

高等学校试用教材

无机化学 上册

冶金工业部《无机化学》编写组
有色金属工业总公司

高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

上册

冶金工业部
有色金属工业总公司 《无机化学》编写组

高等教育出版社

高等学校试用教材

无机化学

上册

冶金工业部
有色金属工业总公司 《无机化学》编写组

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11 插页 1 字数 275 000

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数 00 001—3 150

书号 13010·01354 定价 2.20元

前 言

冶金工业部教育司于1982年指定北京钢铁学院、东北工学院和中南矿冶学院(1985年改名为中南工业大学)各安排无机化学教师二人,组成《无机化学》编写组,编写冶金类各专业用的无机化学教材。本编写组以1982年冶金工业部教育司领导下制定的《无机化学教学大纲》(高等学校冶金类各专业试用)的要求作为本书的基本内容,并参考教育部工科化学教材编审委员会1980年制定的《无机化学教学大纲(草案)》(高等学校化工类各工艺专业用)及1982年制定的《高等工业学校无机化学教学大纲的补充说明》,于1983年编出了初稿,在上述三校有关专业83级及84级部分班的教学中试用了二次。随后在试用的基础上进行了修改,于1985年印出二次稿,同年秋季起在多所高等院校的冶金类专业的85级、86级中试用。

承西安冶金建筑学院傅贤书和武汉钢铁学院黄乐薇对本书二次稿进行了认真细致的审稿,提出了许多宝贵的意见。编者向他们深表感谢。审稿后,本编写组对本书二次稿又进行了修改;修改时并参考了1985年10月国家教委工科无机化学课程指导小组制定的《高等学校工科本科无机化学教学基本要求(征求意见稿)》。

本书的内容反映了冶金类各专业对本课程的要求。另外,鉴于主族元素部分在中学化学中已有较多的内容,因此未采用按族按元素的体系,而采用了按化合物分类介绍的办法,这样避免了与中学化学教材的一些不必要的重复;但编写时注意了对这些部分的内容补充、提高、总结。至于副族元素,则按族按元素介绍;但对于不同的元素,视其常用程度或较详或较略。本书对元素化

学部分的规律性和个性并重，而主族元素略偏重于前者。

本书虽然是为冶金类各专业编写的《无机化学》教学用书，但因本课程毕竟是一门基础课程，因此也可供高等学校本科的其它专业教学使用。

本书中小字部分及注有*号的部分主要是为扩大学生的知识面而编入的内容，教学时间不够时可以删去。其它部分，根据上述“基本要求”制订时的精神，也可根据具体情况适当精简。

本书是在冶金工业部教育司及有色金属工业总公司教育培训部有关领导同志的关怀下编成的，又得到高等教育出版社的支持。编者在此对有关同志表示衷心的感谢。

参加编写本书的人员为：北京钢铁学院马肇曾（编写第六、七章），东北工学院王立人（编写绪论及第一、二章），北京钢铁学院王曾隽（编写第三、八、十三、十四、十八章），东北工学院乐秀毓（编写第十、十一、十二章），中南工业大学张祥麟（编写第九、十五、十六章，并由冶金工业部教育司指定为主编），中南工业大学舒万银（编写第四、五、十七章）。

由于编者水平有限等原因，本书中错误和不妥之处在所难免，切望使用此书的师生及其他同志批评、指正。

冶 金 工 业 部
有色金属工业总公司 《无机化学》编写组

一九八六年三月

目 录

绪论

一、化学的研究对象	1
二、化学的研究方法	2
三、我国人民对于化学学科的贡献	2
四、无机化学的任务和内容	4

第一章 物质的聚集状态 反应的热效应

第一节 物质的聚集状态	5
一、气体	5
二、液体	11
三、固体	14
第二节 内能和焓	17
一、系统和相	17
二、状态函数	18
三、内能	19
四、热力学第一定律	20
五、焓	21
第三节 反应的热效应	22
一、热化学方程式	22
二、反应热效应的计算	25
习题	29

第二章 化学反应速度与化学平衡

第一节 化学反应速度及其影响因素	31
一、化学反应速度的表示法	31

二、质量作用定律	33
三、基元反应和反应级数	34
四、多相反应的速度方程式	37
五、温度对反应速度的影响	38
六、催化剂对反应速度的影响	39
七、活化分子和活化能	40
第二节 化学平衡及其移动	44
一、浓度平衡常数	44
二、压力平衡常数	50
三、化学平衡的移动	54
第三节 熵和自由焓	60
一、熵	61
二、自由焓	63
三、自由焓变与平衡常数	66
习题	67

第三章 电解质溶液

第一节 电解质及其离子	73
第二节 强电解质在溶液中的状况	75
第三节 弱电解质的电离平衡	78
一、电离常数	78
二、同离子效应	83
三、多元弱酸的电离	85
第四节 水的电离	87
一、水的离子积	87
二、pH值	88
三、酸碱指示剂	91
第五节 缓冲溶液	92
第六节 盐的水解	98

一、强碱与一元弱酸组成的盐	98
二、强酸与一元弱碱组成的盐	101
三、一元弱酸与一元弱碱组成的盐	101
四、强碱与多元弱酸组成的盐	102
五、强酸与多元弱碱组成的盐	104
六、多元弱酸与多元弱碱组成的盐	104
七、影响盐的水解的因素	104
第七节 酸碱的质子理论和电子理论	106
一、质子理论的酸碱定义	106
二、质子理论中的酸碱反应	107
三、电子理论的酸碱定义	110
习题	111
第四章 沉淀反应	
第一节 多相离子平衡	113
一、溶度积	113
二、溶度积与溶解度的相互换算	114
三、溶度积规则	119
第二节 沉淀的生成	119
一、沉淀生成的条件	119
二、同离子效应和盐效应	122
三、分步沉淀	124
第三节 沉淀的溶解	127
一、沉淀溶解的条件	127
二、氢氧化物的溶解	128
三、硫化物的溶解	131
第四节 沉淀的转化	134
习题	136
第五章 氧化还原反应	

第一节 氧化还原反应的基本概念	139
一、氧化数	139
二、氧化与还原、氧化剂与还原剂	140
三、氧化还原反应方程式的配平	142
第二节 原电池	147
第三节 电极电位	150
一、电极电位的产生	150
二、标准电极电位及其测定	151
*三、饱和甘汞电极	154
第四节 影响电极电位的因素	155
一、浓度(或压力)对电极电位的影响	155
二、沉淀的生成对电极电位的影响	156
三、溶液酸度对电极电位的影响	158
第五节 电极电位的应用	159
一、判断氧化剂和还原剂的强弱	159
二、判断氧化还原反应进行的方向	159
三、求算氧化还原反应的平衡常数	163
*四、求算难溶盐的溶度积常数	165
第六节 元素电位图	167
习题	171
第六章 原子结构和元素周期系	
第一节 氢原子光谱与玻尔理论	176
一、氢原子光谱	176
二、玻尔的原子模型	177
第二节 原子核外电子的运动状态	180
一、波函数与原子轨道	181
二、几率密度和电子云	182
三、原子轨道和电子云的角度分布图	183

四、电子云的径向分布图.....	186
第三节 原子核外电子排布与元素周期表.....	189
一、四个量子数.....	189
二、原子轨道的近似能级图与能级组.....	191
三、屏蔽效应和钻穿效应.....	193
四、核外电子排布与长式周期表.....	195
第四节 元素的某些性质与原子结构的关系.....	203
一、原子半径.....	203
二、元素的电离能、电子亲和能及电负性.....	206
三、元素的氧化数.....	210
习题.....	212
第七章 分子结构	
第一节 离子键.....	216
一、离子键.....	216
二、离子的电荷与离子的电子构型.....	217
三、离子半径.....	218
第二节 共价键(一)价键理论.....	220
一、共价键的本性.....	220
二、共价键的饱和性与方向性.....	221
三、共价键的极性.....	222
四、 σ 键与 π 键.....	224
五、配位键.....	224
六、共价键的键能、键角与键长.....	225
七、杂化轨道理论与分子空间构型.....	228
第三节 价层电子对互斥理论.....	232
一、价层电子对互斥理论要点.....	232
二、判断分子几何构型的规则.....	234
三、举例.....	238

第四节 共价键(二)分子轨道理论	239
一、分子轨道理论简介	240
二、 N_2 、 O_2 、 F_2 的分子轨道能级图与结构	244
第五节 分子间作用力	246
一、分子的偶极矩与极化率	247
二、分子间作用力	249
三、氢键	251
习题	253
第八章 晶体结构	
第一节 晶格和晶胞 晶体的分类	257
第二节 离子晶体	258
一、离子晶体的特性	258
二、离子晶体的简单结构型式	259
三、离子晶体的结构型式与阴、阳离子半径比值的关系	262
四、离子晶体的晶格能	264
五、同质多晶现象和类质同晶现象	266
第三节 原子晶体和分子晶体	267
一、原子晶体	267
二、分子晶体	269
第四节 金属晶体	270
一、金属晶体的特征	270
二、金属键的自由电子理论	270
三、金属晶体的三种密堆积结构	271
第五节 过渡型晶体	275
第六节 实际晶体和非晶体	276
一、实际晶体	276
二、非晶体	277
习题	278

第九章 配位化学

第一节 配位化学基础知识	280
一、配位理论	281
二、配合物命名的简单介绍	284
第二节 配合物的价键理论	287
第三节 配合物的晶体场理论	294
一、中心离子 d 轨道能级的分裂	294
二、低自旋和高自旋配离子	297
三、过渡金属离子的配离子的颜色	300
四、晶体场稳定化能	302
第四节 配离子的稳定常数	305
一、配离子的不稳定常数	305
二、配离子的稳定常数	307
三、水合金属离子	309
四、溶液中配离子的形成使金属离子浓 度的减小	310
五、配离子间的转化	312
六、可溶性配离子的生成对难溶电解质 溶解-沉淀平衡的影响	314
七、配合物的形成引起电极电位的改变	317
第五节 螯合物	319
*第六节 软硬酸碱	322
习题	325
附录	328
一、本书所用的单位及某些常数	328
二、25℃时化合物的标准生成焓 $\Delta H_f^\ominus$	330
三、25℃时一些物质的标准熵 $S^\ominus$	331
四、25℃时化合物的标准生成自由焓 $\Delta G_f^\ominus$	332

五、标准电极电位 (25℃)	333
----------------------	-----

六、元素的电离能	336
----------------	-----

化学元素周期表

绪 论

在开始学习无机化学的时候,我们首先要对化学的研究对象、研究方法、我国人民对于化学学科的贡献、以及无机化学的任务和内容等问题有一扼要的了解。

一、化学的研究对象

化学和其它各门自然科学一样,是研究物质及其运动规律的科学。但是化学侧重于研究物质的组成、结构和性质,研究物质化学运动(即化学变化)的规律,以及变化过程中的能量关系。随着社会生产力的发展和科学的进步,人类对于自然界的理解逐渐深入,大大丰富了化学的内容。为了便于研究,化学又被分为如下的几个主要分支。

无机化学(Inorganic Chemistry)是以除碳氢化合物及其衍生物以外的所有单质及化合物为研究对象的学科。

有机化学(Organic Chemistry)是以碳氢化合物及其衍生物为研究对象的学科。

物理化学(Physical Chemistry)是研究物质的结构、能量变化以及它们与化学变化的关系,从而找出化学变化规律的学科。

分析化学(Analytical Chemistry)是研究物质化学组成的鉴定和定量测定的学科。

随着科学的发展,化学知识在各方面的应用日趋广泛。同时,各学科领域相互渗透,因此又出现了不同学科交界的新学科(或叫边缘学科)。如生物化学是生物学和化学结合的新学科,它研究组成生命有机体各物质的化学问题。属于边缘学科的还有地球化

学、农业化学、环境化学等。

化学学科除了和其它学科的互相渗透外，本身的划分也日趋精细。现在已经成为一种门类繁多的复杂学科。如无机化学进一步被划分成普通元素化学，稀有元素化学、配位化学、无机合成化学、无机高分子化学、同位素化学等等。

二、化学的研究方法

一切知识起源于实践。通过实践总结，提高了认识，上升为理论，理论反过来又指导实践。这种对事物的认识过程，即是“实践、认识、再实践、再认识，这种形式，循环往复以至于无穷，而实践和认识之每一循环的内容，都比较地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的全部认识论，这就是辩证唯物论的知行统一观”^①。任何科学研究，没有一种不是遵循这种马列主义的认识论的（尽管有些研究者没有自觉认识到这一点）。

从实践中进行观察，既包含对自然现象的直接观测，也可通过实验进行。前人的实践成果和已有的理论规律都可作为我们认识的依据，不可能凡事都要靠自己去实践。

由观察或实验所得到的事实，仅仅是感性知识；经过分析、综合、归纳，找出了表述自然现象的一些规律，可以得到一些定律。如果已有足够的现象，可以提供我们提出一些“看法”，用以解释现象之间的关系。这种“看法”通常叫做“假设”，如果从“假说”推导出来的结果能为实验所证实，并能够预测某些现象，这种“假说”就变成了理论，通常也叫做定理或原理。

化学上的定律、假说和理论，必须经得起事实的考验；如果与实践或实验的结果相符合，便得到了验证；如果与之相抵触，就应该进一步研究加以修改，甚至扬弃。

三、我国人民对于化学学科的贡献

^① “毛泽东选集”，人民出版社，1954年，第一卷，第285页。

在古代，我国人民对于化学曾经作出过不少有价值的贡献。早在公元之前我们的祖先就发展了金属冶炼、陶器、染色等和化学有关的技术。如我国在公元前一千五百多年的殷代就已开始使用青铜。春秋战国之间开始有铁制兵器出现。公元一世纪后，铁便成了我国使用最普遍的金属。公元九九七年宋太宗时，我国生铁年产量达一万五千吨，为产铁最多的国家。我国制造陶器的历史已有四、五千年之久。1921年在河南发现的陶器残片，经鉴定是公元前三千多年时的产物。我国古代的炼丹家创造了蒸馏，升华，热分解，置换等实验技术和相应的装置。在中世纪，我国在造纸技术、火药制备、瓷器生产等方面都作出了巨大的贡献。一般认为蔡伦造纸，是指东汉的宦官蔡伦在元兴元年（公元105年）利用树皮、麻布和破布等制纸成功，并被推广使用。实际上蔡伦只是造纸技术的改良者而非发明者。如“后汉书贾逵传”记载建初元年（公元76年）已经用纸抄写经传。这要比蔡伦早三十多年。再从出土的文物看，我国在公元前已能制造麻质的纸张。如在新疆的罗布卓尔曾发现过西汉黄龙元年（公元前49年）间的一块纸。1957年在陕西坝桥西汉早期墓葬中又发现了一片麻类纤维的纸，是世界上最古老的纸张。即使从蔡伦时算起，一千年后（公元1150年）西班牙才开设了欧洲第一个造纸厂。火药是在唐代（公元七世纪至十世纪）发明的。到元代（十三世纪）爆炸性火器十分发达，有如今天的大型地雷。后来火药由阿拉伯人传至欧洲。我国瓷器更是世界闻名，八世纪时江西景德镇已可制造青、白、黑褐等色的瓷器。在金属冶炼方面，我国也是最早的发达国家之一。不仅很早就会冶炼铜、银、金、铅、锡、铁等金属，也能够冶炼钢和其它一些合金，而且也是最早接触汞、锌、镉、镍等金属的国家。例如，公元三世纪的“广雅”一书中记载有“鋈”，“鋈”就是白铜，亦即铜镍合金。我国的炼丹术通过波斯（伊朗）传入欧洲，成为现代化学的先驱。

四、无机化学的任务和内容

我国资源丰富，钨、钼、锡、锑等金属和稀土元素储量均列世界前茅。我们有责任在金属的研究方面作出应有的贡献。此外在能源和其它资源的开发，新材料的研制，工农业生产，环境保护等等方面，都需要大量的化学知识。

无机化学课程是与上述科研和生产密切相关的一门基础课程。本教材的内容包括理论和叙述两个部分，基本理论部分先介绍化学平衡、化学热力学的基础知识、离子平衡和氧化还原反应等，再进入到微观的物质结构理论，由物质结构联系元素周期系。叙述部分着重介绍冶金工业中常见的一些单质及其化合物的制备、性质和应用。其中也适当地穿插一些有关的理论。实验也是整个课程内容的重要部分。通过实验课，可以进一步消化、巩固和扩大所学的基本理论和基本知识，熟悉基本操作技能，培养观察现象、分析现象并能独立作出结论的能力，培养严谨的科学工作态度。