

普通高等院校“十一五”规划教材

无机化学

WUJI HUAXUE

主 编 吴文伟
参 编 罗芳光 王 凡 廖 森 周立亚
刘和清 王 清 尹作栋 江 丽



国防工业出版社
National Defense Industry Press

普通高等院校“十一五”规划教材

无机化学

主编 吴文伟

参编 罗芳光 王 凡 廖 森 周立亚
刘和清 王 清 尹作栋 江 丽

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书是广西大学立项编写教材。全书分上下两篇。上篇介绍无机化学的理论部分,包括化学热力学基础、化学动力学基础、化学反应平衡原理、水溶液化学(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡)、物质结构基础(原子结构、化学键与分子结构、固体结构)共十章;下篇介绍元素化学,包括氢、稀有气体,s区元素、p区元素(一)、p区元素(二)、p区元素(三)、d区元素(一)、d区元素(二)、f区元素共八章。各章配有学习目标、教学讲授纲要、综合性思考题、课后复习思考题和习题供使用者参考。

本书可作为高等学校化学、化工类及有关专业的无机化学课程教材,也可供相关科研、工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/吴文伟主编. —北京:国防工业出版社,
2009. 8

普通高等院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-118-06389-9

I. 无... II. 吴... III. 无机化学—高等学校—教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 090345 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 27 字数 618 千字

2009 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 41.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

无机化学课程是化工、制药、材料、轻工等工科专业的重要基础课。本门课程通常安排在大一第一学期讲授。刚从高中阶段进入大学,在思维方式、学习方法、生活节奏上都不太适应大学生活的大一新生,自我选用资料、获取知识的能力还不强,加之使用多媒体授课容量大、速度快,如何学好无机化学课程,对每一位工科大一新生都是一种挑战。在实际教学中我们发现,处于这一阶段的工科大一新生,需要一本利于自学,利于课堂听课与教师讲授和谐同步,利于思维方式和学习方法的调整以适应跳跃式的大学教学,利于任课教师教学方法改正的无机化学教材,这一点,比大学四年中的任一时期都显得更为迫切和必要。学校教学以人为本,课堂讲课以学生为主体,讲究师生和谐同步共进。本教材的编写正是基于这样的教学理论和教学需求,并力求在如下方面取得成效。

(1) 基本理论、基本概念、基本公式的叙述推导力求简明扼要、通俗易懂,并配以相应的应用例题,以利于学生自学、理解、掌握、应用。

(2) 章节重点内容突出,并配以精要的章节学习目标,指导学生了解章节内容的重点和难点,明确学生要掌握的知识内容。

(3) 每章配有课堂教学纲要。课堂教学纲要既是章节内容的主线,更是教师课堂讲授的思维程序。课堂教学纲要指导学生课前预习,引领学生课堂听课与教师讲授同步,以实现多媒体教学的教与学的和谐共进。

(4) 每章配有1~2道综合性思考题。综合性思考题包含了整章的主要内容,学生解答综合性思考题,将得到综合运用、理解、掌握所学知识的训练。

本教材是广西大学立项编写教材。广西大学化学化工学院化学教研室的吴文伟、罗芳光、王凡、廖森、周立亚、刘和清、王清、尹作栋、江丽参与了本教材的编写工作。吴文伟教授主持本教材的编写工作。本书上篇由罗芳光修改、定稿,下篇由王凡修改、定稿。宋宝玲、陶林也参与了本教材的部分编写工作。广西师范学院陈超球教授对本教材进行了认真细致的审核,并提出了诚挚的修改意见,在此对陈超球教授的辛勤劳动表示最崇高的敬意和衷心感谢。

本教材在编写过程中得到广西大学教务部门领导,广西大学化学化工学院领导及其老师的支持与帮助,同时参阅了有关兄弟院校的教材及文献资料,在此深表谢意。由于编者水平有限,不妥甚至错误之处在所难免,祈望专家、老师和同学不吝赐教。

编 者

2009年4月

目 录

上篇 原理·结构

第1章 化学热力学基础	1
1.1 基本概念和术语	2
1.1.1 体系和环境	2
1.1.2 状态和状态函数	2
1.1.3 热、功和热力学能	3
1.1.4 过程和途径	4
1.1.5 热化学方程式和反应进度	4
1.2 化学反应热和反应焓变	5
1.2.1 热力学第一定律	6
1.2.2 定容反应热	6
1.2.3 定压反应热与反应的焓变	7
1.2.4 Q_p 与 Q_v 的关系	7
1.2.5 热化学标准条件与标准摩尔生成焓	8
1.3 化学反应热的热力学计算	10
1.3.1 由标准摩尔生成焓计算反应热	10
1.3.2 由标准摩尔燃烧焓计算反应热	11
1.3.3 由盖斯定律计算反应热	12
1.3.4 由键焓估算反应热	13
1.4 化学反应的方向	14
1.4.1 化学反应的自发性	14
1.4.2 熵、熵变及规律	14
1.4.3 吉布斯自由能变和化学反应的方向	16
1.4.4 标准吉布斯自由能变的计算	17
综合性思考题	19
复习思考题	19
习题	21
【教学纲要】	25

第2章 化学动力学基础	27
2.1 化学反应速率的基本概念.....	27
2.1.1 化学反应速率的表示方法.....	27
2.1.2 基元反应与反应机理.....	28
2.2 化学反应速率理论.....	29
2.2.1 分子碰撞理论简介.....	29
2.2.2 过渡状态理论简介.....	30
2.2.3 活化能与反应热的关系.....	31
2.3 浓度对化学反应速率的影响.....	32
2.3.1 速率方程与反应级数.....	32
2.3.2 质量作用定律.....	33
2.3.3 浓度与时间的定量关系.....	34
2.4 温度对反应速率的影响.....	35
2.4.1 阿伦尼乌斯方程.....	36
2.4.2 阿伦尼乌斯方程的应用.....	37
2.5 催化剂对反应速率的影响.....	37
2.5.1 催化剂的基本特征.....	37
2.5.2 均相催化和多相催化.....	38
2.5.3 酶催化.....	39
综合性思考题.....	39
复习思考题.....	40
习题.....	41
【教学纲要】.....	43
第3章 化学平衡原理	44
3.1 化学平衡系统.....	44
3.1.1 实验平衡常数.....	44
3.1.2 标准平衡常数.....	44
3.1.3 多重平衡规则.....	46
3.1.4 反应商 Q	47
3.2 化学平衡与吉布斯自由能变.....	47
3.2.1 化学等温方程与反应商判据.....	47
3.2.2 范特霍夫方程.....	49
3.3 化学平衡的移动.....	50
3.3.1 浓度对化学平衡移动的影响.....	50
3.3.2 压力对化学平衡移动的影响.....	51
3.3.3 温度对化学平衡移动的影响.....	52
3.4 化学平衡的计算.....	53

3.4.1 气体定律	53
3.4.2 平衡组成的计算	54
综合性思考题	57
复习思考题	58
习题	59
【教学纲要】	61
第4章 酸碱平衡	63
4.1 酸碱质子理论	63
4.1.1 酸碱的定义与共轭酸碱对	63
4.1.2 酸碱反应	64
4.1.3 共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	64
4.2 弱电解质的解离平衡	65
4.2.1 一元弱酸弱碱的解离平衡	65
4.2.2 多元弱电解质的解离平衡	68
4.2.3 盐溶液中的解离平衡	69
4.2.4 酸碱平衡移动	73
4.3 缓冲溶液	75
4.3.1 缓冲作用原理	75
4.3.2 缓冲溶液 pH 值的计算	76
4.3.3 缓冲容量及缓冲范围	77
4.3.4 缓冲对的选择及缓冲溶液的配制	79
4.3.5 缓冲溶液的生物学意义	79
4.4 溶液的浓度	80
4.4.1 物质的量浓度	80
4.4.2 质量摩尔浓度	80
4.4.3 物质的量分数	80
4.5 强电解质溶液	81
阅读材料	82
综合性思考题	83
复习思考题	84
习题	84
【教学纲要】	86
第5章 沉淀溶解平衡	89
5.1 溶度积原理	89
5.1.1 溶度积常数	89
5.1.2 溶度积与溶解度	90
5.1.3 溶度积常数与自由能变	90

5.2 沉淀的生成与溶解	91
5.2.1 溶度积规则	91
5.2.2 沉淀的生成	92
5.2.3 分步沉淀	94
5.2.4 沉淀的溶解	95
5.2.5 沉淀的转化	99
综合性思考题	99
复习思考题	100
习题	100
【教学纲要】	104
第6章 氧化还原反应	105
6.1 氧化还原反应方程式的配平	105
6.1.1 氧化数	105
6.1.2 离子—电子法配平反应方程式	106
6.2 原电池与电极电势	108
6.2.1 原电池构造	108
6.2.2 电解与法拉第定律	109
6.2.3 电极电势的产生与测定	110
6.3 影响电极电势的因素	113
6.3.1 能斯特方程	113
6.3.2 浓度对电极电势的影响	113
6.3.3 酸度对电极电势的影响	114
6.3.4 生成沉淀对电极电势的影响	114
6.3.5 生成配合物对电极电势的影响	116
6.4 电极电势的应用	116
6.4.1 判断原电池正负极和书写原电池符号	116
6.4.2 比较氧化剂和还原剂的相对强弱	117
6.4.3 选择合适的氧化剂和还原剂	117
6.4.4 判断氧化还原反应的方向	118
6.4.5 判断氧化还原反应进行的程度	119
6.4.6 计算难溶电解质的溶度积	120
6.4.7 元素电势图及其应用	120
阅读材料	122
综合性思考题	125
复习思考题	126
习题	126
【教学纲要】	129

第7章 配位化合物	132
7.1 配合物的基本概念	132
7.1.1 配合物的定义	132
7.1.2 配合物的组成	132
7.1.3 配合物的化学式及命名	134
7.2 配位平衡	135
7.2.1 配位平衡常数	135
7.2.2 配位平衡与酸碱平衡	137
7.2.3 配位平衡与沉淀溶解平衡	138
7.2.4 配位平衡与氧化还原平衡	140
7.2.5 配位平衡间的相互转化	142
7.3 螯合物	142
7.3.1 螯合物的基本概念	142
7.3.2 螯合物的应用	143
综合性思考题	144
复习思考题	145
习题	145
【教学纲要】	146
第8章 原子结构	148
8.1 原子结构理论的发展	148
8.2 量子力学原子模型	150
8.2.1 核外电子运动的特征	150
8.2.2 核外电子运动状态的描述	152
8.2.3 量子数、原子轨道和电子运动状态	155
8.3 原子核外电子排布与元素周期律	158
8.3.1 基态原子中电子排布原理	158
8.3.2 多电子原子的电子排布	159
8.3.3 原子的电子层结构与元素周期律	163
8.4 元素性质的周期性	165
8.4.1 原子半径	165
8.4.2 电离能(I)	166
8.4.3 电子亲和能(A)	167
8.4.4 电负性(χ)	168
复习思考题	169
习题	170
【教学纲要】	171

第9章 化学键与分子结构	174
9.1 离子键理论	174
9.1.1 离子键的理论要点	174
9.1.2 离子键的强度	175
9.2 价键理论(VB法)	176
9.2.1 共价键理论的发展	176
9.2.2 价键理论要点	176
9.2.3 共价键的类型	177
9.2.4 共价键的强度	179
9.3 杂化轨道理论	180
9.3.1 杂化轨道理论的建立	180
9.3.2 杂化轨道类型与分子空间构型的关系	181
9.4 配合物中的化学键理论	184
9.4.1 价键理论的要点	184
9.4.2 配合物的几何构型	184
9.5 分子轨道理论	188
9.5.1 分子轨道理论要点	189
9.5.2 分子轨道能级及应用	190
9.6 分子间力和氢键	193
9.6.1 分子的极性和变形性	193
9.6.2 分子间力	196
9.6.3 分子间力对物质物理性质的影响	197
9.6.4 氢键	198
复习思考题	199
习题	200
【教学纲要】	201
第10章 固体结构与性质	205
10.1 晶体及内部结构	205
10.1.1 晶体结构的特征	205
10.1.2 晶体的内部结构	206
10.1.3 单晶体、多晶体和非晶体	209
10.1.4 晶体类型	211
10.2 金属晶体	211
10.2.1 金属晶体的结构	211
10.2.2 金属键理论	213
10.3 离子晶体	215
10.3.1 常见的晶体类型	215

10.3.2 半径比规则	216
10.3.3 晶格能	218
10.3.4 离子极化	220
10.4 分子晶体和原子晶体	222
10.4.1 分子晶体	222
10.4.2 原子晶体	222
10.4.3 层状晶体	223
复习思考题	224
习题	225
【教学纲要】	226

下篇 元素化学

第11章 氢、稀有气体	227
11.1 氢	227
11.1.1 氢的自然资源	227
11.1.2 氢的成键特征	228
11.1.3 氢的性质和用途	229
11.1.4 氢的制备	231
11.1.5 氢化物	232
11.1.6 氢能源	234
11.2 稀有气体	235
11.2.1 稀有气体的发现	235
11.2.2 稀有气体的性质和用途	236
11.2.3 稀有气体化合物	237
复习思考题	238
习题	239
【教学纲要】	239
第12章 s区元素	241
12.1 s区元素概述	241
12.1.1 s区元素的存在	241
12.1.2 s区元素的通性	241
12.2 s区元素的单质及其化合物	243
12.2.1 单质的特性	243
12.2.2 氢化物	243
12.2.3 氧化物	244
12.2.4 氢氧化物	245

12.2.5 重要盐类及其性质	245
12.2.6 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 的鉴定	246
12.3 锂、铍的特殊性	246
12.3.1 锂的特殊性	246
12.3.2 铍的特殊性	247
12.3.3 对角线关系	247
12.3.4 对角线规则	247
复习思考题	248
习题	248
【教学纲要】	249
第13章 p区元素(一)	250
13.1 p区元素概述	251
13.1.1 p区的组成元素	251
13.1.2 价电子结构特征	251
13.1.3 氧化态及惰性电子对效应	252
13.1.4 电负性变化规律	252
13.1.5 半径变化规律	252
13.1.6 元素性质变化的反常性、异样性、二次周期性	253
13.2 硼族元素(ⅢA)	255
13.2.1 硼族元素的通性	255
13.2.2 硼及其重要化合物	256
13.2.3 铝及其重要化合物	265
13.3 碳族元素	269
13.3.1 碳族元素的通性	269
13.3.2 碳及其重要化合物	270
13.3.3 硅及其重要化合物	274
13.3.4 锡、铅及其重要化合物	277
13.3.5 新型无机材料简介	282
复习思考题	283
习题	283
【教学纲要】	285
第14章 p区元素(一)氮族元素	290
14.1 氮族元素的通性	290
14.2 氮及其重要化合物	291
14.2.1 氮气的制备及其特性	291
14.2.2 氨和铵盐	292
14.2.3 氮的氧化物、含氧酸及其盐	294

14.3 磷及其重要化合物	299
14.3.1 磷的同素异形体	299
14.3.2 磷的氢化物	300
14.3.3 磷的氧化物、含氧酸及其盐	300
* 14.3.4 磷的卤化物	304
14.4 砷、锑、铋及其重要化合物	305
14.4.1 砷、锑、铋的单质	305
14.4.2 砷、锑、铋的氢化物	305
14.4.3 砷、锑、铋的氧化物、氢氧化物及含氧酸	306
14.4.4 砷、锑、铋的盐类	307
复习思考题	308
习题	308
【教学纲要】	310
第15章 p区元素(二)	313
15.1 氧族元素	313
15.1.1 氧族元素的通性	313
15.1.2 氧及其化合物	315
15.1.3 硫及其化合物	318
15.2 卤素	328
15.2.1 卤素元素的通性	328
15.2.2 卤素单质	329
15.2.3 卤化氢和氢卤酸	332
15.2.4 卤化物	334
15.2.5 卤素含氧酸及其盐	334
15.2.6 拟卤素	338
复习思考题	339
习题	339
【教学纲要】	341
第16章 d区元素(一)	344
16.1 d区元素的通性	344
16.1.1 d区元素原子的价电子结构	344
16.1.2 d区元素的原子半径	344
16.1.3 d区元素的氧化态	344
16.1.4 d区元素的物理性质	345
16.1.5 d区元素的化学性质	345
16.1.6 d区元素的离子颜色	346
16.2 钛及其重要化合物	346

16.2.1 钛的性质和用途	346
16.2.2 钛的重要化合物	347
16.3 钒及其重要化合物	348
16.3.1 五氧化二钒	348
16.3.2 钒酸及其盐	348
16.4 铬、钼、钨及其重要化合物	349
16.4.1 铬、钼、钨的性质和用途	349
16.4.2 铬的重要化合物	349
16.4.3 钼和钨的重要化合物	352
16.5 锰及其重要化合物	352
16.5.1 锰的性质和用途	352
16.5.2 锰的重要化合物	353
16.6 铁、钴、镍及其重要化合物	355
16.6.1 铁、钴、镍的性质和用途	355
16.6.2 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	355
16.6.3 铁、钴、镍的盐类	356
16.6.4 铁、钴、镍的配合物	356
复习思考题	358
习题	358
【教学纲要】	360
第 17 章 d 区元素(二)	363
17.1 铜、锌族元素的通性	363
17.2 铜、锌族元素单质的性质和用途	364
17.2.1 铜族元素单质的性质和用途	364
17.2.2 锌族元素单质的性质和用途	365
17.3 铜和银的重要化合物	366
17.3.1 氧化物和氢氧化物	366
17.3.2 盐类	367
17.3.3 配合物	369
17.3.4 Cu(I)和 Cu(II)的相互转化	371
17.4 锌族元素的重要化合物	372
17.4.1 氧化物和氢氧化物	372
17.4.2 盐类	373
17.4.3 配合物	375
17.4.4 Hg(I)和 Hg(II)的相互转化	376
复习思考题	376
习题	377

【教学纲要】	379
第 18 章 f 区元素	381
18.1 镧系元素	381
18.1.1 稀土元素通性	381
18.1.2 镧系元素通性	382
18.1.3 镧系元素的重要化合物	386
18.2 锕系元素	391
18.2.1 锕系元素的通性	391
18.2.2 钍和铀的重要化合物	392
18.3 核化学简介	395
18.3.1 核结构	395
18.3.2 核反应	399
18.3.3 核能的利用	400
复习思考题	403
习题	403
【教学纲要】	404
附录 A 基本物理常数表	405
附录 B 单位换算	405
附录 C 常用的酸碱密度、百分比浓度	406
附录 D 弱酸、弱碱的解离常数	406
附录 E 难溶化合物的溶度积常数	407
附录 F 一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵	409
附录 G 水合离子的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵	412
附录 H 标准电极电势	413
附录 I 一些配离子的稳定常数	416
参考文献	417

上篇 原理·结构

第1章 化学热力学基础

【学习目标】

- (1) 了解体系、状态函数等基本概念,理解状态函数的特征。
- (2) 了解热力学第一定律,理解由热力学第一定律导出定容反应热、定压反应热和反应焓变的思维程序和计算公式。
- (3) 理解盖斯定律的含义、掌握由盖斯定律计算反应焓变的计算程序和方法。
- (4) 熟记由标准摩尔生成焓变计算反应焓变的计算公式及其应用。
- (5) 了解自发过程的特征及遵循的规律。
- (6) 了解混乱度和熵的概念,掌握反应熵变的计算及变化规律。
- (7) 了解吉布斯自由能的定义及吉布斯—亥姆霍兹方程。
- (8) 掌握吉布斯自由能判据公式并熟练地应用判据公式判断反应方向。
- (9) 掌握标准吉布斯自由能变的计算。

热力学是研究自然界各种形式的能量之间相互转换规律,以及能量转换对物质的影响的一门科学。把热力学的基本原理用来研究化学变化和物理变化过程中能量转换规律的科学叫做化学热力学。

化学热力学研究的内容主要包括以下两个方面:

(1) 化学和物理变化中的能量关系。以热力学第一定律为基础,计算化学和物理变化中的热效应,常称热化学。

(2) 化学反应和物理变化进行的方向和限度。以热力学第二定律为基础,通过它判断化学、物理过程的方向;引用热力学数据计算反应的平衡常数,确定过程进行的限度。

化学热力学研究的对象是宏观的由大量质点组成的体系,因此其结论具有统计意义,不适用于个别原子、分子;热力学的研究不涉及速率问题。所以化学热力学只能告诉我们在一定条件下反应能否进行和反应进行的限度,而不能告诉我们反应如何进行以及反应进行的速率有多大。在化学学科领域里,化学热力学、化学动力学、物质结构理论和平衡理论组成了近代化学的四大基本理论。

本章首先介绍化学变化中的能量关系,解决化学和物理变化过程中的能量求算;接着介绍化学反应的方向,应用自由能判据公式判断反应的方向。

1.1 基本概念和术语

1.1.1 体系和环境

用热力学的方法研究问题时,首先要确定研究对象的范围和界限。为了便于研究,常把要研究的物质或空间与其它物质或空间人为地分开。作为被研究对象的物质或空间称之为体系(或物系、系统),而体系之外与体系有密切联系的其它物质或空间称之为环境。例如,研究 NaCl 溶液与 AgNO_3 溶液混合时的变化时,烧杯中的混合溶液就是体系,而溶液之外的一切其它部分(如烧杯、溶液上方的空气)都是环境,如图 1-1 所示。

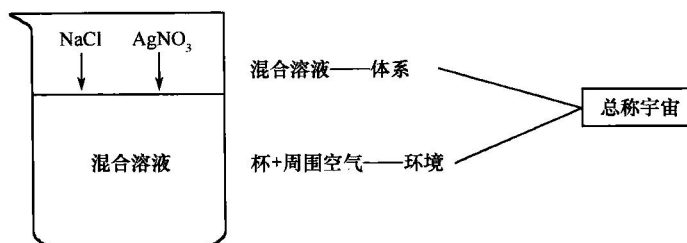


图 1-1 体系与环境示意图

体系与环境之间的联系包括能量交换和物质交换两类,按能量和物质交换的不同情况,可将体系分为三类(图 1-2):

- (1) 敞开体系:体系与环境间既有物质交换,又有能量交换。
- (2) 封闭体系:体系与环境间没有物质交换,只有能量交换。
- (3) 孤立体系:体系与环境间既无物质交换,也无能量交换。

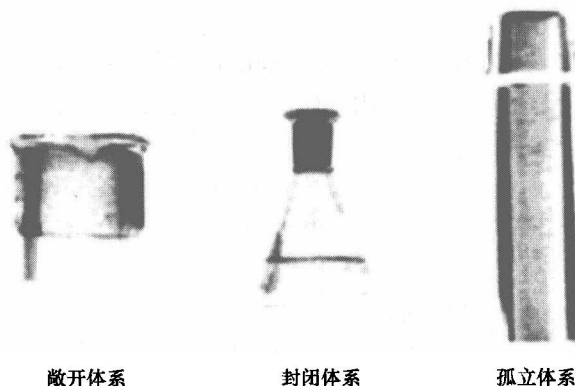


图 1-2 体系的类型

1.1.2 状态和状态函数

要描述一个体系,就必须确定它的温度、体积、压力、组成等一系列宏观可测的物理量。这些宏观可测物理量的综合就确定了体系的状态,这些物理量是体系的热力学性质,所以通常说的体系的状态就是体系的热力学性质的综合表现。