

高等学校试用教材

无机化学

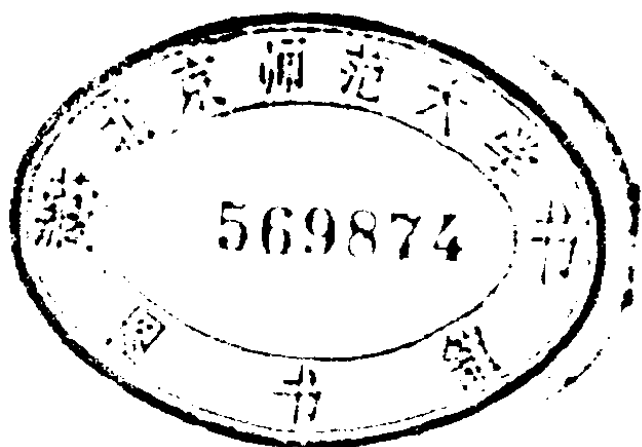
大连工学院无机化学教研室编

人民教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

大连工学院无机化学教研室编



人民教育出版社

无机化学

大连工学院无机化学教研室编

*

· 人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

1978年3月第1版 1978年8月第1次印刷

书号 13012·0149 定价 1.20 元

前 言

本书系根据 1977 年 11 月在杭州召开的“高等学校工科化学教材编写会议”所制定的《无机化学》教材编写大纲编写的。

全书共 16 章,其中基础理论部分 9 章,元素及其化合物部分 7 章。有些加注 * 号的节或小节为参考教材,供选学、自学用。本着加强基础理论教学的要求,书中增加了一些反映化学科学发展的有关基础知识。本书主要适用于高等工业院校化工类各专业,也可供冶金、地质类专业使用。对本书内容各校可根据实际情况选择讲授。

在本书初稿完成之后,由北京工业学院、天津大学、清华大学、北京化工学院、合肥工业大学、浙江大学、浙江化工学院、成都工学院等兄弟院校部分教师共同审定。在审定过程中,提出了许多宝贵意见;定稿时,根据这些意见作了修改。由于我们的水平有限,实践经验不足,加之时间仓促,本书还会有不少缺点甚至错误的地方,希望使用本书的师生多多提出批评和修改意见。

大连工学院无机化学教研室

1973 年 3 月

目 录

第一章 物质的状态和变化1

第一节 物质的聚集状态1

1-1 气体1

1-2 液体6

1-3 固体8

*1-4 等离子体10

第二节 溶液及其性质11

2-1 分散系的基本概念11

2-2 溶液的沸点和凝固点13

第三节 化学变化的基本定律15

3-1 质量守恒15

3-2 能量守恒与转化 热化学17

习 题22

第二章 化学反应速度和化学平衡24

第一节 化学反应速度24

第二节 影响反应速度的因素26

2-1 浓度对反应速度的影响——质量作用定律26

2-2 温度对反应速度的影响29

2-3 催化剂对反应速度的影响29

第三节 反应活化能30

3-1 活化分子 活化能31

3-2 活化分子与反应速度的关系33

第四节 化学平衡35

4-1 可逆反应与化学平衡35

4-2 平衡常数37

4-3 利用平衡常数计算理论转化率42

第五节 化学平衡的移动43

5-1	浓度对化学平衡的影响	43
5-2	总压力对化学平衡的影响	46
5-3	温度对化学平衡的影响	47
5-4	吕·查德里原理	48
5-5	化学反应速度与化学平衡原理的应用举例	49
习 题		50
第三章 电离理论 电离平衡		54
第一节 电解质的电离		54
1-1	弱酸、弱碱的电离平衡 电离常数	54
1-2	有关电离平衡的计算 电离度	56
1-3	多元弱酸的电离平衡	60
1-4	强电解质的电离	63
第二节 同离子效应		66
第三节 水的电离与溶液的 pH 值		69
3-1	水的电离平衡和水的离子积	70
3-2	溶液的 pH 值	71
3-3	pH 值的计算	72
3-4	酸碱指示剂	74
第四节 盐类的水解		76
4-1	盐类的水解反应	76
4-2	水解常数及盐溶液的 pH 值	79
4-3	多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解	83
*4-4	多元酸的酸式盐溶液 pH 值的计算	85
4-5	盐类水解的抑制和利用	87
第五节 缓冲溶液		88
5-1	缓冲溶液	88
5-2	缓冲溶液 pH 值的计算	90
*5-3	缓冲溶液的选择和配制	94
*第六节 酸碱的质子理论		95
6-1	电离理论	95
6-2	酸碱的溶剂理论	97
6-3	酸碱的质子理论	98
习 题		106

第四章 沉淀反应	109
第一节 溶度积	109
1-1 溶度积	109
1-2 溶度积和溶解度的相互换算	111
第二节 沉淀与溶解	113
2-1 溶度积规则	113
2-2 同离子效应与盐效应	114
2-3 pH 值对沉淀反应的影响	119
第三节 两种沉淀间的平衡	122
3-1 分步沉淀	122
3-2 沉淀的转化	124
第四节 沉淀反应的某些应用	125
4-1 控制 pH 值形成难溶的金属氢氧化物	126
*4-2 难溶金属硫化物沉淀的生成与溶解	128
习 题	132
第五章 氧化还原反应 电化学基础	134
第一节 氧化还原反应	134
1-1 氧化还原反应的本质	134
1-2 氧化还原反应方程式的配平	136
第二节 原电池	138
第三节 电极电位	141
3-1 电极电位及其测定	142
3-2 影响电极电位的因素	146
3-3 电极电位的应用	153
第四节 电解	158
4-1 影响电解产物的主要因素	158
4-2 分解电压	161
习 题	165
第六章 原子结构和元素周期律	168
第一节 核外电子的分布	168
1-1 氢原子光谱	168

1-2 多电子原子的电离能	171
1-3 电子分布和近似能级图	177
第二节 核外电子的运动状态	184
2-1 电子云	184
*2-2 量子数	186
第三节 元素周期系	191
3-1 长式周期表	192
3-2 电负性	197
3-3 元素及其化合物性质的递变规律	198
习 题	201
第七章 分子结构	203
第一节 化学键	203
1-1 化学键的类型	203
1-2 共价键的形成	208
1-3 杂化轨道	210
1-4 σ 键和 π 键	215
1-5 配位键	218
1-6 共价数和氧化值	219
*1-7 分子轨道理论	222
第二节 分子间力	227
2-1 分子的偶极矩和极化率	227
2-2 分子间的吸引作用	230
2-3 氢键	233
习 题	235
第八章 晶体结构	237
第一节 晶体的类型	237
第二节 离子晶体	238
2-1 三种典型的离子晶体	238
2-2 晶格能	241
2-3 离子极化	245
*第三节 金属晶体	248
第四节 层状晶体	253

习 题	254
第九章 氢 稀有气体	255
第一节 氢	256
1-1 氢在自然界中的存在和制备	256
1-2 氢的性质及用途	258
1-3 氢化物	260
第二节 稀有气体及其化合物	260
2-1 稀有气体	260
2-2 稀有气体的化合物	261
习 题	264
第十章 主族元素(一)	265
第一节 主族元素概述	265
1-1 主族元素单质的晶体结构与物理性质	265
1-2 主族元素的化学性质	268
1-3 主族元素单质的制备	271
第二节 I、II 类主族元素的化合物	273
2-1 氢化物	274
2-2 氧化物和过氧化物	274
2-3 氢氧化物	277
2-4 盐类	278
2-5 硬水的软化	278
习 题	280
第十一章 主族元素(二)	282
第一节 硼的化合物	282
1-1 硼的氧化物	282
1-2 硼酸	283
1-3 硼酸盐	285
*1-4 硼的氢化物	287
第二节 铝的化合物	288
2-1 铝的氧化物和氢氧化物	288
2-2 铝盐	290
第三节 硅酸及其盐	292

3-1 硅酸	292
*3-2 分子筛	294
第四节 锡和铅的化合物	297
4-1 氧化物和氢氧化物	297
4-2 锡和铅的盐类	298
习 题	300
第十二章 主族元素(三)	301
第一节 氮的化合物	301
1-1 氮的氢化物	301
1-2 氮的氧化物	305
1-3 氮的含氧酸及其盐	309
第二节 磷的化合物	313
*2-1 磷的氢化物	313
2-2 磷的氧化物	314
2-3 磷的含氧酸及其盐	316
第三节 砷、锑、铋的化合物	320
3-1 氧化物	320
3-2 氢氧化物、含氧酸及其盐	321
3-3 砷、锑、铋的盐	323
第四节 硫的氢化物	324
4-1 硫化氢与金属硫化物	324
*4-2 多硫化氢与多硫化物	326
第五节 硫的含氧化合物	327
5-1 二氧化硫、亚硫酸及其盐	327
5-2 三氧化硫、硫酸、焦硫酸及其盐	328
5-3 硫代硫酸、过硫酸及其盐	332
第六节 卤素氢化物	334
6-1 氯化氢和盐酸	334
6-2 氟、溴、碘的氢化物	335
6-3 金属卤化物	338
6-4 非金属卤化物	340
*6-5 卤素互化物	344
第七节 氯的含氧化合物	346

7-1 氯的氧化物	346
7-2 次氯酸及其盐	347
7-3 亚氯酸及其盐	348
7-4 氯酸及其盐	348
7-5 高氯酸及其盐	349
第八节 溴、碘的含氧酸及其盐	350
*8-1 次溴酸、次碘酸及其盐	350
8-2 溴酸、碘酸及其盐	351
8-3 高溴酸和高碘酸	351
第九节 主族元素性质的递变规律	352
9-1 对角线规则	352
9-2 同周期化合物性质的递变	353
9-3 同族元素化合物性质的递变	356
9-4 同一元素不同氧化值的化合物性质的递变	356
9-5 含氧酸盐的热稳定性	357
习 题	358

第十三章 络合物361

第一节 络合物的概念	361
第二节 络合物中的化学键	364
2-1 络合物的价键理论	365
2-2 配位数与络合物的结构	366
第三节 络合物的稳定性	370
3-1 络合物在溶液中的稳定性	370
3-2 稳定常数的应用	373
第四节 螯合物	376
第五节 络合物形成时的特征及其应用	379
5-1 颜色的改变	379
5-2 溶解度的改变	382
5-3 电极电位的改变	383
5-4 酸碱性的改变	384
*第六节 几种特殊的络合物	385
6-1 羰合物	385
6-2 烯烃络合物	388

习 题	390
第十四章 过渡元素(一)	392
第一节 过渡元素总论	392
1-1 化学活泼性	394
1-2 氧化值	395
1-3 水合离子的颜色	398
1-4 络合性	398
*第二节 钛和钒的化合物	399
2-1 钛的重要化合物	399
2-2 钒的重要化合物	401
第三节 铬的化合物	404
3-1 +3 价铬的化合物	404
3-2 +6 价铬的化合物	406
*3-3 含+6 价铬的废水处理	409
第四节 锰的化合物	411
4-1 +4 价锰的化合物	411
4-2 +2 价锰的化合物	412
4-3 +6 价和+7 价锰的化合物	413
第五节 铁、钴和镍的化合物	415
5-1 氧化物和氢氧化物	416
5-2 铁、钴和镍的盐类	418
5-3 铁、钴和镍的络合物	422
习 题	422
第十五章 过渡元素(二)	428
第一节 铜和锌的化合物	428
1-1 氧化物和氢氧化物	428
1-2 +2 价铜和锌的盐类	429
1-3 +2 价和+1 价铜的转化	432
1-4 铜、锌的络合物	433
第二节 银、镉和汞的化合物	435
2-1 氧化物和氢氧化物	435
2-2 银、镉和汞的盐类	436
2-3 银、镉和汞的络合物	440

*2-4 含 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 废水的处理	443
*第三节 晶体场理论	445
3-1 晶体场理论的基本要点	445
3-2 晶体场理论的应用	451
*第四节 软硬酸碱	454
4-1 路易斯酸碱理论	454
4-2 软硬酸碱的分类	456
4-3 软硬酸碱原则及其应用	458
习 题	466
第十六章 镧系、铜系元素	468
第一节 稀土元素概述	468
1-1 镧系元素的性质、电子层结构和氧化值	469
1-2 镧系收缩	472
第二节 稀土元素的化合物及络合物	473
2-1 稀土元素的化合物	473
2-2 稀土元素的络合物	474
第三节 稀土元素的分离	475
3-1 铈组和钇组	475
3-2 离子交换法分离稀土元素的原理	476
第四节 铜系元素概述	478
第五节 放射性 核反应	479
5-1 天然放射性	479
5-2 人工放射性	480
习 题	483
*离子鉴定	484
习题答案	501
附录 1 电离常数	504
附录 2 溶度积常数	505
附录 3 标准电极电位	507
附录 4 络合物的稳定常数	512
附录 5 本书所用单位制的几点说明	514
元素周期表	

第一章 物质的状态和变化

宇宙间到处都是存在于我们意识之外的物质。物质的表现形式千差万别,有象星球那样大的天体,也有象我们肉眼看不到的微生物,还有象空气、水、矿石和各种动物植物等。这些物质都在不断地发生变化:天体在演变,岩石在风化,生物在新陈代谢……。它们都是自然科学研究的对象。化学是研究物质的化学变化的科学。化学变化改变了物质的组成和结构,为此,化学必须研究这些内容,才能深入了解各种物质的性质,从而掌握并运用其发生化学变化的规律。

各种物质总是以一定的状态存在的,它们可以以气态、液态或固态(三种聚集状态)存在。各种状态都有其特征,且在一定条件下可以互相转化。本章讨论各种物质的状态及其变化。除此而外,本章还要讨论溶液的性质及化学变化的两个基本定律,即质量守恒和能量守恒与转化定律。

第一节 物质的聚集状态

1-1 气体

气体的基本特征是它的扩散性和压缩性。将气体引入任何容器中,它的分子立即向各个方向扩散,即使是极少量的气体,也能够均匀地充满一个极大的容器,不管这容器的形状如何。气体具有很小的密度,分子之间的空隙很大(例如,在通常条件下,一升空气的分子本身所占的体积不到半毫升),所以不同的气体可以任何比例混合成均匀的混合物。此外,由于同样的原因,还可以把气体

压缩到较小的容器中去。温度与压力显著地影响着气体的体积，因此在科学研究和生产技术上，研究温度与压力对气体体积的影响显得十分重要。联系体积、压力与温度之间关系的方程式叫做状态方程式。

1. 气体状态方程式

在 17 世纪到 19 世纪初的一段时期内，人们在研究气体的工作中先后发现了低压下气体性质的一些经验规律。

第一个定律是波义耳定律。这个定律说明：在温度不变时，一定量气体的体积与它的压力成反比，即

$$v \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pv = \text{常数 (在恒定温度下)}$$

式中 v 表示气体的体积， p 表示气体的压力。

第二个定律是查理定律，也有人称之为盖·吕萨克定律：在压力不变时，一定量气体的体积与它的热力学温度（即绝对温度）成正比：

$$v \propto T \quad \text{或} \quad \frac{v}{T} = \text{常数 (在恒定压力下)}$$

式中 T 表示气体的热力学温度，即 $T = t + 273.15$ ，其中 t 为摄氏温度。

将这两个定律联系起来，使得

$$\frac{pv}{T} = \text{常数} \quad (1-1)$$

这个常数的值与气体的量有关。如果气体的量为一克，则氮、氧、二氧化碳在同温同压下有其不同的体积，即有其不同的常数值。我们已经知道一摩尔（单位符号为摩，mol）任何气体在同温度与同压力下，都应该有相同的体积，所以对于一摩尔气体讲，不管是什么气体，此常数值应是一样的，也就是说，这个常数与气体种类无关。这个常数叫做摩尔气体常数，用 R 来表示。方程式(1-1)可

以写为

$$pv_m = RT \quad (1-2)$$

其中 v_m 为气体的摩尔体积, 对于 n 摩气体来说, 则

$$pv = nRT \quad (1-3)$$

这就是气体状态方程式。

必须指出, 气体方程式是以波义耳定律和查理定律为依据的, 实际上只是一个近似的方程式。严格说来, 只有在分子本身没有体积和分子之间没有引力的情况下, 气体方程式才是准确的。这样的气体叫做理想气体, 上述气体方程式又称为理想气体方程式。真实气体分子本身有体积, 分子之间有引力, 但是在较高温度(例如不低于 0°C)、较低压力(例如不高于 1 大气压)的情况下, 这两个因素都可以忽略不计, 应用气体方程式计算所得的结果能接近实际情况。

气体常数 R 的数值因所用压力和体积的单位不同而改变。如果以升为体积单位, 大气压为压力单位, 我们知道一摩尔气体在 273.15K 和 1 大气压 (atm) 所占的体积为 22.414 升(1), 代入 (1-2) 式, 则得

$$R = \frac{1 \times 22.414}{273.15} = 0.08206 \quad 1 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若压力用帕斯卡为单位(符号为帕, Pa; 1 大气压 = 1.0133×10^5 帕); 体积以 米^3 为单位($1 \text{米}^3 = 10^3$ 升), 计算可得

$$\begin{aligned} R &= \frac{1.0133 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{273.15 \text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= \frac{1.0133 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{273.15 \text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= 8.315 \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应用气体方程式时, 须注意所用 R 的单位。

现在, 举例说明气体方程式的应用。

例 1-1 当温度为 288.2 K、压力为 2.53×10^5 帕时，问在 200 升的容器中能容纳多少摩尔 CO_2 气体？

解：

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{2.53 \times 10^5 \times 200 \times 10^{-3}}{8.315 \times 288.2} = 21.1 \text{ mol}$$

例 1-2 16 克 O_2 在 278 K 与 0.96 大气压的状态下，作为理想气体，应占体积多少升？

解：

$$v = \frac{nRT}{p} \\ = \frac{\frac{16}{32} \times 0.082 \times 278}{0.96} = 11.87 \text{ l}$$

2. 气体分压定律

在讨论温度和压力对于气体体积的影响时，没有提到气体的化学组成。不同的气体混合在一起，如果不起化学作用，分子之间的引力又可忽略，它们就互不干扰，如同单独存在一样。混合气体中的每种气体都对器壁施加压力，可以设想混合气体的总压力等于各个组分气体所施压力的总和。组分气体所施的压力叫做该气体的分压力。

气体的特性是能够均匀地充满它所占有的全部空间。在任何容器内混合气体的每一种组分气体都能均匀地分布在整个容器中，它所产生的压力和它独占整个容器时所产生的压力相同。例如，有 2 升氧和 8 升氮，各为 1 大气压压力，现在温度不变，把它们混合在一个 10 升的容器中，先装进氧，其体积从 2 升增为 10 升，为原来的 5 倍，根据波义耳定律，由它所产生的压力将是原来的 $\frac{1}{5}$ ，即 $\frac{1}{5}$ 大气压。这时再装入氮，容器中氧的量并未改变，当然氧的压力也不改变，仍保持 $\frac{1}{5}$ 大气压，这压力就是混合气体中氧的分压力。当装入氮后，氮的体积由 8 升增为 10 升，为原来的 1.25