 能带理论初步	210
6.5.3 键型过渡	212
第6节 分子间作用力和氢键	212
6.6.1 分子间作用力	212
6.6.2 氢键	215

习题.....	218
第7章 晶体结构	221
第1节 晶体的特征	222
7.1.1 晶体的特征	222
7.1.2 晶体的微观结构特征	222
7.1.3 晶体的类型	224
第2节 离子晶体	226
7.2.1 离子晶体的特性	226
7.2.2 离子半径	227
7.2.3 离子晶体的空间结构	229
第3节 离子极化	232
7.3.1 离子的极化作用和变形性	232
7.3.2 离子极化对化学键的影响	233
7.3.3 离子极化对化合物性质的影响	234
第4节 原子晶体	235
第5节 分子晶体	236
第6节 金属晶体	237
7.6.1 金属晶体的特征	237
7.6.2 金属晶体的紧密堆积	237
* 第7节 混合型晶体	239
* 第8节 晶体缺陷	240
7.8.1 点缺陷	240
7.8.2 非整比化合物	242
* 第9节 同质多晶现象和类质同晶现象	243
7.9.1 同质多晶现象	243
7.9.2 类质同晶现象	244
习题.....	244
第8章 氧化还原反应	248
第1节 基本概念	248
8.1.1 元素的氧化数	248
8.1.2 氧化和还原	250
8.1.3 氧化还原半反应	251
第2节 氧化还原方程式的配平	251
8.2.1 氧化数法	251

8.2.2 离子-电子法	252
第3节 氧化还原反应与电化学	253
8.3.1 原电池	253
8.3.2 电极电势	254
8.3.3 标准电极电势	255
8.3.4 电池反应的热力学	258
8.3.5 氧化还原反应的平衡常数	259
8.3.6 能斯特方程	261
8.3.7 电极电势的应用	262
第4节 与电极电势有关的图表及其应用	264
8.4.1 元素电势图	264
8.4.2 电势(φ)-pH图	266
8.4.3 吉布斯自由能-氧化态图	268
第5节 化学电源与电解	271
8.5.1 常用的化学电源	271
8.5.2 电解	273
习题	276
第9章 配位化合物	279
第1节 基本概念	280
9.1.1 配位化合物的定义	280
9.1.2 配位化合物的组成	281
9.1.3 配位化合物的类型	284
9.1.4 配位化合物的命名	286
第2节 配位化合物空间结构及异构现象	288
9.2.1 配位化合物的空间结构	288
9.2.2 配位化合物的异构现象	289
第3节 配位化合物的化学键理论	292
9.3.1 现代价键理论	292
9.3.2 晶体场理论简介	298
第4节 配位平衡及配合物的稳定性	304
9.4.1 配合物的平衡常数	304
9.4.2 配位平衡的移动	307
9.4.3 影响配合物稳定性的因素	310
* 第5节 配合物的应用	312

9.5.1 分离和提纯	312
9.5.2 新型功能配合物	312
9.5.3 生物化学中的配位化合物	313
9.5.4 配位催化	314
习题	314
附录	319
附录 1 常用物理化学常数	319
附录 2 国际单位制(SI)基本单位	319
附录 3 常用换算关系	320
附录 4 一些单质和化合物的热力学函数(298.15 K, 100 kPa)	320
附录 5 一些弱酸和弱碱的电离常数	334
附录 6 常见难溶强电解质的溶度积	337
附录 7 标准电极电势(298.15 K)	340
附录 8 一些配位化合物的稳定常数	352

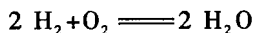
绪 论

宇宙万物都是由物质组成的。从宏观的天体到微观的原子、电子、光子等都是物质。各种形式的场,如电磁场、引力场等也都是物质。这些物质是不依赖于人的意识而独立存在的客观实在。物质既不能创生,又不能消灭,只能在一定的条件下从一种形式转化成另一种形式。物质都是处于永恒的运动之中。一切自然科学都是以客观存在的物质世界作为它考察和研究的对象。化学就是研究物质变化的科学。

第 1 节 化学是研究物质变化的科学

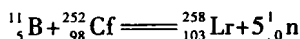
除了场以外,物质可分为四个层次。宇观物质(日月星辰等)、宏观物质(建筑物、生产工具、产品、试剂等)、介观物质(微米、纳米粒子)和微观物质(分子、原子、离子、质子、中子等)。各种形式的场是物理学研究的范畴。化学是研究微观物质变化的科学,但化学并不是研究所有的微观物质的变化。

物质是由分子、原子或离子组成的。在化学反应中,物质的分子先分解成为原子或离子,它们再重新组合成为新物质。如氢气和氧气化合成为水的反应:



反应物的氢分子和氧分子先分解为原子,然后两个氢原子和一个氧原子结合成为一个水分子。在化学反应中,原子中电子的运动形式和能量都发生了很大的变化,但原子核的组成和结构并未发生变化。

在一定的条件下,原子核的组成和结构可以发生变化。如将一种硼的原子核 ^{11}B 在回旋加速器中加到高速后轰击一种 98 号元素锎的原子核 ^{252}Cf ,就会得到一种 103 号元素铪 ^{258}Lr 的原子核和 5 个中子,核反应式为



在核反应的过程中,发生了粒子的质变,转变为新的原子。这种运动形式一般属于物理学的研究范畴。不能用是否转化为新的物质来区分物理变化和化学变化,而要具体分析物质发生的是哪些变化。

发生化学变化时,原子核的组成和结构没有发生变化,原子核外的电子的运动状态和能量发生了变化。所以,化学变化的特点是:在原子核组成不变的情况下,发生了分子组成或原子、离子等结合方式的质变。不属于这一范围的质变就不是化学变化。

总之,化学变化可以认为是由于分子组成或原子、离子等核外的电子的运动状态和能量发生变化而引起物质质变的一类变化。化学就是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构和性质,以及变化过程中能量关系的科学。

第2节 无机化学发展简史

无机化学是化学领域中发展得最早的一个分支,近50年来无机化学有了突飞猛进的发展。由于学科间的交叉渗透,很难划分无机化学的研究范围。一般认为无机化学是研究除去碳氢化合物及其衍生物以外的所有单质和它们化合物的性质和反应的化学。但简单的含碳化合物,如碳的氧化物、碳酸盐、碳化物、氰化物和硫氰化物等一般属于无机化学讨论的内容。金属元素与碳氢化合物及其衍生物形成化学键的化合物也属于无机化学研究的范畴。

0.2.1 古代的无机化学

人类在远古时期就开始积累化学知识。在大约50万年前,人类开始使用火,这就是最早的化学实践。早在公元前8000年,在新石器时代早期,我们的祖先就已经开始制造陶器。在公元前2500年的殷代,我国已能制造青铜器。公元前1500年前后,小亚细亚地区已有人开始使用铁制工具。此后,玻璃、建筑材料、植物染料和药物的生产发展起来。

我国汉代(公元前2世纪)就出现炼丹术,所制备的大多数是汞和铅的化合物,如 HgO 、 Hg_2Cl_2 、 HgCl_2 和 Pb_3O_4 等,并开始有制备这些化合物的文字记载。

汉代开始就有很精致的彩陶生产,所使用的染料都是无机物。以后又向瓷器过渡,发展成为我国独特的工艺品。

黑火药是我国的四大发明之一。公元7世纪,唐代的孙思邈所著的《伏硫黄法》一书就记载了“一硫二硝三木炭”的黑火药配方。

14 世纪,欧洲开始了文艺复兴,在自然科学方面也出现了很多革新的科学家,他们在冶金、医药、化学品制造等方面进行了广泛的研究,出版了大量的著作,并实现了硝石、火药、颜料、酸、碱、盐的批量生产。当时,人们对物质世界的认识还是相当模糊的。有人把硫、汞和食盐确定为三种“要素”。硫代表易燃的元素或灵魂;汞是“液体”或精神;盐是固体的实体。当木柴燃烧时,“燃烧的是硫,蒸发的是汞,变成灰烬的是盐”。所以,三要素说很令人信服。有人还认为,人的机体也是由三要素组成的,疾病的产生是由于三要素的平衡遭到了破坏,有些医生用硫黄、汞和食盐来治病。在这一阶段,人们逐步积累了较多的无机化学知识。

在这一时期,我国明朝李时珍编写的《本草纲目》和宋应星撰写的《天工开物》是中国化学史上的两部巨著。《本草纲目》中载有无机药物 335 种,有机药物 2 273 种。《天工开物》共 18 卷,介绍了金属、陶瓷、颜料及多种化学品的性质和生产的完整过程,并附有插图。这两部巨著不仅在我国广为流传,而且译成多种文字传遍世界各国。

0.2.2 近代的无机化学

1661 年英国科学家波义耳(R. Boyle, 1627—1691)在他的《怀疑派化学家》一书中指出,炼金术的三要素都不是化学元素,元素是某些不由任何其他物质所构成的原始和简单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。

当时,冶金工业发展得很快,很多化学家研究燃烧反应。这一时期比较流行的是“燃素说”。1702 年德国的施塔尔(G. E. Stahl, 1660—1734)认为一切能燃烧的物体中都含有一种特殊的物质——燃素,物体燃烧时便释放出燃素。1777 年法国科学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794)在《燃烧概论》报告中剖析了燃烧现象,他指出,物体燃烧不是释放出燃素,而是物体和空气中的氧化合,燃烧物所增加的重量恰好等于所吸收空气的重量。

从 18 世纪后半叶到 19 世纪初,无机化学形成了独立的化学分支。这时,英国发生了产业革命,工程技术的发展促进了自然科学的进步。1748 年俄罗斯的门捷列夫(M. B. Lomonosov, 1711—1765)发现了质量守恒定律。1808 年英国化学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)提出了科学的原子论。他认为,物质都是由原子组成的,原子在化学反应中不能再分。元素是同种原子的聚集体。同一元素的原子具有相同的性质、大小和质量。他选定氢作为相对原子质量的标准,并计算了 16 种元素的相对原子质量。道尔顿还提出了倍比定律。1811 年意大利科学家阿伏伽德罗(A. Avogadro, 1776—1856)确立了分子论,他认为物质是由