

高等学校教材

无机化学

(第二版)

上册

大连工学院无机化学教研室编

人民教育出版社

高等学校教材

无机化学

(第二版)

上册

大连工学院无机化学教研室编

TJ1154/16



本书是在1978年第一版《无机化学》的基础上,根据教学实践,并参照1980年修订的高等工业学校《无机化学教学大纲(草案)》(140学时)修订而成,可供高等工业学校化工类专业用作教材,也可供其他有关专业参考使用。

修订本在理论方面适当增加了一些近代化学原理的新内容,在叙述部分以周期系为纲,按原子的电子构型分区讨论各主要元素及化合物,对某些内容作了修改和增补,并加强了化学原理的应用。

修订本分上下两册出版,上册包括第一至八章,下册包括第九至十六章。

本书由大连工学院无机化学教研室编写,袁万钟主编。

修订本由北京工业学院和天津大学初审,高等学校工科化学教材编审委员会普通化学与无机化学编审小组复审,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材
无机化学
(第二版)
上册

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

人民教育出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 插页 2 字数 300,000

1978年3月第1版 1982年6月第2版 1983年2月第1次印刷

印数 00,001-32,000

书号 13012·0768 定价 1.30 元

第二版前言

本书是为高等学校化工类120~140学时无机化学课程编写的教材。本书初版于1978年8月出版。四年来在使用过程中承兄弟院校提出了不少宝贵意见。根据我院的教学实践,并参照1980年5月修订的高等工业学校无机化学教学大纲(草案)(四年制试用,140学时),现将本书修订后再版。

修订时更动较大的有:1.增加了热力学方面的内容;2.补充了一部分结构化学的内容(如价层电子对互斥理论,异核双原子的分子轨道等);3.充实了元素及其化合物的基本知识,并加强了反应原理和结构知识在这部分的应用;4.更动了某些内容的节次(如酸碱的电子理论,晶体场理论,氮族元素等);5.在附录中增补了一些常用的数据。修订本全书分上、下两册出版,上册包括1~8章,下册包括9~16章。书中某些节加有*号,有些段落用小号字排印,都是属于不太基本的内容,供课外阅读参考之用。

修订版初稿完成后,曾由北京工业学院和天津大学初审,高等学校工科化学教材编审委员会普通化学与无机化学编审小组复审,然后根据审稿意见修改定稿。

参加本书初版工作的有辛剑(1,5章)、迟玉兰(2,3,4章)、袁万钟(6,7,8章)、韩凤娟(9,10,11,12章)、马登勇(13,14,15章)、邱蔚华(16章),由袁万钟主编,并由吕其玉、王言英绘制插图。

参加本书修订版工作的有隋亮(1,6,7,8,9章)、迟玉兰(2,3,4,5章)、韩凤娟(10,11,12章)、马登勇(13,14,15章)、邱蔚华(16章),仍由袁万钟主编。全书插图由赵朋山绘制。

在本书的编写与修订过程中,教研室全体同志曾普遍阅读书

稿,多次试用,反复讨论,提出修改意见。有些同志参加验算习题,整理书稿,或核对校样的工作。因此本书实为全教研室集体劳动的成果。

由于我们水平有限,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

1982年5月

上册目录

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.....	7
1-3 固体.....	9
*1-4 等离子体	11
第二节 溶液及其性质	12
2-1 分散系的基本概念	13
2-2 溶液的沸点和凝固点	14
第三节 化学变化的基本定律	16
3-1 质量守恒	16
3-2 能量守恒与转化 热化学	17
习题一	27
第二章 化学反应速度和化学平衡	30
第一节 化学反应速度的概念	30
第二节 影响反应速度的因素	33
2-1 浓度对反应速度的影响——质量作用定律.....	34
2-2 温度对反应速度的影响——*阿仑尼乌斯公式	37
2-3 催化剂对反应速度的影响	40
第三节 反应活化能	41
3-1 活化分子 活化能	41
3-2 活化分子与反应速度的关系	45
第四节 化学平衡	47
4-1 可逆反应与化学平衡	47
4-2 平衡常数	49
4-3 平衡常数的计算	54
第五节 化学平衡的移动	57
5-1 浓度对化学平衡的影响	57
5-2 压力对化学平衡的影响	61

5-3 温度对化学平衡的影响	66
5-4 勒夏特列原理	67
第六节 化学反应进行的方向和程度	68
6-1 最低能量和最大混乱度的概念	68
6-2 焓	70
6-3 自由焓	72
习题二	80
第三章 电离平衡 酸碱理论	86
第一节 水的电离与溶液的 pH 值	86
1-1 水的电离平衡和水的离子积	86
1-2 溶液的 pH 值	88
1-3 酸碱指示剂	89
第二节 电解质的电离	91
2-1 一元弱酸和一元弱碱的电离平衡 电离常数	92
2-2 电离平衡的计算 电离度	93
2-3 多元弱酸的电离平衡	97
2-4 强电解质的电离	102
*2-5 电离平衡的精确计算	106
第三节 同离子效应	109
第四节 盐类的水解	112
4-1 盐类的水解反应	112
4-2 水解常数 盐溶液的 pH 值	115
4-3 多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解	122
*4-4 多元酸的酸式盐溶液 pH 值的计算	124
4-5 盐类水解的抑制和利用	127
第五节 缓冲溶液	128
5-1 缓冲溶液	128
5-2 缓冲溶液 pH 值的计算	130
*5-3 缓冲溶液的选择和配制	134
第六节 酸碱理论	136
6-1 电离理论	136
6-2 酸碱的溶剂理论	137
6-3 酸碱的质子理论	139
6-4 酸碱的电子理论	147

习题三	148
第四章 沉淀反应	152
第一节 溶度积	152
1-1 溶度积	152
1-2 溶度积和溶解度的相互换算	153
第二节 沉淀与溶解	158
2-1 溶度积规则	158
2-2 同离子效应与盐效应	161
2-3 pH 值对沉淀反应的影响	166
第三节 两种沉淀间的平衡	174
3-1 分步沉淀	174
3-2 沉淀的转化	179
习题四	181
第五章 氧化还原反应	184
第一节 氧化还原反应的基本概念	184
1-1 氧化态的概念	184
1-2 氧化还原反应方程式的配平	187
第二节 原电池的电动势 电极电位	192
2-1 原电池	192
2-2 原电池的电动势(E)	195
2-3 标准电极电位(φ^\ominus)	197
2-4 能斯特方程式	200
2-5 φ -pH 图	204
*2-6 自由焓变与原电池电动势间的关系	210
第三节 电极电位的应用	217
3-1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	217
3-2 判断氧化还原反应进行的方向	218
3-3 估计氧化还原反应进行的程度	222
3-4 元素电位图	226
习题五	229
第六章 原子结构和元素周期律	235
第一节 核外电子的分布	235
1-1 氢原子光谱	235

1-2 多电子原子的电离能	238
1-3 电子分布和近似能级图	244
第二节 核外电子的运动状态	251
2-1 电子云	251
2-2 量子数	253
2-3 波函数	255
2-4 屏蔽效应	259
2-5 量子数与电子层最大容量	263
第三节 元素周期系	263
3-1 长式周期表	264
3-2 周期表的分区	266
3-3 元素及其化合物性质的递变规律	268
习题六	274
第七章 分子结构	276
第一节 化学键	276
1-1 化学键的类型	276
1-2 共价键的形成	281
1-3 杂化轨道	285
1-4 σ 键和 π 键	290
1-5 配位键	292
1-6 价层电子对互斥理论	294
1-7 共价数和氧化态	299
1-8 分子轨道理论	304
第二节 分子间力	310
2-1 分子的偶极矩和极化率	310
2-2 分子间的吸引作用	313
2-3 氢键	317
习题七	319
第八章 晶体结构	321
第一节 晶体的类型	321
第二节 离子晶体	322
2-1 三种典型的离子晶体	322
2-2 晶格能	326

2-3 离子极化·····	330
第三节 金属晶体·····	333
第四节 层状晶体·····	338
习题八·····	339
习题答案·····	341
本书所用单位制的几点说明·····	348
附录一 电离常数·····	350
附录二 溶度积常数·····	251
附录三 标准电极电位·····	353
附录四 一些物质的热力学性质·····	358
附录五 某些离子的 $\Delta H_f^\circ(g)$ 、 ΔH_h° 、 $S^\circ(g)$ 、 ΔS_h° ·····	376
附录六 电离能·····	377
附录七 电子亲和能·····	381
附录八 键能和键长·····	385
附录九 元素周期表——性质数据(一)	
附录十 元素周期表——性质数据(二)	
元素周期表(彩色插页)	

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聚集状态存在的,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可压缩性。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有的体积不到半毫升),所以不同的气体可以任意比例相互均匀地混合。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。

1. 气体状态方程式

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。联系气体体积(V)、压力(p)与温度(T)之间关系的方程式叫做气体状态方程式。其数学表达式为：

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

这里 T 为热力学温度(即 $T = t + 273.15$)； n 表示气体的量(摩尔数)； R 为摩尔气体常数(或简称气体常数)。通常我们就是用 p 、 V 、 T 这些物理量来描述气体状态的。例如有一定量的某气体，当它的压力、体积和温度都有一定值时(如为 p_1 、 V_1 、 T_1)，这个体系^①被认为是处于一定的状态(令为状态 A)。当压力、体积和温度中有一个或几个量的数值有了变化，则体系的状态也必然改变(令为状态 B)。状态从 A 变到 B，我们说体系发生了状态变化。

R 的数值随所用压力和体积的单位不同而改变。我们知道 1mol(摩尔)理想气体在 273.15K(开)和 1atm(大气压)下所占的体积为 22.414L^②(升)，代入(1-1)式得

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

若压力用 Pa(帕斯卡)为单位(1atm = 1.0133×10^5 Pa)；体积以 m^3 为单位($1\text{m}^3 = 10^3\text{L}$)，计算可得

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

① 科学研究上，常选取物质世界的一部分，作为研究的对象，称为体系。

② 按《中华人民共和国计量单位名称与符号方案(试行)》，“升”的符号“l”因与数字“1”相似，故也可以用“L”。

$$= 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

应用气体方程式时, 须注意所用 R 的值, 应与气体的压力和体积的单位相适应。

严格讲来, 这种方程式只适用于分子本身没有体积和分子之间没有作用力的气体, 这种气体叫做理想气体, 上述气体方程式叫做理想气体方程式。实际上真实气体分子本身既有一定体积, 气体分子之间也有一定的作用力, 只有像 H_2 、 He 、 O_2 等少数气体, 在常温常压下才接近于理想气体。一般讲来, 只有在压力趋近于零时, 各种气体才具有理想气体的性质。通常在较高温度(例如不低于 0°C)、较低压力(例如不高于几个大气压)的情况下, 应用理想气体方程式计算所得的结果尚接近实际情况。如表 1-1 所列 CO_2 气体在 100 大气压下, 已不能应用理想气体状态方程式。

表 1-1 320K 时 CO_2 的摩尔体积 (V_m)

p/atm	1	10	100
V_m/L (计算)	26.25	2.63	0.26
V_m/L (实测)	26.2	2.52	0.098

现在举例说明气体状态方程式的应用。

例 1-1 当 $T = 288.2\text{K}$, $p = 2.53 \times 10^5 \text{Pa}$, 问在 200 升的容器中能容纳多少摩尔的 CO_2 气体?

$$\begin{aligned} \text{解: } n &= \frac{pV}{RT} = \frac{2.53 \times 10^5 \times 200 \times 10^{-3}}{8.315 \times 288.2} \\ &= 21.1 \text{ mol} \end{aligned}$$

例 1-2 16g 的氧, 在 278K 与 0.96atm 的状态下, 作为理想气体, 应占体积多少升?

解:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{16}{32} \times 0.082 \times 278}{0.96}$$

$$= 12 \text{ L}$$

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2L氧和8L氮，各为1atm压力，现在温度不变，把它们混合在一个10L的容器中。先装进氧，其体积由2L增为10L，为原来的5倍，由它所产生的压力将是原来的 $\frac{1}{5}$ ，即 $\frac{1}{5}$ atm。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，仍保持为 $\frac{1}{5}$ atm，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8L增为10L，为原来的1.25倍，氮在10L容器中的压力应是原来的 $\frac{1}{1.25}$ ，即 $\frac{4}{5}$ atm，这也就是氮在混合气体中的分压力，混合气体的总压力为氧和氮的分压力之和，即 $\frac{1}{5} + \frac{4}{5} = 1\text{atm}$ 。

某组分气体在混合气体中的分压力，等于当它单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力；混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和，这个关系叫做道尔顿(Dalton)分压定律。

如以 n_i 表示第 i 种组分气体的摩尔数, p_i 表示它的分压, 它的气体方程式为

$$p_i V = n_i RT \quad (1-2)$$

其中 V 为混合气体的体积。

如以 n 表示混合气体中各组分总的摩尔数, p 表示混合气体的总压力, 则

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 + \cdots + p_i \\ &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots + \frac{n_i RT}{V} \\ &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad p = n \frac{RT}{V} \quad (1-3)$$

用(1-3)式除(1-2)式, 则

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1-4)$$

其中 $\frac{n_i}{n}$ 为任一种组分气体的摩尔数与混合气体中各组分总摩尔数之比, 称为摩尔分数。上述公式说明, 混合气体中任一组分气体的分压力的大小与其摩尔分数成正比。

道尔顿分压定律仅适用于理想气体混合物, 对低压下的气体混合物也可近似适用。

例 1-3 在某一容器中含有 NH_3 、 O_2 与 N_2 等气体的混合物。取气样分析后, 已知其中 NH_3 为 0.32mol, O_2 为 0.18mol, N_2 为 0.70mol, 计算在 1.0atm 下各组分的分压。

解: $n = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}$

$$= 0.32 + 0.18 + 0.70 = 1.20 \text{ mol}$$

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n_{\text{NH}_3}}{n} = 1.0 \times \frac{0.32}{1.20} = 0.27 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = 1.0 \times \frac{0.18}{1.20} = 0.15 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n_{\text{N}_2}}{n} = 1.0 \times \frac{0.70}{1.20} = 0.58 \text{ atm}$$

也就是说，当 0.32mol 的 NH_3 单独占有容器总体积时具有压力 0.27atm。这就是 NH_3 的分压。同理 O_2 和 N_2 的分压依次为 0.15 和 0.58atm。混合气体的总压力为这些组分气体分压之和：

$$p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 0.27 + 0.15 + 0.58 \\ = 1.00 \text{ atm}$$

例 1-4 在 2.0L 容器中装有氧气 0.20mol，氢气 0.50mol，氩气 0.10mol； T 保持在 300K，通电后氢气与氧气反应进行完全，生成水。求反应前后容器中的总压力，反应前 O_2 、 H_2 和 Ar 的分压力以及反应后剩余各气体的分压。（已知 300K 时水的饱和蒸气压为 0.035atm。）

$$\text{解：反应前， } p_{\text{O}_2} = \frac{0.20 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 2.5 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{0.50 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 6.2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Ar}} = \frac{0.10 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 1.2 \text{ atm}$$

反应前总压：

$$p = 2.5 + 6.2 + 1.2 = 9.9 \text{ atm}$$



$$\text{反应前： } 0.50 \text{ mol} \quad 0.20 \text{ mol} \quad 0$$

$$\text{反应后： } (0.50 - 0.40) = 0.10 \text{ mol} \quad 0 \quad 0.40 \text{ mol}$$

所以剩余气体中有 H_2 0.10 mol, Ar 0.10 mol 和水蒸气。(生成水的体积与容器体积相比可忽略不计。) 300K 时水的饱和蒸气压 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 0.035 atm。

$$p_{\text{H}_2} = 1.23 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Ar}} = 1.23 \text{ atm}$$

反应后的总压力

$$p' = 1.23 + 1.23 + 0.035 = 2.50 \text{ atm}$$

1-2 液体

液体无固定形状, 在一定的条件下具有一定的体积。液体分子间的距离与气体相比小得很多, 而接近于固体。当晶体熔化时, 密度仅改变 10~50%, 而当液体气化时, 密度减小到 $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{1000}$ 。

气体分子没有固定位置; 晶体内分子、离子或原子有规则地排列在空间; 液体分子则是介于完全不规则和有规则的排列之间。

用X射线研究, 发现液体中分子的排列从局部来看还是有规则的: 在一个分子(或原子)的周围, 其他的分子(或原子)有规则地环绕着, 在离开稍远的地方(1000~2000pm; 1pm(皮米) = 10^{-12} m), 这种规则就渐渐破坏而消失。例如在图 1-1 中, 某一分子 x 具有 5 个邻近的分子, 但不太紧密, 较远距离就看不到规则, 甚至还有空缺的地方, 受压的时候分子还可以靠紧, 受热则分子运动加剧, 也有活动的余地。这样的排列表明液体的体积容易受到压力和温度的影响, 同时液体还具有流动性, 这是不同于固体的地

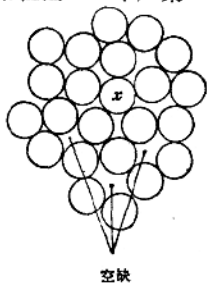


图 1-1 液体模型示意图