

“十五”普通高等教育“十一五”国家级规划教材



中国科学技术大学精品教材

“十二五”国家重点图书出版规划项目



张祖德 / 编著

# 无机化学

Inorganic Chemistry 第2版

中国科学技术大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



中国科学技术大学精品教材

“十二五”国家重点图书出版规划项目



张祖德 / 编著

Inorganic Chemistry

# 无机化学

第2版

中国科学技术大学出版社

## 内 容 简 介

根据大学理科无机化学教学的要求,结合无机化学学科的发展,本书将无机化学内容分成化学原理、化学理论和描述化学三大部分,共20章。本书重点叙述化学理论部分,加强介绍化学键理论、分子构型、晶体结构与配位化合物等在21世纪的化学中必须掌握的基础理论知识。在描述化学部分,尽可能利用化学理论来阐述元素及其化合物的性质,反映出性质由结构决定的特点。

本书以张祖德教授多年教学经验的结晶——《无机化学教案》为基础编写而成,可作为高等学校化学类专业的无机化学基础课教材,也可作为相关人员和优秀中学生自学无机化学知识的参考书。本书配套出版《无机化学习题》。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学/张祖德编著. —2版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2014.10  
(中国科学技术大学精品教材)  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
“十二五”国家重点图书出版规划项目  
ISBN 978-7-312-03560-9

I. 无… II. 张… 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(2014)第 173963 号

中国科学技术大学出版社出版发行  
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026  
<http://press.ustc.edu.cn>  
合肥华星印务有限责任公司印刷

开本: 710×960 1/16 印张: 39.25 插页: 2 字数: 752 千  
2008 年 11 月第 1 版 2014 年 10 月第 2 版 2014 年 10 月第 7 次印刷  
印数: 20 001—25 000 册  
定价: 69.00 元



## 编审委员会

主 任 侯建国

副主任 窦贤康 陈初升  
张淑林 朱长飞

委 员 (按姓氏笔画排序)

方兆本	史济怀	古继宝	伍小平
刘 斌	刘万东	朱长飞	孙立广
汤书昆	向守平	李曙光	苏 淳
陆夕云	杨金龙	张淑林	陈发来
陈华平	陈初升	陈国良	陈晓非
周学海	胡化凯	胡友秋	俞书勤
侯建国	施蕴渝	郭光灿	郭庆祥
奚宏生	钱逸泰	徐善驾	盛六四
龚兴龙	程福臻	蒋 一	窦贤康
褚家如	滕脉坤	霍剑青	

## 总 序

2008年,为庆祝中国科学技术大学建校五十周年,反映建校以来的办学理念和特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题281种,经过多轮、严格的评审,最后确定50种入选精品教材系列。

五十周年校庆精品教材系列于2008年9月纪念建校五十周年之际陆续出版,共出书50种,在学生、教师、校友以及高校同行中引起了很好的反响,并整体进入国家新闻出版总署的“十一五”国家重点图书出版规划。为继续鼓励教师积极开展教学研究与教学建设,结合自己的教学与科研积累编写高水平的教材,学校决定,将精品教材出版作为常规工作,以《中国科学技术大学精品教材》系列的形式长期出版,并设立专项基金给予支持。国家新闻出版总署也将该精品教材系列继续列入“十二五”国家重点图书出版规划。

1958年学校成立之时,教员大部分来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中。虽然现在外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养



# 前 言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书是根据高校理科无机化学的教学要求,结合无机化学学科的发展特点,在中国科学技术大学校内使用的《无机化学教案》的基础上,经过修改和充实后编写而成的。全书分为三大部分,共20章。第1部分——化学原理,共6章,讲述了物质的状态,化学热力学和化学平衡(包括电离、沉淀、氧化还原平衡等)及化学动力学基础;第2部分——化学理论,共3章,讲述了原子结构与元素周期律,化学键与分子晶体结构及配合物化学(其中包括配位平衡);第3部分——描述化学,共11章,讲述了主族元素、过渡元素、镧系与锕系元素的相关性质及特点。

20世纪末期,化学已经发展成为一门理解学科,许多化学知识可以归纳成相关理论,并衍生出许多在理论指导下合成具有特殊化学性质化合物的实例,这就要求化学专业学生加深对化学基本理论的理解。因此,本书的重点放在第二部分——化学理论上,着重引导学生运用所学的化学基本理论去处理接触过或尚未接触过的描述化学知识,更牢固地掌握这些知识。

本书在重视化学理论的同时,也突出了描述化学的特点。美国 California 大学 Mahan 教授指出:“目前有一种倾向,即在大学一年级化学课程中逐步增加化学基本概念,原子、分子的电子结构等内容,渐渐减少描述性化学的内容,但我认为,如果学生和教师忽视了物质的性质是推动化学发展的一种基本动力这一事实,那将是一种错误。”本书虽减少了描述化学的篇幅,但重点突出了化学理论指导下的元素及化合物性质的描述。这样的编写方式可以避免学生靠“死记硬背”的方法掌握描述化学,培养学生系统掌握元素和化合物性质以及预测新化合物相关性质的能力。这也是本书强调化学理论的目的所在。

科学的学习方法对刚入大学的新生尤为重要。虽然科学的学习方法因人而异,但是有一点是共同的——只有付出辛勤的劳动,才能获得丰硕的果实。作者从几十年的教学工作中体会到:无论学习哪一门学科,都需要刻苦钻研,才

能掌握各章内容的精髓,才能自如地运用知识解决问题。如何来判断自己是否掌握了书本上的知识了呢?最简单的方法就是检验自己能否简化、灵活运用知识。只要做到这一点,学习就会变得充满乐趣了。具体到无机化学的学习,根据本学科各部分的特点,作者建议同学实践以下方法:

- 对化学原理:弄清定义,公式表达,多做练习,熟练运用;
- 对化学理论:发展历史,物理概念,物理图像,抽象思维;
- 对描述化学:理论指导,掌握通性,牢记特性,总结归纳。

掌握一定量的化学专业英语词汇,对学生学习化学知识会有很大的帮助。为了增加学生专业英语词汇量,书中的图(Figure)、表(Table)以及思考题(Practice Exercise)都是用英文描述的。学生在刚开始学习时可能会感到不便,但坚持一段时间后一定会有所收获。

作者在教学过程中经常参考以下几种国外优秀教材,从中受益匪浅。本书编写时也吸收了各书的精华,在此衷心感谢这些图书的作者给予的帮助。

David W. Oxtoby. *Principles of Modern Chemistry*. 5th edition.

F. A. Cotton, et al. *Basic Inorganic Chemistry*. 3rd edition.

Geoff Rayner-Canham. *Descriptive Inorganic Chemistry*. 2nd edition.

B. E. Douglas. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. 3rd edition.

N. S. Akhmetov. *General and Inorganic Chemistry*. 2nd edition.

T. L. Brown. *Chemistry — the Central Science*. 8th edition.

由于本书篇幅有限,编者把各章习题都收入了与本书配套出版的《无机化学习题》。学生可以通过这本书中的习题来检验对各章节知识的掌握情况。

本书初稿完成后,中国科学技术大学无机化学课程组的同仁提出了许多宝贵的意见,该书也凝聚了他们宝贵的教学经验。徐鑫教授在百忙中抽出时间对本书进行了逐字逐句的校对;罗渝然教授根据《CRC Handbook of Chemistry and Physics》(89th ed., 2008)校正了本书附录中的数据,付出了辛勤的劳动。中国科学技术大学学校领导、中国科学技术大学出版社对本书的出版也给予了支持与关心,在此一并表示谢意。

本书虽经多次修改和校对,但由于时间和水平有限,错误和缺点在所难免,请读者予以批评指正。

今年是中国科学技术大学建校第五十周年。作为1964年考入中国科学技术大学近代化学系的我,对母校五十年华诞表示衷心祝福。我从心底里深深地感谢母校对我的教育和培养,是母校教育我一个人必须要终生奋斗,是母校给



了只读了两年大学的我再一次进修的机会,是母校在 1980 年给了刚评为讲师的我登上大学讲台主讲无机化学的机会,是母校……

我庆幸能在中国科学技术大学学习,我更加庆幸能在中国科学技术大学教书,祝愿母校越办越好!

张祖德

2008 年 9 月

附:

### 《无机化学教案》前言

无机化学课程是面向大学一年级(freshman)学生的课程。为了使新生在较短的时间内适应大学的学习方法,更好地掌握无机化学的基础知识,我把自己多年使用的教案,经过反复修改,制成讲义,发给学习这门课的学生。

无机化学可分为三大部分:化学原理、化学理论和描述化学。其核心内容是化学理论,这是各物质之间化学变化的实质所在。本教案的特点是应用化学理论来指导描述化学的学习。

化学理论部分恰恰是无机化学教学中的难点。由于大一学生的数学基础有限,所以在化学理论中只能讲授量子力学对微观粒子运动描述的一些重要结论,这就要求学生要相信这些结论,掌握这些结论,运用这些结论来总结归纳元素与化合物的性质,如  $6s^2$  惰性电子对效应,元素周期表的对角线关系,配合物的晶体场理论,软硬酸碱理论等。

本教案属于本人的备课笔记,不是讲义,更不是著作,所以在形式上是不拘一格的,是中英文的 mixture。我认为研究型大学的学生,必须具备阅读国内外核心期刊论文的能力,迅速掌握英文的专业词汇是当务之急,希望本教案在提高学生的专业英语阅读能力方面能起到一定的作用。

本教案是我几十年教学经验的总结,也是我在教学过程中向学生学习所得的收获。“To our students, whose enthusiasm and curiosity have often inspired us, and whose questions and suggestions have sometimes taught us.”(引自 *Chemistry — the Central Science*, T. L. Brown 等)这句话真实地反映出在与学生相处的日子里,学生对我的教育。学生对问题的深入研究,学生提出的好的建议,对我的教学工作给予了极



# 目 次

总序 .....	i
前言 .....	iii

## 第 1 部分 化学原理 Part 1 Chemical Principles

第 1 章 气体、液体和溶液的性质 .....	3
Chapter 1 The Behaviors of Gas, Liquid and Solution .....	3
1.1 气体的性质 .....	3
The Properties of Gases .....	3
1.2 液体 .....	17
Liquids .....	17
1.3 溶液 .....	23
Solutions .....	23
第 2 章 化学热力学基础与化学平衡 .....	38
Chapter 2 The Basis of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium .....	38
2.1 化学热力学的体系与状态 .....	38
System and State of Chemical Thermodynamics .....	38
2.2 热力学第一定律 .....	42
First Law of Thermodynamics .....	42
2.3 热化学 .....	47
Thermochemistry .....	47
2.4 热力学第二定律 .....	51



## 第2部分 化学理论

## Part 2 Chemical Theories

第7章 原子结构和元素周期律 .....	163
Chapter 7 The Atomic Structure and Periodic System of Elements .....	163
7.1 原子内部的发现 .....	164
Discovery of Structure in Atom .....	164
7.2 氢原子光谱和能级的概念 .....	170
The Spectrum of Atomic Hydrogen and Concept of Energy Levels .....	170
7.3 原子核外电子的运动状态 .....	177
Moving Stations of Electrons outer the Atomic Nucleus .....	177
7.4 多电子原子结构和周期系 .....	185
Structure in Many-Electron Atoms and Periodic System .....	185
7.5 元素基本性质的周期性 .....	195
Periodic Properties of the Elements .....	195
第8章 化学键和分子、晶体结构 .....	202
Chapter 8 Chemical Bonds and Structures of Molecules & Crystals .....	202
8.1 共价键与分子几何构型 .....	202
Covalent Bond and Molecular Geometric Structure .....	202
8.2 金属键与金属晶体 .....	232
Metallic Bond and Metallic Crystal .....	232
8.3 离子键与离子晶体 .....	243
Ionic Bond and Ionic Crystal .....	243
8.4 晶体学基础 .....	257
Basic Crystallogogy .....	257
第9章 配位化合物 .....	267
Chapter 9 The Coordination Compounds .....	267
9.1 配合物的基本概念 .....	268
Basic Concepts of Coordination Compounds .....	268
9.2 配位化合物的异构现象 .....	279



Fluorine and Its Compounds .....	370
12.2 氯及其化合物 .....	374
Chlorine and Its Compounds .....	374
12.3 溴分族 .....	380
Bromine Subgroup .....	380
12.4 拟卤素和拟卤化物 .....	386
Pseudohalogen and Pseudohalide .....	386
<b>第 13 章 氧族元素 .....</b>	<b>390</b>
<b>Chapter 13 The Oxygen Family Elements .....</b>	<b>390</b>
13.1 氧及其化合物 .....	391
Oxygen and Its Compounds .....	391
13.2 硫及其化合物 .....	398
Sulfur and Its Compounds .....	398
13.3 硒分族 .....	407
The Selenium Subgroup .....	407
<b>第 14 章 氮族元素 .....</b>	<b>412</b>
<b>Chapter 14 The Nitrogen Family Elements .....</b>	<b>412</b>
14.1 氮及其化合物 .....	413
Nitrogen and Its Compounds .....	413
14.2 磷及其化合物 .....	423
Phosphorus and Its Compounds .....	423
14.3 砷分族 .....	430
The Arsenic Subgroup .....	430
<b>第 15 章 碳族元素 .....</b>	<b>436</b>
<b>Chapter 15 The Carbon Family Elements .....</b>	<b>436</b>
15.1 碳及其化合物 .....	437
Carbon and Its Compounds .....	437
15.2 硅及其化合物 .....	445
Silicon and Its Compounds .....	445
15.3 锗分族 .....	450
The Germanium Subgroup .....	450
<b>第 16 章 硼族元素 .....</b>	<b>455</b>
<b>Chapter 16 The Boron Family Elements .....</b>	<b>455</b>





The Lanthanides .....	545
20.2 镧系元素 .....	560
The Actinides .....	560
Appendix 1 An Element Crossword .....	568
Appendix 2 Thermodynamic Properties of Some Selected Inorganic Compounds .....	572
Appendix 3 Standard Half-Cell Reduction Potentials of Selected Elements .....	589
Appendix 4 Charge Densities of Selected Ions .....	593
Appendix 5 Selected Bond Energies .....	596
Appendix 6 Ionization Energies of Selected Metals .....	598
Appendix 7 Electron Affinities of Selected Nonmetals .....	600
Appendix 8 Electronegativities of Selected Elements .....	601
Appendix 9 Selected Lattice Energies .....	602
Appendix 10 Selected Hydration Enthalpies .....	603
Appendix 11 Selected Ionic Radii .....	604
Appendix 12 Vapor Pressure of Water at Various Temperatures .....	605
Appendix 13 Boiling Point Elevation and Freezing Point Depression Constants .....	606
Appendix 14 Enthalpies of Combustion for Some Selected Organic Compounds .....	607
Appendix 15 Dissociation Constants of Weak Acids and Bases .....	608
Appendix 16 Solubility Product Constants of Selected Slightly Electrolytes .....	609
Appendix 17 Formation Constants of Some Selected Complex Ions in Aqueous Solution .....	610
Appendix 18 Physical and Chemical Constants .....	611
元素周期表 .....	612