

华东师范大学出版社

WUJIHUA XUE

WUJIHUA XUE

WUJIHUA XUE

WUJIHUA XUE

华东师范大学无机化学教研室
南京师范大学无机化学教研室

编著

WUJIHUA XUE
WUJIHUA XUE

无机化学

无机化学

华东师范大学无机化学教研室 编著
南京师范大学无机化学教研室

华东师范大学出版社

(沪)新登字第201号

无 机 化 学

华东师范大学无机化学教研室
南京师范大学无机化学教研室 编著

华东师范大学出版社出版
(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 上海译文印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 34 插页: 1 字数: 850千字

1992年12月第一版

1992年12月第一次印刷

印数: 001—4,000 本

ISBN7-5617-0791-6/O·032 定价: 17.60 元

前 言

无机化学是为化学专业开设的一门基础课程。全书分上、下两篇,上篇分物质状态,化学热力学和化学平衡,化学反应速率,物质结构,主族和第一系列过渡元素等五大部分。下篇内容包括第二、三系列过渡元素,稀土及锕系元素和生物无机化学简介。鉴于无机化学学科的发展趋势和教学改革的逐步深化,无机化学分段设课的实践已在多数高等院校进行。本书上、下篇的划分正是对上述设想的一种尝试。上篇内容系无机化学的基础,下篇着重介绍无机化学学科近代进展的概貌。

本书编写的基本原则是,重要的化学原理分别单独成章,其余的理论概念尽量结合叙述化学穿插介绍。所有事实材料(包括由简单化合物到复杂的配位化合物)的选择,力求揭示无机物的特征性质及其有关基本规律。书中全部计量单位采用 SI 国际单位制。

本书是华东师范大学和南京师范大学无机化学教师多年教学实践的总结。初稿自 1986 年起在两校使用,后在实践的基础上经多次修改。全书力求加强基础,精简内容,适当更新,便于教学。各章教材中都附有思考题(有的穿插在课文中),学习指导和习题,便于自学和复习。

本书上篇第一、二、四、五、六章由王昭明编写,绪论、第三、十三、十四章由林纪筠编写,第七、八章由冯茹尔编写,第九、十二章由徐菊兰编写,第十、十一章由刘淑薇编写,下篇第十五、十七章由张太森、王昭明编写,第十六章由孟静霞、王昭明编写,第十八章由顾礼丽、王昭明编写,第十九章由杨维达编写。上篇由林纪筠统稿,下篇由王昭明统稿。

限于编者的水平,本书的失误和不当之处恐难避免,请读者批评指正。

编 者

目 录

上 篇

绪论	1
第一节 化学研究的对象与内容	1
第二节 无机化学的发展状况	2
第三节 学习无机化学的方法	3
第一章 气体、水和溶液	4
第一节 基础知识	4
1.1 原子、分子	4
1.2 元素、核素和同位素	4
1.3 摩尔和摩尔质量	4
1.4 原子量和分子量	5
第二节 气体	6
2.1 理想气体状态方程式	6
2.2 道尔顿分压定律	7
第三节 水的相图	10
3.1 相的概念	10
3.2 水的相图	10
第四节 溶液	13
4.1 溶液的浓度	13
4.2 非电解质稀溶液的通性	14
学习指导	17
习题	18
第二章 化学反应的热效应、方向和限度	20
第一节 化学反应的热效应	20
1.1 内能	20
1.2 热力学第一定律	21
1.3 化学反应的热效应——焓变(ΔH)	22
1.4 热效应的计算方法	24
第二节 化学反应的方向	29
2.1 焓变与自发性	29
2.2 熵与熵变	30
2.3 自由能变与自发性	31

第三节 化学反应的限度——化学平衡	35
3.1 化学平衡常数	35
3.2 书写平衡关系式的注意事项	36
3.3 平衡常数与自由能变的关系	37
3.4 平衡常数的应用	38
3.5 化学平衡的移动	40
学习指导	41
习题	41
第三章 电解质溶液	44
第一节 强电解质溶液理论	44
1.1 强电解质在溶液中的状况	44
1.2 活度和活度系数	44
第二节 弱电解质的电离平衡	45
2.1 水的电离和溶液的酸碱性	45
2.2 一元弱酸、弱碱的电离	47
2.3 多元弱酸的电离平衡	49
2.4 同离子效应和缓冲溶液	51
第三节 盐类水解	54
3.1 一元弱酸或弱碱盐的水解	54
3.2 多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解	56
3.3 影响水解程度的因素	57
第四节 酸碱理论的发展	58
4.1 经典酸碱理论的局限性	58
4.2 酸碱质子理论	58
4.3 酸碱电子理论	59
第五节 沉淀与溶解平衡	60
5.1 溶度积规则	60
5.2 沉淀的生成	62
5.3 沉淀的溶解	64
5.4 分步沉淀	66
5.5 沉淀的转化	67
学习指导	68
习题	68
第四章 化学反应速率	70
第一节 化学反应速率的表示方法	70
1.1 平均速率	70
1.2 瞬时速率	71
第二节 两种反应速率理论	72
2.1 反应速率的碰撞理论	72

2.2 反应速率的过渡态理论	72
第三节 浓度对反应速率的影响——速率定律	73
3.1 基元反应	73
3.2 反应速率方程	74
3.3 反应级数	75
3.4 反应物浓度与时间的关系	76
第四节 温度对反应速率的影响——速率指数定律	77
第五节 催化剂	79
第六节 反应机理简介	82
学习指导	83
习题	84
第五章 原子和小分子的结构	86
第一节 核外电子运动状态	86
1.1 氢原子光谱和玻尔理论	86
1.2 电子的波粒二象性	89
1.3 不确定原理	91
1.4 波动方程和量子数	91
1.5 原子轨道 ψ 和概率密度 $ \psi ^2$ 的图形	94
第二节 核外电子排布与周期表	98
2.1 原子轨道的近似能级图	98
2.2 屏蔽效应和钻穿效应	99
2.3 科顿的原子轨道能级图	101
2.4 核外电子的排布规则	103
2.5 原子的电子层结构和元素周期系	103
第三节 元素基本性质的周期性	108
3.1 原子半径	108
3.2 电离势	109
3.3 电子亲合势	110
3.4 元素的电负性	112
第四节 小分子的结构	114
4.1 价键理论	114
4.2 杂化轨道理论	117
4.3 分子轨道理论	122
第五节 分子间的作用力和氢键	129
5.1 共价键的极性和分子极性	129
5.2 分子间作用力	130
5.3 氢键	131
学习指导	132
习题	133

第六章 氢、碱金属和碱土金属	136
第一节 氢	136
1.1 氢的同位素	136
1.2 正氢和仲氢	136
1.3 氢的性质和用途	136
第二节 碱金属和碱土金属的单质	137
2.1 金属晶体	138
2.2 金属键理论	140
2.3 碱金属和碱土金属单质的性质	141
2.4 一般的制备方法	143
第三节 离子键和离子晶体	144
3.1 离子键	144
3.2 离子晶体	144
3.3 晶格能	146
3.4 键型变异现象	150
第四节 碱金属和碱土金属的化合物	152
4.1 氢化物	152
4.2 氧化物	152
4.3 氢氧化物	154
4.4 盐类	155
学习指导	156
习题	156
第七章 稀有气体	158
第一节 稀有气体的发现	158
第二节 稀有气体的性质和用途	158
2.1 稀有气体的性质	158
2.2 液氦	159
2.3 稀有气体的分离和用途	159
第三节 稀有气体的化合物	160
3.1 氙的氟化物	161
3.2 氙的含氧化合物	162
第四节 价层电子对互斥理论简介	163
4.1 基本要点	163
4.2 用价层电子对互斥理论判断分子结构的一般规则	165
第五节 氙的化合物结构	167
5.1 一些氙化合物结构	167
5.2 分子轨道法处理氙化合物分子结构	167
学习指导	169
习题	169

第八章 卤素与电极电势	171
第一节 卤素的性质	171
1.1 卤素的基本性质	171
1.2 卤素单质的性质	172
1.3 氟的特性	173
1.4 氧化还原反应	174
第二节 电极电势	175
2.1 原电池和电极电势	176
2.2 标准电极电势	178
2.3 影响电极电势的因素	183
第三节 卤素单质的制备和用途	189
3.1 氟	189
3.2 氯	190
3.3 溴和碘	191
3.4 元素电势图	192
第四节 卤化氢、卤化物、卤素互化物、多卤化物、类卤化物	196
4.1 卤化氢和氢卤酸	196
4.2 卤化物	198
4.3 卤素互化物	199
4.4 多卤化物	199
4.5 类卤化物	200
第五节 卤素的含氧化合物	202
5.1 卤素的氧化物	202
5.2 卤素含氧酸及其盐	203
学习指导	207
习题	207
第九章 氧族元素	211
第一节 基本性质	211
第二节 单质	212
2.1 氧和臭氧	212
2.2 硫	213
2.3 硒和碲	215
第三节 自由能—氧化态图	215
第四节 氧族元素的二元化合物	218
4.1 氢化物	218
4.2 硫化物和多硫化物	221
第五节 含氧化合物	222
5.1 氧化物分类	222
5.2 硫的氧化物、含氧酸及其盐	222

5.3 硒、碲的氧化物和含氧酸	229
第六节 含氧酸的氧化还原性和酸的强度规律	229
6.1 含氧酸的氧化还原性	229
6.2 无机含氧酸强度变化规律	231
学习指导	231
习题	232
第十章 氮族元素	234
第一节 基本性质	234
第二节 单质	237
2.1 氮	237
2.2 磷	237
2.3 砷、锑、铋	239
第三节 氢化物	240
3.1 氮的氢化物	240
3.2 磷、砷、锑的氢化物	243
第四节 氮的含氧化合物	244
4.1 氧化物	244
4.2 含氧酸及其盐	244
第五节 磷和砷分族的含氧化合物	247
5.1 磷的含氧化合物	247
5.2 砷、锑、铋的含氧化合物	252
第六节 硫化物和卤化物	253
6.1 硫化物	253
6.2 卤化物	254
学习指导	255
习题	255
第十一章 碳族元素	259
第一节 基本性质	259
第二节 单质	259
2.1 碳的同素异性体	261
2.2 硅、锗、锡、铅	262
第三节 碳的化合物	265
3.1 含氧化合物	265
3.2 无机含氧酸盐热分解规律	268
3.3 碳化物	269
3.4 碳的氧化作用的热力学	270
第四节 硅的化合物	272
4.1 硅的氢化物(硅烷)	272
4.2 卤化物	272

4.3 含氧化合物	273
第五节 锡和铅的化合物	276
5.1 氧化物和氢氧化物	276
5.2 卤化物	278
5.3 硫化物	279
5.4 Pb(II)的含氧酸盐	279
5.5 铅蓄电池原理	279
学习指导	280
习题	280
第十二章 硼族元素	283
第一节 基本性质	283
第二节 硼	284
2.1 单质硼	284
2.2 硼的化合物	285
第三节 铝	291
3.1 铝及其化合物	291
3.2 周期表中对角线规则	293
第四节 镓分族	293
学习指导	294
习题	294
第十三章 铜、锌分族和配位化合物	296
第一节 铜、锌分族的通性和单质	296
1.1 铜、锌分族的通性	296
1.2 铜、锌分族的单质	297
第二节 配位化合物的基本概念	301
2.1 配位化合物的定义	302
2.2 配合物的组成	302
2.3 配合物的命名	304
2.4 配合物的价键理论和空间构型	305
2.5 配合物的稳定性	307
第三节 铜分族的化合物	311
3.1 铜分族的简单化合物	311
3.2 铜分族的配合物	315
3.3 铜(I)和铜(II)的相互转化	316
3.4 配合平衡和沉淀平衡的关系	316
3.5 配合平衡与氧化还原平衡的关系	318
第四节 锌分族的化合物	319
4.1 锌分族的简单化合物	319
4.2 锌分族的配合物	319

4.3 汞(I)和汞(II)的相互转化	321
4.4 镉和汞对环境的污染和处理	322
学习指导	323
习题	323
第十四章 过渡元素	326
第一节 过渡元素通性	326
1.1 过渡元素的原子结构特征	326
1.2 过渡元素的金属性	328
1.3 过渡元素的氧化态和离子半径	329
1.4 过渡元素形成化合物时的价键特征	329
1.5 过渡元素的氧化物及氢氧化物的性质	330
1.6 过渡元素具有很强的形成配合物倾向	331
1.7 间充化合物	331
第二节 钛及其化合物	332
2.1 钛的特性	332
2.2 钛的重要化合物	332
2.3 钛在自然界中的存在及制备	334
第三节 钒及其化合物	334
3.1 钒的性质及用途	334
3.2 钒的化合物	335
第四节 过渡元素的配位化学	336
4.1 配位化合物的异构现象	336
4.2 晶体场理论	337
4.3 过渡元素配合物的应用	341
第五节 铬分族	343
5.1 铬分族通性	343
5.2 铬及其重要化合物	344
5.3 钼、钨	347
第六节 锰及其化合物	347
6.1 锰的性质	348
6.2 锰(II)盐	348
6.3 锰(IV)的化合物—— MnO_2	348
6.4 锰(VII)的化合物——高锰酸盐	349
第七节 铁、钴、镍	350
7.1 氧化物和氢氧化物	350
7.2 盐类	351
7.3 铁、钴、镍的配合物	352
学习指导	353
习题	354

下 篇

第十五章 主族元素化学	357
第一节 引论	357
1.1 单质和化合物的物理性质	357
1.2 单质和化合物的化学性质	359
第二节 s 区元素	362
2.1 离子晶体与晶格能	362
2.2 s 区元素简单化合物的热稳定性	370
2.3 s 区金属盐类在水中的溶解性	375
第三节 p 区元素	378
3.1 p 区元素化合物的结构化学	378
3.2 电负性与键能	382
3.3 某些 p 区元素共价化合物的稳定性	385
第四节 硼烷	388
4.1 通性	388
4.2 结构理论的概述和 Wade 规则	389
4.3 中性硼烷的合成与反应	394
4.4 闭式硼烷阴离子的合成与反应	395
4.5 碳硼烷	396
第五节 稀有气体化合物	398
5.1 离子型模式指导稀有气体化合物的制备	398
5.2 共价型模式讨论稀有气体化合物的稳定性	399
参考文献	400
习题	400
第十六章 第二、第三系列过渡元素化学	402
第一节 概述	402
第二节 锆和铪	402
2.1 锆、铪的单质	402
2.2 锆的化合物	403
2.3 铪的化合物	405
2.4 锆的制取和锆铪的分离	406
第三节 铌和钽	409
3.1 概述	409
3.2 铌、钽的单质	409
3.3 铌、钽的化合物	410
3.4 铌、钽的簇状化合物	412
3.5 铌、钽的制取和分离	414
第四节 钼和钨	415

4.1	钼多酸及其盐	415
4.2	钨多酸及其盐	416
4.3	钼、钨的杂多酸及其盐	418
4.4	卤化物和卤配合物	418
4.5	钼、钨的原子簇化合物	419
4.6	钨青铜	419
4.7	钼、钨的制取	419
第五节	铈和铈	420
5.1	单质	420
5.2	氧化物和含氧酸盐	421
5.3	配合物	423
第六节	铂系金属	423
6.1	概述	423
6.2	单质	424
6.3	氧化物和含氧酸盐	424
6.4	卤化物	425
6.5	配合物	426
6.6	金属有机化合物	430
	参考文献	434
	习题	434
第十七章	稀土元素化学	436
第一节	引言	436
第二节	稀土元素的价电子层结构及其特征	436
2.1	稀土元素的价电子层结构	436
2.2	镧系收缩	437
2.3	氧化态	438
2.4	标准电极电势	439
第三节	稀土元素离子的颜色和稀土元素发光材料	440
3.1	稀土元素的电子能级	440
3.2	稀土元素离子的颜色	441
3.3	稀土元素激光材料	442
3.4	稀土元素发光材料	443
第四节	稀土元素的磁学性质	445
4.1	物质的磁化现象	445
4.2	稀土元素的原子磁矩	446
4.3	稀土元素的永磁材料	447
第五节	稀土金属及其重要化合物	448
5.1	稀土金属	448
5.2	氧化数为 +3 的简单化合物	449

5.3	氧化数为 +4、+2 的简单化合物	451
5.4	稀土配合物	452
5.5	稀土金属有机化合物	456
第六节	稀土元素的存在、提取和分离	458
6.1	存在	458
6.2	独居石矿的分解	458
6.3	稀土元素的分离	459
6.4	稀土金属的提取	462
	参考文献	462
	习题	463
第十八章	铜系元素	464
第一节	概述	464
第二节	通性	465
2.1	铜系元素的电子构型	465
2.2	铜系元素的氧化态	465
2.3	铜系收缩	466
2.4	铜系元素的氧化还原性	466
2.5	铜系离子的吸收光谱和颜色	468
2.6	铜系元素的磁性	469
2.7	铜系元素形成配合物的能力	469
第三节	铜系金属及其化合物	470
3.1	铜系金属的制备	470
3.2	铜	470
3.3	钪和钪的化合物	470
3.4	钇和钇的化合物	472
3.5	铈和铈的化合物	473
3.6	镧和镧的化合物	476
3.7	铈和铈的化合物	477
3.8	铈和铈的化合物	478
3.9	铈和铈的化合物	478
3.10	超铀元素	478
第四节	超重元素和元素周期系的远景	478
4.1	超重元素	478
4.2	元素周期系的远景	481
	参考文献	483
	习题	483
第十九章	生物无机化学简介	484
第一节	引言	484
第二节	生物体中的金属离子	485

第三节 生物体中的重要配体·····	488
3.1 蛋白质和氨基酸·····	488
3.2 蛋白质的结构·····	489
3.3 核酸和核苷酸·····	491
第四节 金属酶和金属蛋白·····	491
4.1 酶的概述·····	491
4.2 血红蛋白和肌红蛋白·····	494
4.3 羧肽酶 A·····	503
4.4 固氮酶·····	505
第五节 生物无机化学的实践意义·····	511
参考文献·····	514
习题·····	515
附录 I 常用的单位换算因数·····	516
附录 II 一些物质的热力学性质·····	516
附录 III 弱酸弱碱的电离常数·····	521
附录 IV 难溶电解质的溶度积常数·····	522
附录 V 标准电极电势·····	522
附录 VI 一些常见配离子的稳定常数·····	528
元素周期表·····	530

上 篇

绪 论

第一节 化学研究的对象与内容

化学作为自然科学中的一门重要学科,它主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构和性质的相互变化以及变化过程中能量关系的科学。简单地说,化学是研究物质变化的科学,它是人类认识自然,征服自然,改造自然,从自然中得到自由的一种重要武器。

从人类学会使用火,掌握火这个变革物质的强大自然力时,就开始了人类最早的化学实践活动。随着整个社会的不断发展,化学现在已经深入到人类生活的各个领域,并在国民经济中起着越来越大的作用。

化学来源于生产,它的发生和发展一开始就是由生产决定的,从最初的制陶、金属冶炼以至纸的发明,火药的应用,瓷器和玻璃的制造等等,可以看出化学的产生和发展是与人类最基本的生产活动紧密联系在一起的。

随着纺织、冶金、机械等工业部门的大发展,促进了化学工业的发展,给化学科学提供了日益丰富的研究对象和物质技术条件,并开辟了日益广阔的研究领域,所以化学才被真正确立为一门科学。例如:采矿和冶金工业的需要,推动了无机和分析化学的发展;纺织、印染、煤、石油的综合利用又使有机化学向前迈进了一大步。

化学来源于生产,反过来又促进了生产的发展。例如:放射化学的研究,原子核裂变的实现,开辟了原子能利用的新时期,发掘出新的巨大能源。新的催化剂的研究试制成功,引起化学工业的重大革新。高分子聚合物的研究和实践,导致一个崭新的材料工业部门的产生,它影响到人们生产和生活的许多方面。化学的发展正是这样把巨大的自然力和自然科学并入生产过程。

人的社会实践,不仅限于生产活动的一种形式,特别是对化学发展来说,科学实验有特殊重要的意义。化学离不开实验,化学实验一直是化学工作者认识物质,改变物质的重要手段。在现代,化学实验范围更广泛,仪器更新颖、技术更先进,许多新的化工生产工艺、生产流程、技术革新往往首先是在实验室中被创造出来的,然后再运用到生产中去。在实验室可以创造高温、高压、高真空及其它各种模拟条件,使人们能够更广泛、更深入地去揭示自然规律,并为生产开辟新的领域。化学实验是使化学科学走在生产前面的一种基本形式和途径,同时也是检验化学理论的一个重要手段。

化学开始研究的主要对象是矿物和其它无机物,所以最初化学的内容实际是无机化学。1828年德国化学家 Wöhler 发现氰酸铵加热能转变为尿素,说明一个典型的有机物从无机物产生,生机论从此宣告破产。有机合成的迅速发展导致了有机化学的建立。随着化学的进一步发展,研究领域相当广泛,后又划分为四个分支学科,即以研究所有元素及其化合物(除碳、氢化合物及其衍生物)为对象的无机化学;以研究碳、氢化合物及其衍生物为对象的有机化学;