

高等学校教材

无机化学

第二版 / 上册

武汉大学 吉林大学等校编
曹锡章 张畹蕙 杜尧国等修订

高等教育出版社

高等学校教材

无机化学

上册

(第二版)

武汉大学 吉林大学等校编
曹锡章 张畹蕙 杜尧国等修订

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是无机化学编写组编写的《无机化学》第二版。全书分上下两册,上册共 11 章,章次为绪论,物质的状态,原子结构与元素周期律,化学键与分子结构,氢、氧和稀有气体,水、过氧化氢和溶液,化学热力学初步,化学反应速度,化学平衡,电解质溶液和氧化还原反应等。

本书可作为综合大学化学系无机化学课程的教材,亦可供其它各类高等院校化学、化工专业教学中参考。

高等学校教材

无 机 化 学

上 册

(第 二 版)

武汉大学 吉林大学等校编

曹锡章 张晚蕙 杜尧国等修订

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 16.875 插页 1 字数 405,000

1978 年 1 月第 1 版

1983 年 4 月第 2 版 1983 年 9 月第 9 次印刷

印数 1,444,001—1,484,500

书号 13010·091 定价 2.00 元

第二版 前 言

本书的初版于 1978 年 11 月出版。几年来在一些综合大学、高等师范院校及中央电视大学教学中试用, 并经理科教材编审委员会组织的教材使用交流会讨论。广大师生认为: 这本“文革”后最早出版的试用教材, 在高等院校化学系一年级的教学中起了一定的积极作用, 同时也很关心第二版的工作。

人民教育出版社于 1980 年初就着手组织第二版的工作。经协商确定由武汉大学、吉林大学、南开大学、山东大学、兰州大学和辽宁大学承担初版的修订任务, 并于 1980 年 4 月在武汉大学召开了第二版编写工作会议, 着重讨论了修订工作的指导思想。同年 5 月, 教育部制定了综合大学无机化学课程的教学大纲。经研究确定, 第二版的指导思想为: 初版的理论部分原则上不再加深, 而是着重改写, 俾使学生易于接受, 有些内容, 为了便于教学, 可写得详细一些。其中化学热力学初步, 则按照教学大纲的要求, 单独设章; 第二版修改的重点为元素部分各章, 要求在介绍元素及其化合物性质等叙述性内容时, 加强与理论内容的内在联系, 并在有关元素各章之后设有专题总结, 尝试对元素及其化合物的某些性质和反应规律从治学的角度进行分析和小结, 以期在此基础上能初步培养学生综合分析和触类旁通的能力。为了使教材体系完整, 第二版中补写了绪论, 物质的状态, 氢氧和稀有气体, 水、过氧化氢和溶液以及核化学等章。将酸碱理论与电离平衡和沉淀反应两章合并为电解质溶液一章, 化学反应速度和化学平衡一章改写为两章, 并将络合物一章移到下册过渡元素的章节之前, 还删去了周期系概观一章。第二版中各章习题, 绝大部分作了更新, 全书尽可能采

用国际单位制(SI)。

1981年11月在吉林大学召开了第二版初稿的审稿会,除上述六校从事修订工作的教师参加外,还邀请了北京大学严宣申副教授,厦门大学顾学民教授,东北师范大学郑汝骊教授以及黑龙江大学、广西大学等校的代表参加审稿。与会者大都来自教学第一线,结合各自的教学经验,提出了许多宝贵意见。会议决定各校对原来写的初稿再作修改,并按高等教育出版社适当压缩篇幅字数的要求,经武汉大学和吉林大学两校使用后,由武汉大学张畹蕙副教授、吉林大学曹锡章副教授、杜尧国副教授三人统一修订各校的修改稿,最后由曹锡章副教授定稿。

参加第二版编写工作的学校和教师有:武汉大学张畹蕙(第七,八,九章);吉林大学曹锡章(第十四章)、杜尧国(第十五,十六章)、刘学铭(第十三章)、屠昆岗(第十二章);南开大学姚凤仪(第一,二,五,六章)、李家植(第三,四章);山东大学蒋本杲(第二十,二十一,二十二,二十三章);兰州大学张淑民(第十八,十九章)和辽宁大学吕云阳(第十,十一,十七章)等。并请吕云阳副教授承担本书插图的绘制工作。蒋栋成为本书的责任编辑。

参加第二版修订工作的全体同志,衷心感谢全国有关兄弟院校广大师生的关怀和鼓励,感谢本书初版主持学校——武汉大学一贯的热情支持。然而,教材还必需多次锤炼,才能不断地提高质量。我们热忱地期待广大师生和读者对第二版批评和指正。

编 者

1983年1月

编 者 的 话

(第一版)

综合大学化学系无机化学试用教材是在一九七七年七月下旬根据党中央、国务院的有关指示和教育部有关编写教材的原则精神,由八所综合大学协商着手编写的。先由武汉大学主持召开了教材编写大纲讨论会议,制订了编写大纲,并组成了教材编写小组进行编写工作。十月下旬在武昌召开了有二十一所院校参加的初稿审查会议,又由审查会议推荐组成了定稿小组,根据审稿意见修改定稿。

编写过程中,编者结合我国社会主义革命和建设的要求,并对外国教材的情况做了一定的研究分析,努力以近代化学学科基础理论作为起点,注意贯彻精简的原则,叙述力求深入浅出。理论部分重视联系生产和科研实际,元素部分侧重基本性质、反应规律和重要应用的论述,以期学生既能正确掌握基本概念和基础理论,又能通过整个课程学习提高分析问题和解决问题的能力,并为后续课程打好基础。

本书共二十章,分上下两册出版,上册为无机化学原理部分,下册为元素部分。本书除供综合大学化学系使用外,也可供其他高等院校教学参考。各校在讲授时章节次序可酌情变动。

本书初稿由武汉大学李培森、张畹蕙、邵学俊,山东大学尹敬执,北京大学严宣申、王长富、杨骏英,南开大学廖代正、姚凤仪、郭德威,辽宁大学吕云阳和吉林大学曹锡章、刘学铭、俞国桢、王杏乔等同志执笔。由尹敬执、申泮文(山西大学)、李培森和曹锡章等同

志统一修改。最后由尹敬执、申泮文两同志定稿。

限于编者水平, 本书仍有一些不足之处, 如在无机化学中如何运用化学热力学理论以及加强元素与理论部分的内在联系等, 都还需要在今后教学实践中逐步加以解决。

由于时间仓促, 书中错误和不妥之处在所难免, 请读者给予批评和指正。

《无机化学》编写组

一九七七年十二月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1-1 化学是研究物质变化的科学	1
1-1 化学研究的对象与内容	1
1-2 研究化学的目的	3
1-3 研究化学的方法	4
§ 1-2 化学发展简史	5
2-1 古代化学	5
(1) 实用和自然哲学时期(——公元前后)	5
(2) 炼金术、炼丹时期(公元前后——公元 1500 年)	6
(3) 医化学时期(公元 1500 年——1700 年)	7
(4) 燃素学说时期(公元 1700 年——1774 年)	7
2-2 近代化学的萌芽	8
2-3 化学的现状	8
§ 1-3 无机化学简介	10
3-1 无机化学的研究对象和发展	10
3-2 无机化学的任务	11
3-3 无机化学中常用的计量单位	11
第二章 物质的状态	15
§ 2-1 气体	16
1-1 理想气体与实际气体	16
1-2 理想气体定律	16
(1) 理想气体状态方程式	16
(2) 气体分压定律	20
(3) 气体扩散定律	22
1-3 理想气体运动方程式	23

(1) 气体分子的运动情况·····	24
(2) 气体分子运动方程式·····	26
1-4 实际气体状态方程式·····	28
1-5 气体的液化(凝聚)·····	33
§ 2-2 液体 ·····	34
2-1 液体的蒸发(气化)·····	35
(1) 蒸发过程·····	35
(2) 蒸气压·····	37
(3) 蒸发热·····	39
2-2 液体的沸点·····	40
§ 2-3 固体 ·····	41
3-1 晶体与非晶体·····	41
3-2 晶体与非晶体的特性·····	42
3-3 晶体的外形(七大晶系)·····	42
3-4 晶体的内部结构·····	45
(1) 十四种晶格·····	45
(2) 晶胞·····	46
第三章 原子结构 ·····	51
§ 3-1 核外电子的运动状态 ·····	51
1-1 氢原子光谱和玻尔理论·····	51
(1) 氢原子光谱·····	51
(2) 玻尔理论·····	55
1-2 微观粒子的波粒二象性·····	61
(1) 光的二象性·····	61
(2) 电子的波粒二象性·····	61
(3) 海森堡测不准原理·····	63
1-3 波函数和原子轨道·····	65
(1) 薛定谔方程——微粒的波动方程·····	65
(2) 波函数和原子轨道·····	68
1-4 几率密度和电子云·····	69

(1) 电子云的概念·····	69
(2) 几率密度与电子云·····	70
(3) 几率分布的几种表示法·····	73
1-5 波函数的空间图象·····	74
(1) 径向分布函数·····	75
(2) 角度分布函数·····	77
1-6 四个量子数·····	82
(1) 主量子数·····	82
(2) 角量子数·····	83
(3) 磁量子数·····	85
(4) 自旋量子数·····	86
§ 3-2 核外电子的排布和元素周期系·····	89
2-1 多电子原子的能级·····	89
(1) 鲍林的原子轨道近似能级图·····	89
(2) 屏蔽效应·····	91
(3) 钻穿效应·····	94
2-2 核外电子排布的原则·····	95
(1) 最低能量原理·····	96
(2) 保里原理·····	96
(3) 洪特规则·····	97
2-3 原子的电子层结构和元素周期系·····	100
(1) 原子的电子层结构·····	100
(2) 原子的电子层结构与元素的分区·····	107
(3) 原子的电子层结构与周期的关系·····	108
(4) 原子的电子层结构与族的关系·····	110
2-4 科顿的原子轨道能级图·····	111
§ 3-3 元素基本性质的周期性·····	115
3-1 原子半径·····	115
(1) 原子半径在族中的变化·····	116
(2) 原子半径在周期中的变化·····	118
(3) 镧系收缩·····	119

3-2	电离势	119
3-3	电子亲合势	124
3-4	元素的电负性	127
第四章	化学键与分子结构	133
§ 4-1	离子键理论	134
1-1	离子键的形成	134
1-2	离子键的特点	137
(1)	离子键的本质是静电作用力	137
(2)	离子键没有方向性	137
(3)	离子键没有饱和性	137
(4)	键的离子性与元素的电负性有关	138
1-3	离子的特征	139
(1)	离子的电荷	139
(2)	离子的电子层构型	140
(3)	离子半径	141
1-4	离子晶体	145
(1)	离子晶体的特性	146
(2)	离子晶体的类型	147
(3)	离子半径比与配位数、晶体构型的关系	149
1-5	晶格能	152
§ 4-2	共价键理论	155
2-1	价键理论	156
(1)	成键的原理	156
(2)	共价键的本质	157
(3)	共价键的特点	159
2-2	杂化轨道理论	164
(1)	杂化与杂化轨道的概念	165
(2)	杂化轨道的类型	166
(3)	等性杂化与不等性杂化	170
(4)	杂化轨道理论的基本要点	172

2-3 价层电子对互斥理论	173
(1) 价层电子对互斥理论的基本要点	173
(2) 判断共价分子结构的一般规则	177
(3) 判断共价分子结构的实例	178
2-4 分子轨道理论	180
(1) 分子轨道理论的基本要点	180
(2) 原子轨道线性组合的类型	181
(3) 原子轨道线性组合的原则	185
(4) 同核双原子分子的分子轨道能级图	187
(5) 异核双原子分子的分子轨道能级图	193
2-5 键参数与分子的性质	194
(1) 键级	194
(2) 键能	195
(3) 键长	197
(4) 键角	197
(5) 键的极性	198
2-6 分子晶体和原子晶体	200
(1) 分子晶体	200
(2) 原子晶体	201
§ 4-3 金属键理论	202
3-1 金属键的改性共价理论	202
3-2 金属键的能带理论	203
3-3 金属晶体	209
§ 4-4 分子间作用力	210
4-1 极性分子与非极性分子	210
4-2 分子间作用力(范德华力)	213
4-3 离子的极化	216
(1) 离子的极化作用	217
(2) 离子的变形性	218
(3) 相互极化作用	219

(4) 离子极化学说在结晶化学中的应用·····	220
4-4 氢键·····	221
(1) 氢键的形成·····	221
(2) 氢键的特点·····	223
(3) 氢键对化合物性质的影响·····	225

第五章 氢、氧和稀有气体 ····· 228

§ 5-1 氢····· 228

1-1 氢在自然界中的分布····· 228

1-2 氢的成键特征····· 229

1-3 氢的性质和用途····· 230

(1) 单质氢····· 230

(2) 原子氢····· 232

1-4 氢的制备····· 232

1-5 氢化物····· 234

(1) 离子型氢化物····· 234

(2) 分子型氢化物····· 236

(3) 金属型氢化物····· 237

1-6 氢能源····· 237

§ 5-2 氧、臭氧 ····· 239

2-1 氧在自然界中的分布····· 239

2-2 氧的制备和空气液化····· 240

2-3 氧的结构、性质和用途····· 241

(1) 氧的分子结构····· 241

(2) 氧的性质和用途····· 243

2-4 臭氧····· 244

(1) 臭氧的分子结构····· 244

(2) 臭氧的性质和用途····· 246

(3) 臭氧的生成和制备····· 248

2-5 氧的成键特征····· 248

2-6 氧化物····· 250

(1) 氧化物的制备方法·····	250
(2) 氧化物的键型·····	252
(3) 氧化物的熔点·····	253
(4) 氧化物对水的作用·····	253
(5) 氧化物的酸碱性·····	253
§ 5-3 稀有气体·····	254
3-1 历史的回顾·····	254
3-2 通性和用途·····	255
3-3 稀有气体在自然界的分布和从空气中分离稀有气体·····	257
3-4 氙的化学·····	259
(1) 氟化物·····	260
(2) 含氧化合物·····	261
3-5 稀有气体化合物的结构·····	262
(1) 杂化轨道法·····	263
(2) 价层电子对互斥理论·····	264
(3) MO 法处理氙化合物的分子结构·····	265
第六章 水、过氧化氢和溶液 ·····	268
§ 6-1 水·····	268
1-1 水在自然界中的分布·····	268
1-2 水的结构·····	269
(1) 水的结构·····	269
(2) 液态水的结构·····	270
(3) 冰的晶体结构·····	271
1-3 水的物理性质·····	272
1-4 水的状态图·····	274
1-5 水的化学性质·····	278
(1) 热分解作用·····	278
(2) 水合作用·····	278
(3) 水解作用·····	279
(4) 自离解作用·····	280

1-6 水的污染与净化·····	280
§ 6-2 过氧化氢·····	282
2-1 过氧化氢的分子结构·····	282
2-2 过氧化氢的性质和用途·····	283
2-3 过氧化氢的制备·····	285
§ 6-3 溶液·····	287
3-1 溶液浓度的表示方法·····	287
3-2 溶解度原理·····	290
(1) 温度的影响·····	291
(2) 压力的影响——亨利定律·····	291
3-3 分配定律·····	292
3-4 非电解质稀溶液的依数性·····	294
(1) 蒸气压下降——拉乌尔定律·····	294
(2) 沸点升高和凝固点下降·····	295
(3) 渗透压·····	296
(4) 依数性的应用·····	297
第七章 化学热力学初步 ·····	303
§ 7-1 热力学中常用的术语·····	304
1-1 体系和环境·····	304
1-2 状态和状态函数·····	304
1-3 过程与途径·····	306
§ 7-2 热力学第一定律·····	306
2-1 能量守恒——热力学第一定律·····	306
2-2 内能·····	308
2-3 膨胀功·····	309
§ 7-3 热化学·····	311
3-1 化学反应的热效应·····	311
3-2 化学反应反应热的求得·····	314
(1) 盖斯定律·····	315

(2) 生成热(生成焓).....	316
(3) 燃烧热.....	319
(4) 从键能计算反应热.....	321
§ 7-4 化学反应的自发性.....	322
4-1 自发过程的共同特征.....	322
4-2 可逆过程.....	323
(1) 可逆过程的特征.....	323
(2) 可逆过程所吸取的热 q_r 与所做的功 w_r	326
4-3 化学反应自发性的判据.....	326
4-4 吉布斯-赫姆霍兹方程	328
4-5 绝对熵和标准生成自由能.....	330
(1) 绝对熵.....	330
(2) 标准生成自由能.....	331
§ 7-5 化学热力学应用实例.....	334
5-1 判断化学反应进行的方向.....	334
5-2 指导化合物的合成.....	335
5-3 判断化合物的溶解性.....	336
5-4 判断化合物的稳定性.....	337
第八章 化学反应速度	340
§ 8-1 化学反应速度的定义及其表示方法.....	340
§ 8-2 反应速度理论简介.....	343
§ 8-3 影响化学反应速度的因素.....	347
3-1 浓度对化学反应速度的影响.....	347
(1) 反应物浓度与反应速度的关系——质量作用定律.....	347
(2) 反应的分子数与反应的级数.....	352
(3) 速度常数 k	355
3-2 温度对化学反应速度的影响.....	356
3-3 催化剂对化学反应速度的影响.....	361
(1) 均相催化.....	362

(2) 多相催化·····	363
(3) 催化剂的选择性·····	365
第九章 化学平衡 ·····	369
§ 9-1 化学反应的可逆性和化学平衡·····	369
§ 9-2 平衡常数·····	370
2-1 质量作用定律·····	370
2-2 平衡常数与转化率·····	373
2-3 应用平衡常数关系式时的注意事项·····	376
2-4 平衡常数与反应自由能变化的关系·····	377
§ 9-3 化学平衡的移动·····	380
3-1 浓度对平衡的影响·····	380
(1) 化学反应等温式·····	380
(2) 浓度的影响·····	381
3-2 压力对平衡的影响·····	384
3-3 温度对平衡的影响·····	385
§ 9-4 化学反应速度和化学平衡在生产中的应用·····	387
4-1 接触法制硫酸的生产中反应速度与化学平衡的讨论·····	387
4-2 NH_3 氧化法生产 HNO_3 中反应速度问题的讨论·····	389
4-3 选择合理生产条件的一般原则·····	391
第十章 电解质溶液 ·····	395
§ 10-1 强电解质溶液理论·····	396
1-1 离子氛·····	397
1-2 活度和活度系数·····	398
§ 10-2 弱酸、弱碱的电离平衡·····	402
2-1 一元弱酸、弱碱的电离平衡·····	402
(1) 电离常数和电离度·····	402
(2) 影响电离平衡的因素·····	406
2-2 水的离子积和溶液的 pH 值·····	409
(1) 水的离子积·····	409