

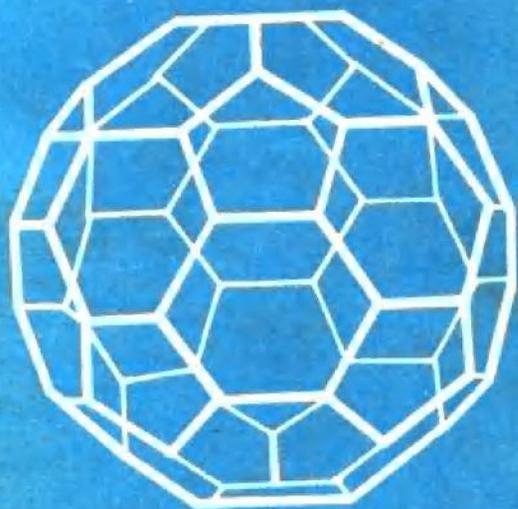
高等学校教材

# 无机化学

上册

(第三版)

武汉大学 吉林大学等校编  
曹锡章 宋天佑 王杏乔 修订



高等教育出版社

高等学校教材

511.657/20  
**无机化学**

上册

(第三版)

武汉大学 吉林大学等校编

曹锡章 宋天佑 王杏乔修订



高等教育出版社

(京) 112号

## 内 容 提 要

本书第三版是在原无机化学编写组编写的《无机化学》第二版基础上修订的，第三版共24章，分上下两册出版。这次修订保持了该书第二版的编排体系与特点，对部分章节的内容进行了调整或改写，新增了生物无机化学简介一章，更换了近50%的习题。书中理论部分充分注意与中学教材的衔接及与后续课程的联系；元素与化合物叙述部分力求发挥理论的指导作用，对基本无机反应和元素与化合物性质内容介绍增加了推理性，以提高学生综合分析和触类旁通的能力。

本书可作为综合性大学化学系普通化学和无机化学课程的教材，亦可供其他各类高等院校化学、应用化学及化工专业在教学中参考。

高等学校教材

## 无 机 化 学

上 册

(第 三 版)

武汉大学、吉林大学等校编

曹锡章 宋天佑 庄杏乔修订

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张 16.625 插页 1 字数430 000

1994 年4月第3版 1994 年4月第1次印刷

印数0001—4 630

ISBN7-04-004581-8/O·1291

定价 8.20元

## 第三版前言

本教材第二版自1983年出版以来，经许多高等院校10年的教学使用，广大读者对教材提出许多宝贵和中肯的修改意见。1988年本教材第二版荣获国家教委高等学校优秀教材一等奖，这是对教材编写者的鼓舞和鞭策。

为了适应无机化学飞速发展和教学改革新形势的需要，要面向未来、面向21世纪，参加第二版修订工作的编者于1989年在北京讨论了这次修订的原则和具体安排。大家一致认为：在保持第二版风格的基础上，理论部分一方面应注意同中学教材和后续课程的衔接，另一方面更要考虑读者的可接受性；元素叙述部分应做到理论与事实的密切结合和相互作用，力求对基本的无机反应和物质的基本性质增加推理性，使读者能逐步提高综合分析和触类旁通的能力。会议还一致建议由吉林大学曹锡章负责第三版的修订工作。

经研究确定：第三版对绪论和热力学初步两章作了较大的改动；为了保持氧族元素的完整性，将原来第五章的 $O_2$ 、 $O_3$ 和第六章的 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 移到氧族一章；补写一章生物无机化学简介，同时在铁、铜、钴、锌、钼各部分增加一些有关生物化学方面的某些知识；在第二十章过渡元素(1)中增加了无机物的颜色专题。此外本书的第三版中全部采用国家标准中的量和单位，各章更新了近50%的习题，并附有部分答案，供读者自检参考，在下册书末增加索引以利于读者检索。

参加第三版修订工作的有曹锡章(第一、四、十一、十四、十八、二十、二十一章)，王杏乔(第五、九、十三、十九、二十二、二十三、二十四章)，宋天佑(第二、三、六、七、八、

十、十二、十五、十六、十七章)，由曹锡章统编定稿。北京大学华彤文、杨骏英、严宣申、陈景祖和刘淑珍等审阅了全文并提出许多宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，错误在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

1992年4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、姚风仪、郭德威，辽宁大学吕云阳和吉林大学曹锡章、刘学铭、俞国楨、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

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....               | 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 .....                | 6  |
| 2-1 古代化学 .....                    | 6  |
| (1) 实用和自然哲学时期 (——公元前后) .....      | 6  |
| (2) 炼金术、炼丹时期 (公元前后—公元1500年) ..... | 7  |
| (3) 医化学时期 (公元1500—1700年) .....    | 8  |
| (4) 燃素学说时期 (公元1700—1774年) .....   | 8  |
| 2-2 近代化学的萌芽 .....                 | 9  |
| 2-3 化学的现状 .....                   | 10 |
| § 1-3 无机化学简介 .....                | 12 |
| 3-1 无机化学的研究对象和发展 .....            | 12 |
| 3-2 无机化学的任务 .....                 | 13 |
| <b>第二章 物质的状态</b> .....            | 16 |
| § 2-1 气体 .....                    | 16 |
| 1-1 理想气体 .....                    | 16 |
| (1) 理想气体的状态方程式 .....              | 17 |
| (2) 气体分压定律 .....                  | 20 |
| (3) 气体扩散定律 .....                  | 21 |
| 1-2 实际气体状态方程式 .....               | 22 |
| 1-3 气体的液化 .....                   | 25 |
| 1-4 气体分子的速率分布和能量分布 .....          | 27 |
| 1-5 气体分子运动论 .....                 | 30 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| § 2-2 液体           | 33 |
| 2-1 液体的蒸发          | 33 |
| (1) 蒸发过程           | 34 |
| (2) 饱和蒸气压          | 34 |
| (3) 蒸发热            | 36 |
| 2-2 液体的沸点          | 37 |
| § 2-3 固体           | 38 |
| 3-1 晶体与非晶体         | 38 |
| 3-2 晶体的外形 七大晶系     | 39 |
| 3-3 晶体的内部结构        | 41 |
| (1) 十四种晶格          | 41 |
| (2) 晶胞             | 42 |
| <b>第三章 原子结构</b>    | 47 |
| § 3-1 核外电子的运动状态    | 47 |
| 1-1 氢原子光谱和玻尔理论     | 47 |
| (1) 氢原子光谱          | 47 |
| (2) 玻尔理论           | 50 |
| 1-2 微观粒子的波粒二象性     | 56 |
| (1) 光的二象性          | 56 |
| (2) 电子的波粒二象性       | 56 |
| (3) 海森堡测不准原理       | 58 |
| 1-3 波函数和原子轨道       | 59 |
| (1) 薛定谔方程——微粒的波动方程 | 59 |
| (2) 波函数和原子轨道       | 63 |
| 1-4 几率密度和电子云       | 64 |
| (1) 电子云的概念         | 64 |
| (2) 几率密度和电子云       | 65 |
| (3) 几率密度分布的几种表示法   | 67 |
| 1-5 波函数的空间图象       | 68 |
| (1) 径向分布           | 68 |
| (2) 角度分布           | 70 |

|            |                 |     |
|------------|-----------------|-----|
| 1-6        | 四个量子数           | 74  |
| (1)        | 主量子数 ( $n$ )    | 74  |
| (2)        | 角量子数 ( $l$ )    | 75  |
| (3)        | 磁量子数 ( $m$ )    | 77  |
| (4)        | 自旋量子数 ( $m_s$ ) | 78  |
| § 3-2      | 核外电子的排布和元素周期系   | 80  |
| 2-1        | 多电子原子的能级        | 80  |
| (1)        | 鲍林的原子轨道近似能级图    | 80  |
| (2)        | 屏蔽效应            | 82  |
| (3)        | 钻穿效应            | 84  |
| (4)        | 科顿原子轨道能级图       | 86  |
| 2-2        | 核外电子排布的原则       | 87  |
| (1)        | 能量最低原理          | 88  |
| (2)        | 保里原理            | 88  |
| (3)        | 洪特规则            | 89  |
| 2-3        | 原子的电子层结构和元素周期系  | 91  |
| (1)        | 原子的电子层结构        | 91  |
| (2)        | 原子的电子层结构与元素的分区  | 101 |
| (3)        | 原子的电子层结构与周期的关系  | 102 |
| (4)        | 原子的电子层结构与族的关系   | 103 |
| § 3-3      | 元素基本性质的周期性      | 104 |
| 3-1        | 原子半径            | 105 |
| (1)        | 原子半径在周期中的变化     | 105 |
| (2)        | 镧系收缩            | 107 |
| (3)        | 原子半径在同族中的变化     | 108 |
| 3-2        | 电离能             | 108 |
| 3-3        | 电子亲和能           | 112 |
| 3-4        | 元素的电负性          | 114 |
| <b>第四章</b> | <b>化学键与分子结构</b> | 120 |
| § 4-1      | 离子键理论           | 121 |
| 1-1        | 离子键的形成          | 121 |

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| 1-2   | 离子键的特点            | 123 |
| (1)   | 离子键的本质是静电作用力      | 123 |
| (2)   | 离子键没有方向性          | 123 |
| (3)   | 离子键没有饱和性          | 124 |
| (4)   | 键的离子性与元素的电负性有关    | 124 |
| 1-3   | 离子的特征             | 125 |
| (1)   | 离子的电荷             | 126 |
| (2)   | 离子的电子层构型          | 126 |
| (3)   | 离子半径              | 127 |
| 1-4   | 离子晶体              | 132 |
| (1)   | 离子晶体的特性           | 132 |
| (2)   | 离子晶体的类型           | 134 |
| (3)   | 离子半径比与配位数和晶体构型的关系 | 136 |
| 1-5   | 晶格能               | 138 |
| § 4-2 | 共价键理论             | 141 |
| 2-1   | 价键理论              | 142 |
| (1)   | 共价键的本质            | 142 |
| (2)   | 成键的原理             | 145 |
| (3)   | 共价键的特点            | 146 |
| 2-2   | 杂化轨道理论            | 151 |
| (1)   | 杂化与杂化轨道的概念        | 152 |
| (2)   | 杂化轨道的类型           | 152 |
| (3)   | 等性杂化与不等性杂化        | 156 |
| (4)   | 杂化轨道理论的基本要点       | 157 |
| 2-3   | 价层电子对互斥理论         | 159 |
| (1)   | 价层电子对互斥理论的基本要点    | 159 |
| (2)   | 判断共价分子结构的一般规则     | 161 |
| (3)   | 判断共价分子结构的实例       | 164 |
| 2-4   | 分子轨道理论            | 166 |
| (1)   | 分子轨道理论的基本要点       | 166 |
| (2)   | 原子轨道线性组合的类型       | 167 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| (3) 原子轨道线性组合的原则 .....      | 171 |
| (4) 同核双原子分子的分子轨道能级图 .....  | 173 |
| (5) 异核双原子分子的分子轨道能级图 .....  | 178 |
| 2-5 键参数与分子的性质 .....        | 180 |
| (1) 键级 .....               | 180 |
| (2) 键能 .....               | 181 |
| (3) 键长 .....               | 183 |
| (4) 键角 .....               | 183 |
| (5) 键的极性 .....             | 184 |
| 2-6 分子晶体和原子晶体 .....        | 186 |
| (1) 分子晶体 .....             | 186 |
| (2) 原子晶体 .....             | 187 |
| § 4-3 金属键理论 .....          | 188 |
| 3-1 金属键的改性共价理论 .....       | 188 |
| 3-2 金属键的能带理论 .....         | 189 |
| 3-3 金属晶体 .....             | 194 |
| § 4-4 分子间作用力 .....         | 195 |
| 4-1 极性分子与非极性分子 .....       | 195 |
| 4-2 分子间作用力 (范德华力) .....    | 199 |
| 4-3 离子的极化 .....            | 201 |
| (1) 离子的极化作用 .....          | 203 |
| (2) 离子的变形性 .....           | 203 |
| (3) 相互极化作用 (或附加极化作用) ..... | 204 |
| (4) 离子极化学说在晶体化学中的应用 .....  | 205 |
| 4-4 氢键 .....               | 206 |
| (1) 氢键的形成 .....            | 206 |
| (2) 氢键的特点 .....            | 208 |
| (3) 氢键对化合物性质的影响 .....      | 209 |
| <b>第五章 氢和稀有气体</b> .....    | 213 |
| § 5-1 氢 .....              | 213 |
| 1-1 氢在自然界中的分布 .....        | 213 |

|            |                        |            |
|------------|------------------------|------------|
| 1-2        | 氢的成键特征                 | 214        |
| (1)        | 形成离子键                  | 214        |
| (2)        | 形成共价键                  | 214        |
| (3)        | 独特的键型                  | 214        |
| 1-3        | 氢的性质和用途                | 215        |
| (1)        | 单质氢                    | 215        |
| (2)        | 原子氢                    | 216        |
| 1-4        | 氢的制备                   | 217        |
| 1-5        | 氢化物                    | 218        |
| (1)        | 离子型氢化物                 | 218        |
| (2)        | 金属型氢化物                 | 220        |
| (3)        | 分子型氢化物                 | 221        |
| 1-6        | 氢能源                    | 222        |
| § 5-2      | 稀有气体                   | 223        |
| 2-1        | 历史的回顾                  | 223        |
| 2-2        | 通性和用途                  | 224        |
| 2-3        | 稀有气体在自然界的分布和从空气中分离稀有气体 | 226        |
| 2-4        | 化合物                    | 227        |
| (1)        | 氙的氟化物的合成和性质            | 228        |
| (2)        | 含氧化合物                  | 230        |
| (3)        | 其它稀有气体化合物              | 231        |
| 2-5        | 稀有气体化合物的结构             | 231        |
| (1)        | 杂化轨道法                  | 232        |
| (2)        | 价层电子对互斥理论              | 233        |
| (3)        | MO法处理氙化合物的分子结构         | 234        |
| <b>第六章</b> | <b>化学热力学初步</b>         | <b>236</b> |
| √ § 6-1    | 热力学第一定律                | 236        |
| 1-1        | 基本概念                   | 236        |
| (1)        | 体系和环境                  | 236        |
| (2)        | 状态和状态函数                | 237        |
| (3)        | 过程和途径                  | 238        |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| (4) 体积功和 $P-V$ 图 .....      | 239 |
| (5) 热力学能 .....              | 241 |
| 1-2 热力学第一定律 .....           | 242 |
| (1) 热力学第一定律的内容 .....        | 242 |
| (2) 功和热 .....               | 243 |
| 1-3 可逆途径 .....              | 246 |
| § 6-2 热化学 .....             | 248 |
| 2-1 化学反应的热效应 .....          | 248 |
| (1) 恒容反应热 .....             | 249 |
| (2) 恒压反应热 .....             | 249 |
| (3) $Q_p$ 和 $Q_v$ 的关系 ..... | 251 |
| 2-2 盖斯定律 .....              | 254 |
| (1) 热化学方程式 .....            | 254 |
| (2) 盖斯定律 .....              | 255 |
| 2-3 生成热 .....               | 256 |
| (1) 生成热的定义 .....            | 257 |
| (2) 标准生成热的应用 .....          | 259 |
| 2-4 燃烧热 .....               | 260 |
| 2-5 从键能估算反应热 .....          | 261 |
| § 6-3 化学反应的方向 .....         | 262 |
| 3-1 反应方向概念 .....            | 262 |
| (1) 标准状态下的化学反应 .....        | 262 |
| (2) 化学反应进行的方式 .....         | 264 |
| 3-2 反应焓变对反应方向的影响 .....      | 264 |
| 3-3 状态函数 熵 .....            | 266 |
| (1) 混乱度和微观状态数 .....         | 266 |
| (2) 状态函数 熵 .....            | 266 |
| (3) 热力学第三定律和标准熵 .....       | 268 |
| (4) 对过程熵变情况的估计 .....        | 270 |
| 3-4 状态函数 吉布斯自由能 .....       | 270 |
| (1) 吉布斯自由能判据 .....          | 270 |

|  |            |
|--|------------|
| (2) 标准生成吉布斯自由能 .....   | 272        |
| <b>第七章 化学反应的速率</b> .....   | <b>279</b> |
| § 7-1 化学反应速率的定义及其表示方法 .....  | 279        |
| § 7-2 反应速率理论简介 .....   | 282        |
| 2-1 碰撞理论 .....   | 282        |
| 2-2 过渡状态理论 .....   | 285        |
| (1) 活化配合物 .....  | 285        |
| (2) 反应历程-势能图 .....   | 286        |
| § 7-3 影响化学反应速率的因素 .....  | 287        |
| 3-1 浓度对化学反应速率的影响 .....   | 287        |
| (1) 反应物浓度与反应速率的关系 .....  | 287        |
| (2) 反应的分子数和反应级数 .....  | 291        |
| (3) 速率常数 $k$ .....   | 294        |
| 3-2 温度对化学反应速率的影响 .....   | 295        |
| 3-3 催化剂对化学反应速率的影响 .....  | 299        |
| (1) 均相催化 .....   | 300        |
| (2) 多相催化 .....   | 301        |
| (3) 催化剂的选择性 .....  | 303        |
| <b>第八章 化学平衡</b> .....  | <b>307</b> |
| § 8-1 化学反应的可逆性和化学平衡 .....  | 307        |
| § 8-2 平衡常数 .....   | 308        |
| 2-1 经验平衡常数 .....   | 308        |
| 2-2 平衡常数与化学反应的程度 .....   | 311        |
| 2-3 标准平衡常数 .....   | 312        |
| 2-4 标准平衡常数与化学反应的方向 .....   | 313        |
| § 8-3 标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系 .....                    | 315        |
| 3-1 化学反应等温式 .....  | 315        |
| 3-2 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m$ 的关系 ..... | 318        |
| § 8-4 化学平衡的移动 .....  | 318        |
| 4-1 浓度对平衡的影响 .....   | 319        |
| 4-2 压强对平衡的影响 .....   | 319        |

|            |                        |            |
|------------|------------------------|------------|
| 4-3        | 温度对平衡的影响               | 321        |
| 4-4        | 选择合理生产条件的一般原则          | 322        |
| <b>第九章</b> | <b>溶液</b>              | <b>323</b> |
| § 9-1      | 溶液                     | 323        |
| 1-1        | 溶液浓度的表示方法              | 329        |
| (1)        | 质量摩尔浓度                 | 329        |
| (2)        | 物质的量浓度                 | 329        |
| (3)        | 质量分数                   | 330        |
| (4)        | 摩尔分数                   | 331        |
| (5)        | 体积分数                   | 331        |
| 1-2        | 溶解度原理                  | 331        |
| (1)        | 温度对溶解度的影响              | 333        |
| (2)        | 压强的影响——亨利 (Henry) 定律   | 334        |
| 1-3        | 分配定律                   | 335        |
| § 9-2      | 非电解质稀溶液的依数性            | 337        |
| 2-1        | 蒸气压下降——拉乌尔 (Raoult) 定律 | 337        |
| 2-2        | 沸点升高                   | 339        |
| 2-3        | 凝固点下降                  | 339        |
| 2-4        | 渗透压                    | 341        |
| 2-5        | 依数性的应用                 | 342        |
| § 9-3      | 溶胶                     | 345        |
| 3-1        | 分散体系                   | 345        |
| 3-2        | 溶胶                     | 345        |
| (1)        | 溶胶的制备和净化               | 345        |
| (2)        | 溶胶的光学性质                | 347        |
| (3)        | 溶胶的电泳和粒子结构             | 348        |
| 3-3        | 溶胶的聚沉和稳定性              | 351        |
| (1)        | 电解质的聚沉作用               | 352        |
| (2)        | 电解质混合物的聚沉作用            | 352        |
| (3)        | 相互聚沉现象                 | 353        |
| (4)        | 溶胶的稳定性                 | 353        |

|            |              |            |
|------------|--------------|------------|
| 3-4        | 高分子溶液        | 354        |
| <b>第十章</b> | <b>电解质溶液</b> | <b>359</b> |
| § 10-1     | 强电解质溶液理论     | 360        |
| 1-1        | 离子氛和离子强度     | 361        |
| 1-2        | 活度和活度系数      | 362        |
| § 10-2     | 弱酸、弱碱的电离平衡   | 363        |
| 2-1        | 一元弱酸、弱碱的电离平衡 | 363        |
| (1)        | 电离常数和电离度     | 363        |
| (2)        | 同离子效应和盐效应    | 367        |
| 2-2        | 水的离子积和溶液的pH值 | 369        |
| (1)        | 水的离子积常数      | 369        |
| (2)        | 溶液的pH值       | 370        |
| (3)        | 酸碱指示剂        | 371        |
| 2-3        | 多元弱酸的电离平衡    | 372        |
| 2-4        | 缓冲溶液         | 376        |
| § 10-3     | 盐的水解         | 379        |
| 3-1        | 各种盐的水解       | 379        |
| (1)        | 弱酸强碱盐        | 379        |
| (2)        | 强酸弱碱盐        | 381        |
| (3)        | 弱酸弱碱盐        | 382        |
| (4)        | 弱酸的酸式盐       | 384        |
| 3-2        | 影响水解的因素      | 385        |
| (1)        | 平衡常数的影响      | 385        |
| (2)        | 外界条件的影响      | 386        |
| § 10-4     | 酸碱理论的发展      | 387        |
| 4-1        | 酸碱质子理论       | 387        |
| (1)        | 酸碱定义         | 387        |
| (2)        | 酸碱的强度        | 388        |
| (3)        | 酸碱反应         | 389        |
| 4-2        | 酸碱电子理论       | 392        |
| (1)        | 酸碱定义         | 392        |