

高等学校试用教材

无机化学

下 册

华南工学院无机化学教研组编

人民教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

下 册

华南工学院无机化学教研组编



人民教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

下 册

华南工学院无机化学教研组编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 10.5 字数 250,000

1979年7月第1版 1980年1月第1次印刷

印数 00,001—16,000 册

书号 13012·0308 定价 0.77 元

目 录

第十章 氮、磷及其同族元素	351
§ 10-1 氮族元素的通性	351
§ 10-2 氮气	353
§ 10-3 氨和铵盐	
(一) 氨分子结构	354
(二) 氨的性质	356
(三) 铵盐	359
§ 10-4 酸碱的溶剂理论	360
§ 10-5 氮的氧化物、含氧酸及其盐	362
(一) 氮的氧化物	362
(二) 硝酸	365
(三) 硝酸盐	369
(四) 亚硝酸及其盐	370
(五) NO_2^- 和 NO_3^- 的鉴定反应	371
*§ 10-6 氮化硼 等电子原理	371
*(一) 氮化硼 $(\text{BN})_n$	371
*(二) 等电子原理	373
§ 10-7 磷及其主要化合物	374
(一) 磷的单质	374
(二) 磷酐	375
(三) 磷酸及其盐	376
(四) 磷的氯化物	379
§ 10-8 砷、锑、铋	381
(一) 砷、锑、铋单质	381
(二) 砷、锑、铋的氢化物	382
(三) 砷、锑、铋的氧化物及其水合物	382
(四) 砷、锑、铋的盐类	385

* 加星号的系小字教材

习题	386
第十一章 氧、硫及其同族元素	388
§ 11-1 氧族元素通性	388
§ 11-2 分子轨道理论简介	390
(一) 分子轨道理论的基本假设	390
(二) 分子轨道的形状	391
(三) 分子轨道的能量次序	394
§ 11-3 氧	397
(一) 氧气的性质	397
(二) 臭氧的结构和性质	398
§ 11-4 过氧化氢和过氧化物	400
(一) 过氧化氢的结构和性质	400
(二) 过氧化物	402
§ 11-5 硫	402
§ 11-6 硫化氢和硫化物	403
(一) 硫化氢	403
(二) 金属硫化物	405
(三) 多硫化氢和多硫化物	406
§ 11-7 二氧化硫 亚硫酸及其盐	407
(一) 二氧化硫的结构和性质	407
(二) 亚硫酸及其盐	408
§ 11-8 三氧化硫 硫酸及其盐	409
(一) 三氧化硫	409
(二) 硫酸	410
(三) 硫酸盐	414
§ 11-9 硫的其他含氧酸盐	415
(一) 硫代硫酸钠	415
(二) 连二亚硫酸钠	416
(三) 过硫酸盐	417
* § 11-10 含硫废气的处理	417
习题	419
第十二章 氯及其同族元素	420
§ 12-1 卤素的通性	420

(一) 卤族元素的原子结构和性质	420
(二) 卤族单质的分子结构和物理性质	421
(三) 卤族单质的化学性质	423
(四) 卤素的制备	427
§ 12-2 卤化氢和氢卤酸	429
(一) 卤化氢的分子结构和性质	429
* (二) 氢卤酸的制备	433
§ 12-3 卤素的含氧化合物	434
(一) 卤素的含氧化合物概述	434
(二) 氯的含氧化合物的主要类型	436
(三) 次氯酸及其盐	438
* (四) 亚氯酸及其盐	440
(五) 氯酸及其盐	440
(六) 高氯酸及其盐	442
(七) 溴、碘的含氧化合物简介	442
§ 12-4 拟卤素	444
(一) 拟卤素概念	444
(二) 氰、氰化氢和氰化物	445
(三) 氧氰、氰酸和氰酸盐	445
(四) 硫氰、硫氰酸和硫氰酸盐	446
* (五) 卤素互化物和多卤化物	446
习题	448

第十三章 金属通论

§ 13-1 金属在周期表中的位置和分类	450
§ 13-2 金属晶体的密堆积	451
§ 13-3 金属键	453
(一) 金属键的改性共价键理论简介	454
(二) 金属键的能带理论及其应用	454
§ 13-4 晶体主要类型比较	460
§ 13-5 金属单质化学性质的概述	463
(一) 金属与氧(空气)的作用	463
(二) 金属与水的作用	464
(三) 金属与酸的作用	464

(四) 金属与强碱的作用·····	465
* § 13-6 金属的存在和制备·····	465
*(一) 金属的存在·····	465
*(二) 金属的制备·····	466
* § 13-7 合金·····	468
*(一) 混合物合金·····	469
*(二) 固溶体合金·····	469
*(三) 金属互化物合金·····	470
习题·····	471
第十四章 络合物 ·····	473
§ 14-1 络合物的概念和组成·····	473
§ 14-2 络合物中的化学键·····	478
(一) 价键理论·····	478
(二) 晶体场理论概述·····	485
§ 14-3 络合物在溶液中的状况·····	495
(一) 络离子的离解平衡·····	495
(二) 利用不稳定常数进行有关计算的示例·····	499
§ 14-4 螯合物·····	501
(一) 螯合物的概念·····	501
(二) 络合物(包括螯合物)形成体在周期系中分布情况·····	504
(三) 螯合物的若干重要特性·····	505
§ 14-5 络离子的转化·····	506
(一) 络离子间的转化·····	506
(二) 络离子和难溶电解质间的转化·····	508
§ 14-6 络合物的重要性和应用示例·····	509
(一) 络合物的颜色和溶解度·····	509
(二) 降低金属离子浓度·····	511
(三) 络合物电极电位·····	512
§ 14-7 广义酸碱和软硬酸碱原理·····	514
(一) 酸碱的电子论·····	514
(二) 软硬酸碱原理及其应用示例·····	515
习题·····	518
第十五章 过渡元素(一) ·····	520

§ 15-1 过渡元素概述	520
(一) 元素的原子结构和性质	520
(二) 过渡金属的性质	525
(三) 过渡元素化合物的一般性质	526
(四) 过渡元素形成络合物的倾向	530
§ 15-2 钛及其同族元素	531
(一) 钛的性质和用途	531
(二) 钛的重要化合物	531
*(三) 锆的性质和用途	533
§ 15-3 钒及其同族元素	534
(一) 五氧化二钒	534
(二) 钒酸及其盐	534
*(三) 铌和钽	535
§ 15-4 铬及其同族元素	536
(一) 铬的性质和用途	537
(二) 铬(Ⅲ)的化合物	537
(三) 铬(VI)的化合物	540
*(四) 含铬污水的处理	542
*(五) 钼和钨	544
§ 15-5 锰及其重要化合物	545
(一) 锰的氧化物和氢氧化物	546
(二) 锰(Ⅱ)的化合物	546
(三) 锰(Ⅳ)的化合物	548
(四) 锰酸盐	548
(五) 高锰酸盐	548
§ 15-6 铁、钴、镍及其重要化合物	550
(一) 铁系元素的一般性质	550
(二) 铁的氧化物和氢氧化物	551
(三) 铁(Ⅱ)盐和铁(Ⅲ)盐及其相互转化	552
(四) 铁的络合物	555
(五) 钴和镍的重要化合物	556
* § 15-7 羰基络合物的生成	560
§ 15-8 铂系金属	562

习题	563
第十六章 过渡元素(二)	566
§ 16-1 铜族元素通性	566
(一) 铜族元素的原子结构和性质	566
(二) 铜族单质的性质	568
§ 16-2 铜的化合物	570
(一) 铜的氧化物和氢氧化物	570
(二) 氯化铜和硫酸铜	571
(三) 铜的络合物	574
§ 16-3 银的化合物	576
(一) 氧化银	576
(二) 卤化银	576
(三) 硝酸银	577
(四) 银的络合物	578
§ 16-4 锌族元素的通性	579
(一) 锌族元素的原子结构和性质	579
(二) 锌族单质的性质	580
§ 16-5 锌的主要化合物	582
(一) 氧化锌和氢氧化锌	583
(二) 硫化锌	583
(三) 氯化锌	584
§ 16-6 汞的主要化合物	584
(一) 汞的氧化物	585
(二) 汞的氯化物	586
(三) 汞的硝酸盐	587
习题	588
第十七章 镧系元素和锕系元素	590
§ 17-1 镧系元素的通性	590
(一) 氧化态的变化	592
(二) 离子的颜色	594
(三) 物质的磁性	595
(四) 化学活泼性	596
§ 17-2 稀土元素的重要化合物	597

§ 17-3 稀土元素的分离	602
*(一) 有机溶剂萃取法	603
*(二) 离子交换法	606
§ 17-4 稀土元素的应用	608
§ 17-5 铜系元素的通性	609
§ 17-6 放射性同位素	612
* § 17-7 原子核反应	614
*(一) 放射性元素的蜕变	615
*(二) 粒子轰击原子核	615
*(三) 核裂变反应	615
*(四) 热核反应	615
*(五) 核反应中质和能的关系	616
* § 17-8 “基本”粒子简介	617
*(一) 重子族	618
*(二) 介子族	618
*(三) 轻子族	619
*(四) 光子族	619
习题	620

第十八章 无机化合物主要类型概述

§ 18-1 氢化物	621
(一) 离子型氢化物	621
(二) 共价型氢化物(分子型氢化物)	622
(三) 金属型氢化物	624
(四) 聚合型氢化物	625
§ 18-2 卤化物	626
(一) 卤化物的组成	626
(二) 卤化物的分类和结构	627
(三) 卤化物的性质	628
§ 18-3 氧化物	632
(一) 氧化物的分类	632
(二) 氧化物的组成和结构	632
(三) 氧化物的性质	634
§ 18-4 氢氧化物和含氧酸	636

(一) 碱式电离和酸式电离	636
(二) 酸、碱的强弱比较	639
(三) 碱的分类和性质	640
(四) 含氧酸的分类	641
(五) 简单含氧酸的结构	642
(六) 含氧酸的性质	643
§ 18-5 含氧酸盐	644
(一) 含氧酸盐的组成	644
(二) 含氧酸盐的性质	647
习题	648
附录 IV	650
附录 V	651
索引	652

第十章 氮、磷及其同族元素

§ 10-1 氮族元素的通性

氮族元素包括氮、磷、砷、锑和铋。它们的一些基本性质列于表 10-1。

本族元素的原子结构特点是,最外电子层上有 5 个价电子,即 ns^2np^3 。随着核电荷数的增加,本族元素的原子半径和电负性呈现出规律性的变化,即原子半径递增,电负性递减。因此,本族元素的性质递变比较明显,从原子半径较小的非金属元素氮和磷,经过介于非金属与金属之间的砷和锑,过渡到金属元素铋。这体现了周期表中,主族元素的非金属性从上至下逐渐减弱,金属性逐渐增强的一般规律,并显示出从非金属元素到金属元素的完整过渡。

本族元素的化合价主要是 3 价和 5 价。它们和电负性比较大的元素(如氟、氯、氧等)结合时,氧化数主要为 +3 和 +5。氮的原子半径小又是第二周期元素,在第二电子层上没有空的轨道可利用(供激发 $2s$ 电子之用),所以目前还未发现有 NF_5 和 NCl_5 。氮与氧结合时能形成多种形式的 π 键(见 § 10-5),它的 5 个价电子,无须利用空轨道就可以全部参与价键的形成,所以氮有氧化数为 +5 的含氧化合物。在氧化数为 +5 的化合物中,构成共价键的是 3 个 p 电子和 2 个 s 电子。当它们的氧化数为 +3 时,原子的最外层还剩下一对 s 电子。对砷、锑、铋来讲这对 s 电子的稳定性是随着元素的原子序数的增加而增高,因此,由砷到铋,元素形成 +3 氧化数的趋势依次增强;相反,元素形成 +5 氧化数的趋势则逐渐

表 10-1 氮族元素及其单质的一些性质

	氮(N)	磷(P)	砷(As)	锑(Sb)	铋(Bi)
核电荷数	7	15	33	51	83
电子层结构	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
原子半径(pm)	700	110	121	141	146
离子半径(pm)					
M ³⁻	171	212	222	245	—
M ⁵⁺ (MO ₃ ⁻)	11	34	47	62	74
第一电离势(kJ·mol ⁻¹)	1399.25	1013.25	945.70	829.9	704.45
电负性	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
主要氧化数	-3, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5
熔点, K	63.1	317.2	1090(3.6MPa)	903	544
沸点, K	77.3	553.6	889(升华)	1908	1853

减弱。

由于氮族元素的电负性不很大,当它们和活泼金属作用时,除电负性较大的氮能形成 N^{3-} 以外,其他元素的 M^{3-} 是不存在的,而且 N^{3-} 只存在于固态,遇水立即完全水解,生成 NH_3 。在氮族元素与金属所生成的化合物中,氮族元素的氧化数常表现为 -3 ,而且形成 -3 氧化数的趋势,从氮到铋迅速减小。这种现象也表现在氮族元素和氢所生成的化合物中, NH_3 中氮的氧化数是 -3 ,但在其他元素与氢的化合物中,根据它们电负性的大小,氧化数不能肯定为 -3 。

在本族元素的二元化合物中所成的键主要是共价型。但不是一成不变的,随着原子半径增大,形成离子性的倾向有所增加。例如:

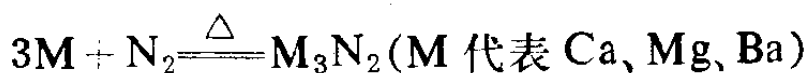
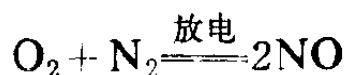
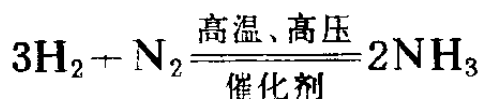


§ 10-2 氮 气

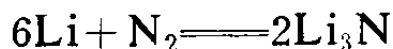
氮气是空气的主要成分,约占 78% (体积)。工业上制取氮气是从液态空气分离而得。通常在 150 大气压下把氮气装入钢瓶,以便运输和使用。

氮气的分子是双原子分子,它的结构见 § 3-3(一)。氮分子离解成原子的离解能很高 ($945\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),比一般双原子分子如 H_2 、 Cl_2 、 O_2 都高。因此,氮分子特别稳定。在常温常压下,氮气的化学性质很不活泼,跟大多数物质不起反应。氮气常用来隔离周围空气,保护那些暴露于空气中易被氧所氧化的物质和挥发性易燃液体。有些化学反应也常需要在氮气的保护下才能顺利进行。

在高温特别是有催化剂存在下,氮气反应能力增强,能跟氢、氧以及一些金属 (Ca 、 Mg 、 Ba) 反应生成相应的氮化物:



在常温下, 锂是唯一可与氮气直接反应生成氮化物的金属:



使空气中氮气转化为氮的化合物过程叫做固氮。固氮的关键在于削弱 N_2 中的化学键, 从而使氮分子活化, 生成氮的化合物。人们根据在常温常压下, 氮气可被一些豆科植物的根瘤菌或固氮微生物, 固定成氮的化合物的事实, 目前国内外正在积极研究生物固氮的机理和化学模拟。这项研究正酝酿着重要的突破, 若能研究成功, 就能使目前在高温高压下合成氨的工业彻底革命, 为多快好省地发展氮肥工业、支援农业作出巨大的贡献。

§ 10-3 氨 和 铵 盐

(一) 氨分子结构

N 的价电子层上有 5 个电子, 这 5 个电子分布为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 2s & 2p & & & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。

研究指出, N 是以 sp^3 杂化轨道和 H 的 $1s$ 轨道成键。在 N 的 4 条杂化轨道上分布着 5 个电子, 其中有一杂化轨道上分布着自旋方向相反的 2 个电子(叫孤电子对), 其余三个杂化轨道各分布着 1

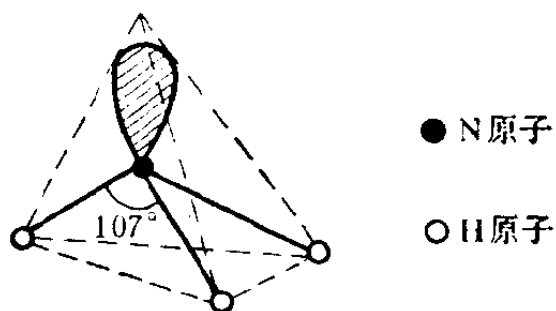


图 10-1 NH_3 分子结构

个未成对的电子。这三个未成对的电子就与 H 的 $1s$ 电子配对成 σ 键, 如图 10-1 所示。实验测定, 氨分子呈三角棱锥体结构, 键角为 107° 。这键角比正常的 sp^3 杂化轨道的键角($109^\circ 28'$)稍小。由

于氨分子结构的不对称性, N—H 键的极性不能相互抵消, 正负电荷中心不能重合, 因此氨分子是极性分子, 偶极矩为 4.3×10^{-30} 库仑·米。

氨分子的键角小于 $109^\circ 28'$, 主要是受 N 上孤电子对的影响, 使 sp^3 杂化后的轨道成分不等同。正常的 sp^3 杂化后的轨道的成分是等同的, 即杂化轨道的成分都含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$, 这样的杂化称为等性 sp^3 杂化。等性 sp^3 杂化轨道夹角为 $109^\circ 28'$ 。在氨分子中, 对 N 来说, 由于孤电子对不参加成键, 为使能量较低, 需要尽可能接近 s 轨道的形状。即要求孤电子对占据的杂化轨道, 含 s 轨道的成分应多一些(大于 $\frac{1}{4}s$)。其余成键的杂化轨道相对来说, 含 s 轨道成分少一些(小于 $\frac{1}{4}s$), 含 p 轨道成分则多一些(大于 $\frac{3}{4}p$), 这样的杂化称为不等性 sp^3 杂化。分析各种等性 $s-p$ 杂化得出: $s-p$ 杂化轨道的夹角, 随 s 成分的减少而减少。这可从下表看出来:

轨道类型	sp 杂化	sp^2 杂化	sp^3 杂化	p^2 或 p^3
轨道含 s 成分	$\frac{1}{2}$ (即 50%)	$\frac{1}{3}$ (即 33.3%)	$\frac{1}{4}$ (即 25%)	0%
轨道夹角	180°	120°	$109^\circ 28'$	90°

既然 N 上那三条成键的杂化轨道含 s 成分要小于 $\frac{1}{4}$, 从上表中变化规律推测, $\angle \text{HNH}$ 键角应小于 $109^\circ 28'$ 。现已知道 $\angle \text{HNH}$ 键角为 107° , 从这数据可以计算出, NH_3 中 N 上那三条成键的杂化轨道含 s 成分为 22.6% ($< 25\%$)。①

① 杂化轨道的夹角(θ)与杂化轨道 s 成分(α)的关系式, 是:

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}。$$

关于影响键角因素的另一种见解,就是价电子对互斥原理。这个原理认为:非过渡元素所形成的简单分子的键角,首先决定于围绕中心原子的价电子对的数目和这些价电子对是孤电子对还是成键电子对。若这些价电子对都是等同的,则由于价电子对互斥作用,使它们彼此分开得尽可能的远。例如,气态 BeCl_2 中围绕中心原子 Be 的价电子对数目为 2, 则其键角应为 180° ; BCl_3 中围绕中心原子 B 的价电子对数为 3, 则其键角应为 120° ; CCl_4 中围绕中心原子 C 的价电子对数为 4, 则其键角应为 $109^\circ 28'$ 。若这些价电子对不等同,它们之间排斥力的大小是:孤电子对—孤电子对 > 孤电子对—成键电子对 > 成键电子对—成键电子对。在 NH_3 和 H_2O 中,中心原子 N 和 O 的价电子对数均为 4,但孤电子对数不同, N 为 1, O 为 2。由于孤电子对对成键电子对的排斥,使 NH_3 的键角缩小到 107° , 水分子的键角缩小到 104.5° 。水分子的键角比氨分子的键角小,是由于在水分子中氧原子有两对孤电子对,它的排斥成键电子对的作用,比一对孤电子对要大。

影响键角的另一种因素是中心原子的电负性。电负性较大的原子,成键电子对比较靠近于它,因而成键电子间的排斥作用较大,键角就增大。例如 O 的电负性大于 S, H_2O 的键角 $\angle\text{HOH}(104.5^\circ)$ 大于 H_2S 的键角 $\angle\text{HSH}(92.5^\circ)$ 。

(二) 氨的性质

氨是具有特殊刺激性味的无色气体。在常压下,冷却到 240K 或在 298K 加压到 9.9atm, 氨可凝结为液体(称为液氨)。液氨气化时吸收大量的热,所以氨可用作致冷剂。氨是极性分子,根据结构相似易溶的规律,氨极易溶于极性溶剂如水或酒精中。在常温下,1 体积水约可溶解 700 体积氨。氨的水溶液叫做氨水。水中溶解的氨越多,其溶液的密度越小。最浓的氨水含 NH_3 35.28%, 密度为 0.88×10^3 千克/米³。这样浓度的氨水,产生氨的蒸气压比较大,容易冲出瓶口,甚至引起容器爆裂,很不安全。因此,通常配成含 NH_3 25—28% 的氨水。

从氨的分子结构来看,氨分子中 N 上有孤电子对,可作配价键的电子给予体,和一些分子或离子起加合反应;氨分子中 N 的氧