

WU JI HUA XUE

南京大学化学系
甘 兰 若 编

高等学校教学用书

无机化学

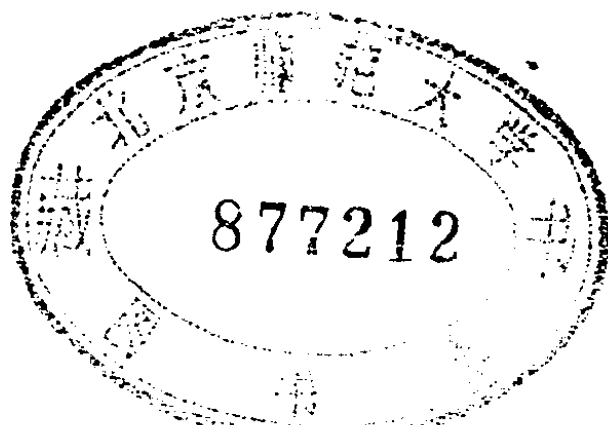
上册

无机化学

上册

南京大学化学系编
甘兰若

541163111



江苏科学技术出版社

1980·南京

无机化学

上册

南京大学化学系 甘兰若 编

*

江苏科学技术出版社出版

江苏省新华书店发行

镇江前进印刷厂印刷

1980年6月第1版 1982年3月第3次印刷

印数：18,501—26,700册

书号 13196·032 定价：1.20元

责任编辑 赵所生

前 言

无机化学的教学目的，是在门捷列夫周期律和近代物质结构概念的基础上，使学生获得有关化学元素及其重要化合物的性质和相互关系的全面认识。无机化学的教学任务是为学生建立必要的理论基础，并训练他们应用周期律、原子分子结构的知识、化学热力学、平衡理论等，去研究元素及其化合物的性质和化学反应的条件。

为了适应我国科学技术的发展形势，本书增设了分子轨道理论、配体场论、软硬酸碱等新内容，并初步介绍化学热力学和化学动力学的一些基本概念，这样既有利于无机化学这门课程的提高，也有利于后行课程的教学。根据无机化学课程的教学要求以及学生的实际水平，对于上述内容，本书仅阐明基本概念的物理意义，而不作数学推导。

无机化学的教学必然包括元素的系统阐述，因此本书下册仍按元素周期系分族讨论，但力求突出重点，避免繁琐冗长。

本书在内容编排上，注意到理论联系实际，培养学生分析问题和解决问题的能力。在文字表达上，则力求深入浅出，通俗易懂。每章开始列出本章目的要求，结尾附有小结，这样可便于学生预习和复习。书末列有参考资料，以满足教师和学生进一步学习的需要。

本书是在戴安邦教授指导下，结合多年的教学经验编写而成的。其初稿曾被江苏、上海、安徽、江西、四川、黑龙

江、广西等省市的一些综合性大学及师范院校化学系作为教材，同时上海电视大学也以此作为课本。在试用过程中，各兄弟院校提出许多宝贵的修改意见。我系傅献彩教授、游效曾、段康宁等同志和内蒙古大学化学系戴寰同志审阅了其中部分章节。本教研组黄孟健、吴琴媛、朱惠珍、徐培珍等同志也参加了本书的部分工作。现借此机会，一并致谢。

限于水平和时间，书中一定还有很多的缺点，甚至错误。因此，欢迎读者随时指正。尤其是希望担任无机化学课程的教师们，多提批评意见。我们竭诚希望获得协助，以便再版时进一步提高质量。

编 者

一九七九年五月

目 录

前言

第一章 绪论

- 1-1 化学研究的对象及方法..... 1
- 1-2 化学在发展国民经济及国防中的作用..... 2
- 1-3 国际单位制 (SI制) 和摩尔单位..... 3

第二章 气体

- 2-1 气体的状态方程式..... 6
- 2-2 道尔顿气体分压定律..... 10
- 2-3 气体分子运动论..... 13
- 2-4 分子运动的速度..... 17
- 2-5 气体定律的偏差和修正..... 19
- 习题..... 21

第三章 原子结构

- 3-1 原子的组成..... 23
- 3-2 氢原子光谱和玻尔理论..... 33
- 3-3 电子云的概念..... 41
- 3-4 四个量子数..... 49
- 3-5 屏蔽效应..... 52
- 3-6 电子层、能级、轨道..... 54
- 3-7 原子核外电子的排布..... 56
- 3-8 原子结构和元素周期系..... 60
- 习题..... 67

第四章 分子结构

- 4-1 电离能和电子亲合能..... 69
- 4-2 离子键..... 75
- 4-3 共价键(一)——价键理论..... 79

| | | |
|------|----------------|-----|
| 4-4 | 杂化轨道理论 | 84 |
| 4-5 | 共价键 二)——分子轨道理论 | 87 |
| 4-6 | 配位键 | 95 |
| 4-7 | 键参数 | 97 |
| 4-8 | 电负性 | 100 |
| 4-9 | 分子的极性 | 105 |
| 4-10 | 离子的极化 | 108 |
| | 习题 | 113 |

第五章 晶体结构

| | | |
|-----|-------------|-----|
| 5-1 | 晶体 | 115 |
| 5-2 | 晶格 | 118 |
| 5-3 | 金属键和金属晶体 | 120 |
| 5-4 | 离子晶体 | 129 |
| 5-5 | 分子间的力和分子型晶体 | 135 |
| 5-6 | 原子型晶体 | 141 |
| 5-7 | 氢键 | 142 |
| 5-8 | 混合键型晶体 | 145 |

第六章 溶液

| | | |
|------|------------|-----|
| 6-1 | 溶液、悬浊液、乳浊液 | 148 |
| 6-2 | 固体在液体中的溶解度 | 151 |
| 6-3 | 溶解时的热效应 | 153 |
| 6-4 | 溶解度和温度的关系 | 154 |
| 6-5 | 重结晶 | 155 |
| 6-6 | 气体的溶解度 | 157 |
| 6-7 | 溶剂萃取 | 158 |
| 6-8 | 溶液的浓度 | 160 |
| 6-9 | 稀溶液的通性 | 167 |
| 6-10 | 溶液的渗透压 | 174 |
| | 习题 | 177 |

第七章 化学热力学基础

| | | |
|-----|------------------|-----|
| 7-1 | 基本概念 | 182 |
| 7-2 | 内能、热力学第一定律 | 184 |
| 7-3 | 热效应、焓 | 186 |
| 7-4 | 几种热效应 | 190 |
| 7-5 | 自发变化 | 197 |
| 7-6 | 熵 | 198 |
| 7-7 | 自由能 | 202 |
| | 习题 | 208 |

第八章 化学动力学

| | | |
|-----|------------------|-----|
| 8-1 | 化学反应速度 | 212 |
| 8-2 | 反应速度和浓度的关系 | 214 |
| 8-3 | 碰撞理论 | 218 |
| 8-4 | 活化能 | 220 |
| 8-5 | 反应速度和温度的关系 | 223 |
| 8-6 | 催化剂 | 227 |
| 8-7 | 均相催化和多相催化 | 229 |
| | 习题 | 232 |

第九章 化学平衡

| | | |
|-----|------------------|-----|
| 9-1 | 可逆反应 | 236 |
| 9-2 | 平衡常数 | 238 |
| 9-3 | 有关平衡常数的计算 | 242 |
| 9-4 | 自由能和化学平衡 | 244 |
| 9-5 | 浓度对化学平衡的影响 | 248 |
| 9-6 | 压力对化学平衡的影响 | 249 |
| 9-7 | 温度对化学平衡的影响 | 251 |
| | 习题 | 253 |

第十章 弱电解质的电离平衡

| | | |
|------|-----------------|-----|
| 10-1 | 强电解质和弱电解质 | 259 |
|------|-----------------|-----|

| | | |
|-------------------|----------------------|-----|
| 10-2 | 弱电解质的电离平衡 | 262 |
| 10-3 | 同离子效应 | 267 |
| 10-4 | 多元弱酸的电离平衡 | 269 |
| 10-5 | 水的离子积常数 | 272 |
| 10-6 | 缓冲溶液 | 275 |
| 10-7 | 水解平衡 | 282 |
| 10-8 | 酸碱的质子理论 | 291 |
| | 习题 | 293 |
| 第十一章 沉淀理论 | | |
| 11-1 | 强电解质在溶液中的行为 | 298 |
| 11-2 | 溶度积 | 301 |
| 11-3 | 盐效应和同离子效应 | 304 |
| 11-4 | 沉淀的溶解 | 307 |
| | 习题 | 308 |
| 第十二章 氧化与还原 | | |
| 12-1 | 氧化还原方程式的配平 | 311 |
| 12-2 | 原电池 | 319 |
| 12-3 | 电极电位 | 321 |
| 12-4 | 电极电位和氧化还原反应的方向 | 328 |
| 12-5 | 氧化还原平衡 | 337 |
| 12-6 | 元素电位图 | 340 |
| 12-7 | 电动势与自由能的关系 | 343 |
| 12-8 | 化学电源 | 345 |
| 12-9 | 电解 | 348 |
| 12-10 | 金属的腐蚀和防腐 | 352 |
| | 习题 | 356 |
| 附录一 | 重要物理常数 | 363 |
| 附录二 | 标准电极电位 | 363 |
| 附录三 | 对数表和反对数表 | 367 |

第一章 绪 论

1-1 化学研究的对象及方法

化学是自然科学的一个部门，在自然科学中占有重要的地位。它是研究物质及其变化的一门科学。具体地讲，化学是研究物质的组成、结构、性质和它们之间的关系，研究一物质变成另一物质的条件、方法以及变化规律性的科学。化学工作者必须掌握这种规律性，从而用来认识和改造客观世界。

化学是一门实验的科学，许许多多的化学现象都是凭借化学实验观察得到的。同时，在实验的基础上，通过分析、综合、归纳，得到定律、学说及理论。而所得到的定律、学说及理论正确与否，还需要用实验来验证。化学中一些定律和学说的发现完全遵循这一原则。

因此，实验在化学中占有重要的地位，学生必须重视实验工作，进行严格的实验操作训练。没有良好的操作训练，就无法得到正确的实验结果，也不可能正确认识客观世界。

由现象的认识提高到化学的理论，就是由感性认识到理性认识的一种飞跃。但是这些理性认识还必须回到化学实践中去，这就是检验理论和发展理论的过程，是整个认识过程的继续，这是另一个更为重要的飞跃。

因此，必须重视化学理论对实践的指导作用。目前化合

物的数目已达到百万种之多，化学现象又是千变万化，如果不以理论来指导，就无法掌握元素及其化合物的结构、特性及典型反应等基本知识。

总之，实践、认识、再实践、再认识，这是研究化学的唯一正确的方法。

1-2 化学在发展国民经济及国防中的作用

化学既然是研究物质及其变化的科学，它就直接指导着物质资料的生产和影响人民的生活水平。周总理说：“科学技术的基本任务，是为了发展生产，同自然界作斗争”。我们知道，从自然界中取得的东西，一部分能被直接利用，而大部分需要经过化学的加工处理，才能将它们转变成有用的物质。例如，我国有优良丰富的煤田，并有广大的油田及天然气资源，通过有机合成的方法，将这些原料转变成极为有用的塑料、合成纤维、合成橡胶、染料、药物、抗菌素等等。除天然原料外，化学还能将大量的工农业的废料加以利用。马克思说：“在化学领域内的每一个胜利，不仅使我们增加了有用物品的数量，并扩大了各种已知物品的用途。……化学的进步又教会我们将生产过程中的废料和消费品用于循环的再生产过程中”。

冶金工业需要大量的黑色金属、有色金属及稀有元素作为原料。一些近代技术，如原子能、半导体、火箭发射、激光等，都要求化学研究的协作。在这些工业中需要高纯度的铀、锆、锕、硅等。

农业现代化对化学肥料和农药提出了更高的要求，需要量也成倍地剧增。同时大量的农副产品也是化工的重要研究

对象。这些都是化学工作者光荣而繁重的任务。

1-3 国际单位制 (SI制) 和摩尔单位

由于长期来各种教科书及文献中使用的单位非常混乱, 因此有必要对目前通用的一些单位 (如长度、质量) 加以统一。从1960年开始, 国际计量会议就物理-化学量和单位的问题提出统一的标度, 这种标度称为国际单位制, 其国际代号为SI。国际单位制中的一些基本单位称为国际制单位 (SI单位, SI unit), 现列于表1-1。

表1-1 国际单位制的基本单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位代号 | |
|--------|---------|---------|-----|
| | | 中文 | 国际 |
| 长度 | 米 | 米 | m |
| 质量 | 千克 (公斤) | 千克 (公斤) | kg |
| 时间 | 秒 | 秒 | s |
| 电流 | 安培 | 安 | A |
| 热力学温度* | 开尔文 | 开 | K |
| 物质的量 | 摩尔 | 摩 | mol |
| 光强度 | 坎德拉 | 坎 | cd |

* 也可以使用摄氏温度, 摄氏温度通常用摄氏度 (代号 $^{\circ}\text{C}$) 表示。

对于物质的量的单位——摩尔 (Mole), 国际计量会议上给予下列的定义:

(1) 摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与0.012千克 C^{12} 的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原

子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

摩尔的中文代号为摩，国际代号为mol。1摩究竟表示多大的数目呢？根据摩尔的定义，1摩的任何质点（原子、分子、离子等等）所含的数目必然等于12克 C^{12} 中的原子数目。由于一个 C^{12} 原子的重量是一定的，所以12克 C^{12} 中所含的原子数目也是一定的。这个数目就是阿佛伽德罗常数，常以符号 N_0 表示。经过许多方法测定，阿佛伽德罗常数等于 6.022×10^{23} 。因此，1摩的任何质点（原子、分子、离子等）所含的数目都是 6.022×10^{23} 个。

1摩的物质有多少重呢？不同的物质，它们的质量不相同，因此1摩不同物质的质量也不相同。对于1摩的原子来说，其质量如果以克来计，在数值上就等于该元素的原子量。例如，1摩的锌原子重65.38克，1摩的钠原子重22.99克。换句话说，65.38克锌是1摩的锌，22.99克钠是1摩的钠（过去习惯上称做克原子数）。

【例】 32.69克锌是多少摩？

解： 1摩锌的质量是65.38克，即65.38克/摩。那么，32.69克重的锌就相当于

$$\frac{32.69}{65.38} = 0.5(\text{摩})$$

【例2】 2摩的钠重多少克？

解： 1摩的钠重22.99克，即22.99克/摩。那么，2摩的钠就相当于

$$2 \times 22.99 = 45.98(\text{克})$$

对于1摩的分子来说，其质量如果以克来计，其数值就等于该物质的分子量。例如，水的分子量是18.02，则18.02克的水就是1摩的水。又如，氯化氢的分子量是36.46，则1摩

的氯化氢就重36.46克（过去习惯上称做克分子数）。

【例3】 36.04克重的水是多少摩？

解： 1摩的水重18.02克，即18.02克/摩。36.04克重的水就相当于

$$\frac{36.04}{18.02} = 2 \text{ (摩)}$$

【例4】 0.5摩的氯化氢重多少克？

解： 1摩的氯化氢重36.46克，即36.46克/摩，则0.5摩的氯化氢就相当于

$$0.5 \times 36.46 = 18.23 \text{ (克)}$$

同样，在标准状况下，1摩的任何气体所占的体积都接近于22.4升。这个体积称做气体的摩尔体积（过去习惯上称做气体的克分子体积）。在同温同压下，摩数相同的气体占有相同的体积。1摩的任何气体体积里都含有 6.022×10^{23} 个分子。

第二章 气 体

(Gases)

本章学习要求

1. 理解气体状态方程式的物理意义及其应用。
2. 理解道尔顿气体分压定律及其应用。
3. 了解气体分子运动论的基本内容。

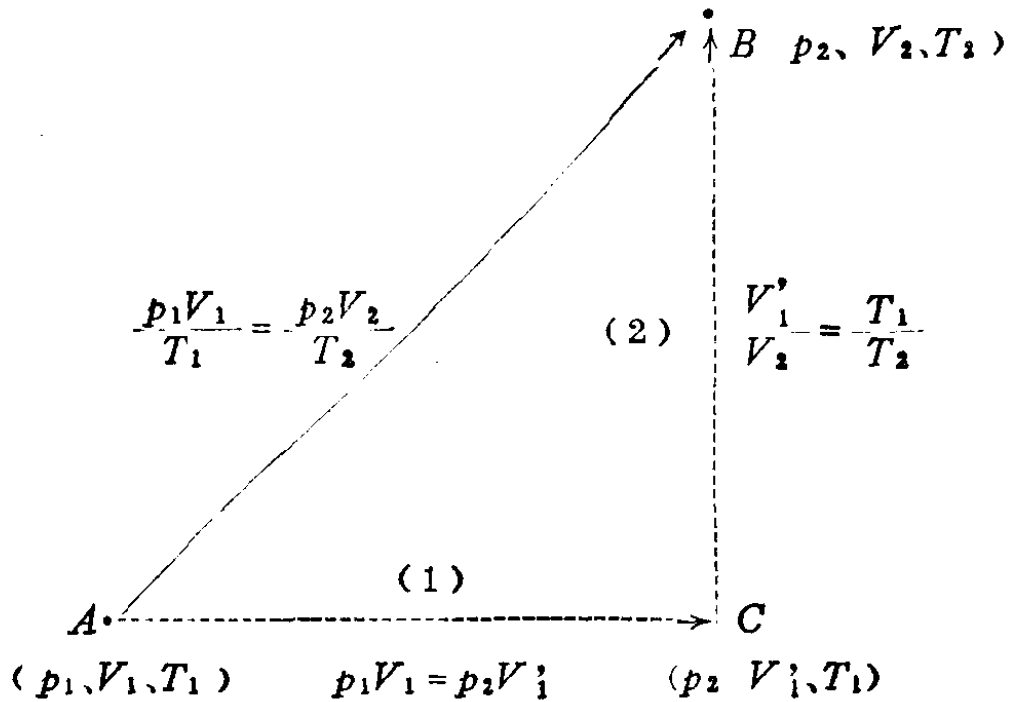
2-1 气体的状态方程式

当一定量的气体被引入一个容器内时，由于气体分子的热运动，它充满着整个容器。它对器壁进行连续撞击，从而产生了气体的压力(Pressure)。气体体积(Volume)的大小跟压力和温度(Temperature)有关，这在中学的物理课程中已作过介绍，这就是波义耳定律(Boyle's law)和查理定律(Charles' law)。

应用波义耳定律时温度必须固定，应用查理定律时压力必须固定。但是在实际测定气体体积的工作中，气体的压力和温度常常同时改变，因此必须找到适用的方程式。

假设有一气体，它的压力、体积和温度是从 $p_1V_1T_1$ 变到 $p_2V_2T_2$ 。这变化的结果可以和下面分成二步变化所产生的总结果相同。因为气体的性质只决定于状态，而和变化的途径无关。这两步变化是(1)保持原来温度 T_1 不变，压力自 p_1 变为 p_2 ，体积自 V_1 变成 V_1' 。(2)压力维持在 p_2 ，温

度自 T_1 变为 T_2 ，体积自 V_1' 变成 V_2 。



按照波义耳定律，第一步变化的结果是

$$p_1 V_1 = p_2 V_1'$$

再按照查理定律，第二步变化的结果是

$$\frac{V_1'}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

即是
$$V_1' = \frac{V_2 \times T_1}{T_2}$$

代入即得
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1)$$

利用公式(1)，可以解决压力和温度两者都发生变化的问题。

【例 1】 在920mm汞柱和120°C时，某一气体的体积为1000毫升，如果在500mm汞柱和-20°C时，这气体的体积是多少？

解： 将公式(1)写成

$$V_2 = V_1 \times \frac{p_1}{p_2} \times \frac{T_2}{T_1}$$

将各个数值代入

$$V_2 = 1000 \times \frac{920}{500} \times \frac{253}{393} = 1180 \text{ (毫升)}$$

这气体的体积是1180毫升。

公式(1)说明 p 、 V 和 T 三者的关系。它并不限于那一个温度和压力，而无论什么压力和温度，其结果的形式都是相同的。则

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_3 V_3}{T_3} = \dots = c \quad (2)$$

这结果是从两个近似公式得来的，因此也只是近似的。其准确的程度随着温度、压力及气体的种类而不同。在高温及低压时结果较好。

常数 c 的数值随着 p 、 V 、 T 的单位及气体的数量而改变，但是和气体的种类无关。在化学中我们习惯用摩尔作为数量的单位。倘若指定气体的量是1摩，则 c 的数值只和 p 、 V 、 T 的单位有关，这时就用 R 来代表这个常数 c 。则

$$\frac{p\tilde{V}}{T} = R$$

或 $p\tilde{V} = RT \quad (3)$

\tilde{V} 代表1摩气体的体积，这个公式(3)只适用于1摩气体。

如果有 n 摩的气体，则

$$\tilde{V} = \frac{V}{n}$$

代入得 $pV = nRT \quad (4)$

公式(4)称为理想气体方程式 (Ideal gas equation)。任何气体在低压下趋近于理想气体，在高压时则任何气体都不是理想气体。

在测定气体体积时必须注意其温度及压力，否则所测定