

高等学校“十一五”规划教材

Inorganic Chemistry

无机化学

山东大学 济南大学 德州学院 滨州学院 编

—— 宋其圣 董岩 李大枝 张卫民 主编 ——



化学工业出版社

高等学校“十一五”规划教材

无机化学

山东大学 济南大学 德州学院 滨州学院 编
宋其圣 董 岩 李大枝 张卫民 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要包括物质状态、化学热力学初步、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液、氧化还原反应、原子结构和元素周期律、化学键和分子结构、配位化合物、常见元素及其化合物、无机物的性质变化规律等内容。全书力求知识全面、语言简练、深入浅出、承前启后,便于读者理解和掌握。书中选编了大量习题,涉及知识面广,难度适中,便于读者复习使用,也为硕士研究生考生提供了大量的练习题。

本书主要用作综合大学、工科院校和师范院校化学、应用化学、化学工程、环境科学、材料科学、生命科学等专业的基础课教材,也可用作理、工、农、医专业普通化学的参考书,还可供从事化学、化工及其相关工作的教师和研究技术人员参考。

学 外 天

编 刘学林 宋其圣 宋其圣 宋其圣 宋其圣 宋其圣
主 刘学林 宋其圣 宋其圣 宋其圣 宋其圣 宋其圣

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/宋其圣等主编. —北京:化学工业出版社,
2008.9
高等学校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-03303-1

I. 无… II. 宋… 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 (2008) 第 130433 号

责任编辑:宋林青
责任校对:洪雅姝

文字编辑:刘莉珏
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张22 $\frac{3}{4}$ 字数594千字 彩插1 2008年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

21 世纪, 生命科学、材料科学、信息科学的发展大大加快了无机化学的发展步伐。无机化学的研究对象、研究内容和研究方法都逐渐改变, 每年数以万计的新兴功能化合物不断被化学家合成出来, 新的研究成果层出不穷, 许多化学原理和化学规律也随之得到改进。因此, 无机化学教材的内容和结构需要不断更新和完善。

本书由山东省几个高校多年从事无机化学基础课教学的教师, 在参考了近几年国内外出版的相关教材和教学科研论文的基础上, 联合编写。本书的编写力求体现以下几个特点:

(1) 内容符合高等学校理科化学教学指导委员会 1998 年的《化学专业化学教学基本内容》精神, 但更加丰富、新颖、实用。扩展了化学原理的深度与广度, 纳入物理化学中与无机化学原理近似的内容; 删除了大量与中学化学重复的简单内容, 增加了新兴无机物(如新兴功能无机物、稀土元素化合物、稀有气体化合物等)的合成、性能、结构与应用。

(2) 将以往无机化学教材的内容结构进行了调整。内容由浅入深, 再由深到浅, 理论和应用相互渗透交融, 便于读者学习、理解和掌握。在化学平衡中突出化学热力学的应用; 在配合物中突出原子结构与化学键的关系与应用; 在化合物中突出物质组成、结构与性能的关系。

(3) 将化学知识和社会生活联系在一起, 提高读者的阅读兴趣。在化合物部分增加了一些生动幽默的化学史资料。

(4) 选编了一些涉及知识面较广的习题, 增加了习题的广度和深度, 便于读者复习思考、消化吸收。

本书由宋其圣等主编。参加编写的有: 山东大学宋其圣(第 1、4、14、15、17、18、19、20 章和附录)、印志磊(第 2 章)、宋新宇(第 16 章); 德州学院董岩(第 7、8 章)、王新芳(第 3、6 章); 滨州学院李大枝(第 10、11 章); 济南大学张卫民(第 5、12 章)、朱沛华(第 9、13 章)。书中部分插图由山东大学的马莹完成。最后由宋其圣进行了统一整理、补充、修改和定稿工作。

本教材可供化学、应用化学、环境工程、生命科学、材料科学等专业的大学生学习使用, 也可供从事化学及相关专业教学和研究的教师、研究生、工程技术人员参考使用, 还可作为化学专业、应用化学专业、化工专业硕士研究生入学考试的参考书。

本书的编著出版是山东省教育厅重点教学研究项目内容之一, 也是山东省精品课程建设计划内容之一。在本书的编写、出版过程中, 得到了吉林大学宋天佑教授、山东大学教务处王宪华副处长的关心和支持; 化工出版社从本书的策划、编写到出版自始至终给予高度重视和关心。在此, 全体参编人员对他们一并表示诚挚的谢意。

限于作者水平, 书中疏漏之处在所难免, 恳请读者批评指正。

编者

2008 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论 Preface	1
1.1 什么是化学 (What is Chemistry?)	1
1.2 化学变化的特征 (The Characteristics of Chemical Change)	2
1.3 化学实验的重要性 (The Importance of Chemical Experiments)	3
1.4 化学的分支 (The Divisions of Chemistry)	3
1.5 无机化学的重要性 (The Importance of Inorganic Chemistry)	4
1.6 有效数字 (Available Digits)	6
第 2 章 物质的状态 States of Materials	7
2.1 气体 (Gas)	7
2.2 液体 (Liquid)	13
2.3 固体 (Solid)	17
2.4 水和溶液 (Water and Solution)	23
2.5 等离子体 (Plasma)	28
习题	33
第 3 章 化学热力学初步 Chemico-Thermodynamics	36
3.1 基本概念 (Basic Concepts)	36
3.2 热力学第一定律 (The First Law of Thermodynamics)	38
3.3 热化学 (Thermochemistry)	39
3.4 化学反应进行的方向 (Direction of The Chemical Reaction)	42
习题	45
第 4 章 化学反应速率和化学平衡 The Rates of Chemical Reactions and Chemical Equilibrium	48
4.1 化学反应速率 (The Rates of Chemical Reactions)	48
4.2 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	53
习题	58
第 5 章 电解质溶液 Electrolyte Solution	61
5.1 电解质溶液理论 (The Theory of Electrolyte Solution)	61
5.2 酸碱电离平衡 (Acid-Base Dissociation Equilibrium)	63
5.3 沉淀溶解平衡 (Precipitation and Dissolution Equilibrium)	75

习题	79
第 6 章 氧化还原反应 Oxidation-Reduction Reaction	83
6.1 基本概念 (Basic Concepts)	83
6.2 电极电势 (Electrode Potential)	84
6.3 电解 (Electrolysis)	92
习题	96
第 7 章 原子结构 Atomic Structure	99
7.1 氢原子光谱和玻尔氢原子理论 (Hydrogen Atomic Structure and Bohr Hydrogen Atomic Theory)	99
7.2 微观粒子的运动规律 (The Kinetic Rule of Microscopic Particles)	101
7.3 原子的量子力学模型 (Atomic Quantum Mechanical Model)	103
7.4 原子核外电子的排布与元素周期律 (Arrangement of Electrons Outer of Atomic Nucleus and Element Periodicity)	108
习题	117
第 8 章 化学键和分子结构 Chemical Bond and Molecular Structure	119
8.1 离子键理论 (Ionic Bond Theory)	119
8.2 共价键理论 (Covalent Bond Theory)	122
8.3 金属键理论 (Metal Bond Theory)	136
8.4 分子间作用力和氢键 (Intermolecular Force and Hydrogen Bond)	138
8.5 离子的极化和变形性 (Polarization and Metamorphosis of Ion)	141
8.6 晶体的基本类型和结构 (Basic Types and Structure of Crystal)	143
习题	144
第 9 章 配位化合物 Coordination Compounds	147
9.1 配位化合物的基本概念 (Basic Concepts of Coordination Compounds)	147
9.2 配位化合物的化学键理论 (The Chemical Theory of Coordination Compounds)	152
9.3 配合平衡 (Coordination Equilibrium)	163
9.4 配位化合物的稳定性 (Stability of Coordination Compounds)	167
习题	167
第 10 章 卤素 Halogen Family Elements	170
10.1 卤素的通性 (General Characteristics of Halogen)	170
10.2 卤素单质 (Simple Substance of Halogen)	171
10.3 卤化氢 (Hydrogen Halides)	174
10.4 金属卤化物和卤素互化物 (Metal Halides and Interhalogen)	177
10.5 卤素的含氧化合物 (Oxycompounds of Halogen)	178
10.6 拟卤素 (Pseudohalogen)	181
习题	181

第 11 章 氧族元素 Oxygen Family Elements	183
11.1 氧族元素的通性 (General Characteristics of Oxygen Family Elements)	183
11.2 单质 (Simple Substance)	184
11.3 氢化物 (Hydrides)	186
11.4 硫的含氧化合物 (Oxycompounds of Sulfur)	188
11.5 氧及其化合物 (Oxygen and Its Compounds)	191
习题	194
第 12 章 氮族元素 Nitrogen Family Elements	196
12.1 氮族元素的通性 (General Characteristics of Nitrogen Family Elements)	196
12.2 氮及其化合物 (Nitrogen and Its Compounds)	198
12.3 磷及其化合物 (Phosphorus and Its Compounds)	205
12.4 砷、锑、铋及其化合物 (Arsenic, Antimony, Bismuth and Their Compounds)	208
习题	211
第 13 章 碳族元素 Carbon Family Elements	214
13.1 碳族元素的通性 (General Characteristics of Carbon Family Elements)	214
13.2 碳及其化合物 (Carbon and Its Compounds)	216
13.3 硅及其化合物 (Silicon and Its Compounds)	218
13.4 锗、锡、铅及其化合物 (Germanium, Tin, Lead and Their Compounds)	220
习题	224
第 14 章 硼族元素 Boron Family Elements	227
14.1 硼族元素的通性 (General Characteristics of Boron Family Elements)	227
14.2 硼族元素的单质 (Simple Substance of Boron Family Elements)	229
14.3 硼族元素的化合物 (Compounds of Boron Family Elements)	232
习题	237
第 15 章 碱金属和碱土金属 Alkali Metals and Alkaline Earth Metals	238
15.1 通性 (General Characteristics)	238
15.2 碱金属和碱土金属的单质 (Simple Substance of Alkali Metals and Alkaline Earth Metals)	239
15.3 碱金属和碱土金属的化合物 (Compounds of Alkali Metals and Alkaline Earth Metals)	241
习题	245
第 16 章 过渡元素 (I)——铜、锌副族 Transition Element (I)—Copper Subgroup and Zinc Subgroup	247
16.1 铜副族 (Copper Subgroup)	247
16.2 锌副族 (Zinc Subgroup)	252
习题	256
第 17 章 过渡元素 (II)——ⅢB—Ⅷ族 Transition Element—ⅢB—Ⅷ Subgroup	259
17.1 元素的通性 (General Characteristics)	259
17.2 钛副族 (Titanium Subgroup)	262

17.3 钒副族 (Vanadium Subgroup)	263
17.4 铬副族 (Chromium Subgroup)	264
17.5 锰副族 (Manganese Subgroup)	266
17.6 铁系元素 (Ferrum Group Elements)	268
17.7 铂系元素 (Platinum Group Elements)	276
习题	279

第 18 章 无机物的某些性质变化规律 The Changing Rules of Some Properties of

Inorganic Substance	283
18.1 无机酸的酸性 (Acidity of Inorganic Acid)	283
18.2 无机含氧酸的氧化性 (Oxidisability of Inorganic Oxyacids)	286
18.3 无机盐的热分解 (Thermal Decomposition of Inorganic Salts)	288
18.4 无机盐的水解 (Hydrolysis of Inorganic Salts)	290
18.5 无机物的颜色 (Color of Inorganic Substance)	292
习题	295

第 19 章 镧系元素和锕系元素 Lanthanides and Actinides

19.1 镧系元素 (Lanthanides)	297
19.2 锕系元素 (Actinides)	301
习题	304

第 20 章 氢和稀有气体 Hydrogen and Rare Gases

20.1 氢 (Hydrogen)	305
20.2 稀有气体 (Rare Gases)	316
习题	328

附录 1 化学常用计量单位

附录 2 矿物硬度 (以莫氏硬度计)

附录 3 无机化合物的命名原则

附录 4 某些单质、化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $\Delta S_m^\ominus$

附录 5 某些水合离子的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $\Delta S_m^\ominus$

附录 6 弱酸、弱碱的电离常数 (298K)

附录 7 难溶化合物的溶度积 (室温)

附录 8 标准电动势 (298K)

附录 9 配 (络) 离子稳定常数 (室温)

附录 10 常见化学键的键长和键能

参考文献

第1章 绪 论

Preface

1.1 什么是化学 (What is Chemistry?)

1.1.1 化学是一门古老的基础学科

所谓古老是指自从有了人类就有了化学知识。例如：钻木取火——温度对化学反应速度的影响；铸剑——冶金化学的初期；炼丹术——药物化学的初期；陶器——陶瓷化学；印染等。早在公元前 8000 年新石器时代早期，我国已开始制造陶器；在距今五六千年的仰韶文化时期，已有图案美丽的细泥彩陶制品；1962 年在江西万年县大源仙人洞发现了有夹砂的红陶残片。而公元前 4 世纪战国时期关于青铜的制造原则“六齐”是世界上最早对合金规律的认识；春秋末期成书的《考工记》中记述有：“金有六齐，六分其金而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金而锡居二，谓之削杀矢之齐；金锡半，谓之鉴燧之齐。”这是世界上已知关于合金成分规律的最早记载。其中的“金”应理解为青铜或纯铜，与古代青铜器的化学分析结果相对照，虽不尽一致，但从原理上看，表明战国时期人们对合金成分、性能和用途之间的关系已有所认识。

1957 年、1959 年两次在甘肃武威县距今四千余年的新石器晚期遗址中发现的二十多件铜器，已经充分证明我们祖先掌握的铜的冷锻和熔铸技术比欧洲早几百年。我国汉代（公元前 100 多年）就已有点金术和炼丹术，用汞制轻粉（氯化亚汞）就是一个很好实例，其化学反应式为：



公元 8 世纪后我国的点金术和炼金术才通过商人传入波斯（今伊朗）和欧洲。公元 7 世纪唐代药王孙思邈所著《伏硫磺法》中记载有类似“一硫二硝三木炭”的黑火药配方：



汉朝开始就有很精致的彩陶生产，所用染料均是无机物。

所谓基础是指很多学科都以化学为基础，如目前发展较快的一些前沿学科——生命科学、材料科学、信息科学、环境科学等，都是以化学作为基础的，与化学密不可分。

1.1.2 化学是一门应用科学

所有生物（包括人）的生存都依赖于物质，而化学正是研究物质的组成、结构、性质、合成、分离方法及其应用的学科。截止到 20 世纪末，物质的种类已达到 2300 多万种，其中大多是由化学家合成出来的。正是利用了这些物质，人类的生活才会不断改善，社会才会不断进步。

1.1.3 化学是一门以实验为主、理论和实验相结合的学科

在理论化学飞速发展以前,所有的化学成果都来源于化学实验。随着近些年理论化学特别是量子化学的发展,有些研究已能够只通过理论计算来实现,但其计算结果仍然离不开化学实验的辅助和佐证。因此,一个真正的化学家需要掌握深厚的化学基础理论知识、熟练的化学实验技能、敏锐和广阔的思路、一定的数理和计算机知识。

1.1.4 化学研究的层次

唯物辩证法认为,物质是无限可分的。物质可以分割为分子、原子、电子或其他“基本粒子”,它们都是物质无限分割序列中的各个不同层次,各具不同的特点。化学研究的是由分子分割为原子这个层次的过程中所表现出来的某些规律。恩格斯在《自然辩证法》一书中称化学为“关于原子运动的科学”,又称化学变化为“永恒的分子变化”,极为深刻地阐明了物质化学运动的特殊本质。可以说化学主要是在分子、原子、离子层次上研究物质的组成、结构、性质相互变化及其变化过程中能量变化的科学。

1.1.5 化学研究的对象

化学研究的是物质,包括实物和场(如晶体场理论、配位体场理论等)。具体地说,研究的是物质的组成、结构、性质及其相互关系、化学变化及其变化中的能量变化;研究物质的合成、提纯、分离方法;研究物质的应用。重点研究内容有:①新物质(特别是新型功能材料、新型药物、新兴肥料、新兴农药、催化剂、添加剂、染色剂、保健品等)的制备、分离、应用;②物质的化学变化及其伴随的能量变化;③生命中的化学现象。

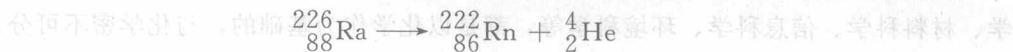
1.2 化学变化的特征 (The Characteristics of Chemical Change)

物质运动可以分为三种形式:物理运动、化学运动、生命运动。化学运动也称化学变化,是一定量的物质在一定的条件下变成另外完全不同的新物质的过程。

1.2.1 化学变化是质变

过去曾用变化过程中是否有质变或有没有新物质生成来分别化学变化与物理变化。在化学变化中,物质的组成的确发生质变,但也不能绝对地讲物理变化中就不发生物质的质变、没有新物质产生。这实际上是把物质仅仅限于化学中的实物了,而把光子、电子和各种场就不看作是物质了。

在核裂变或核聚变过程中,均有粒子质变和新粒子的产生,例如:

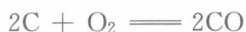
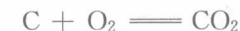


尽管明显的是一种质变,但人们常常将这种运动形式纳入物理运动(物理变化)的范畴。所以不能只用有没有质变来区分物理变化和化学变化,而应该具体地分析质变的不同内容。化学变化中发生的是分子组成的质变,是组成物质的原子、离子、原子团结合方式的改变,原子核的组成并没有任何变化。核反应是原子核组成的质变,所以不是化学变化。

发光现象常常伴随着分子或原子中电子运动状态的改变(能级跃迁),当它还没有引起分子组成的质变时,它便不是化学变化,而是物理变化。一旦发展到引起分子组成的质变,便属于光化学反应的范围。

1.2.2 遵守质量守恒定律

按照爱因斯坦的相对论,只要有能量的改变就有质量的改变,但由于化学反应中的能量变化相对较小,而且改变的只是组成物质的基本粒子的势能和动能,因此可以认为化学反应前后物质的总质量保持不变,这正是配平化学反应方程式的依据。



1.2.3 化学变化总是伴随有能量变化

化学变化是旧化学键断裂、新化学键形成的过程,而旧化学键的断裂需要能量,新化学键的形成释放能量,由于化学键不同,能量的吸收和释放在绝大多数情况下不等,所以,化学变化总是伴随有能量变化。化学能可以通过不同的方式和渠道转化为电能、热能、光能等,为人们所利用,这正是电池、内燃机、火力发电厂、核电站、核武器、普通炸弹等工作的依据。

1.3 化学实验的重要性 (The Importance of Chemical Experiments)

帮助人们认识物质的物理化学性质。所有物质特别是新物质的性质都是化学工作者通过化学实验或者化学仪器测量出来的。特别是一些功能材料的气敏性、热敏性、磁性、电性、光学性质等。

揭示化学变化的规律。绝大多数的化学规律来源于实验,或是通过实验加以修正,例如物质不灭定律、定比定律、倍比定律、当量定律、阿伏伽德罗定律……

检验化学理论的正确性和准确性。随着化学的发展、物质的增多,人们经常在实验中发现一些用以往理论难以解释的结果,因此不得不对这些理论进行修正,甚至推翻旧理论建立新理论。例如原子结构理论的发展、化学键理论的发展、酸碱理论的发展……

合成新物质并对其性能进行研究,寻找新的用途,服务于人类。现在几乎所有新物质都是化学工作者通过实验合成的,通过实验不仅寻找其最佳合成路线,为工业生产提供合理方案,而且要寻找它们的分离、提纯方法,寻找它们的功能和应用价值。

揭示生命中的化学现象,研究影响人类健康的物质因素。人体内含有几百种酶,不同酶的组成、结构和性质均不相同,生物化学家正是通过实验来研究不同元素对酶结构和性质的影响,通过改变人体中酶的活性,消除体内疾病,增强人的体质,延长人的寿命。

1.4 化学的分支 (The Divisions of Chemistry)

最初的分支:无机化学,有机化学。

近代分支：无机化学，有机化学，分析化学，物理化学。

现代分支：无机化学，有机化学，分析化学，物理化学，高分子化学。

新兴学科：材料化学，生物化学，环境化学，绿色化学，药物化学，土壤化学，地球化学，食品化学……

1.5 无机化学的重要性(The Importance of Inorganic Chemistry)

1.5.1 历史的简单回顾

无机化学是化学发展史上最早建立的一个分支学科，可以称为化学的鼻祖。人们最初认识和应用的物质几乎全部是无机物，涉及的领域包括铸剑、炼丹、制陶等。无机化学学科形成的标志是19世纪70年代初门捷列夫元素周期表的建立，它揭示了元素性质的周期性变化规律，使化学提到了唯物辩证的高度，充分体现了从量变到质变的客观规律性。19世纪末20世纪初，随着有机化学的形成和发展，化学家把精力主要集中在了有机物的合成与应用上。直到20世纪40年代，原子能工业和半导体工业的兴起才掀起了无机化学的第二次发展浪潮。20世纪70年代，宇航、催化、能源、生物化学的发展促成了无机化学的第三次发展浪潮。20世纪90年代，材料学科的形成和生命科学、信息科学的进一步发展促成了无机化学的第四次发展浪潮。

目前，无机化学正从描述性的科学向推理性的科学过渡，从定性向定量过渡，从宏观向微观深入，从单一向纵向交叉学科深入，一个全面完整的、理论化的、量化的和微观化的现代无机化学新体系正在迅速地建立起来。

1.5.2 无机化学的分支

随着无机化学的蓬勃发展，无机化学逐渐向其他学科渗透，并与其他学科相互交融，形成了一系列的分支学科。如无机合成、配位化学、丰产元素化学、稀土元素化学、生物无机化学、固体无机化学、无机材料化学、物理无机化学、元素有机化学、金属有机化学、同位素化学、放射化学与核化学等。

1.5.3 目前无机化学的几个前沿领域

1.5.3.1 无机材料化学(固体无机化学)

社会的发展和人类的进步需要各种各样具有特殊功能的材料。从化学角度上讲，这些功能材料可分为无机材料和有机高分子材料。无机材料化学是研究无机材料的制备、组成、结构、性质和应用的科学。其学科形成的标志可以认为是1960年Kingery的《陶瓷导论》(《Introduction to Ceramics》)的问世。之后几十年，无机材料化学家合成了大量具有特殊电导、磁性和光学性质的功能材料，并已被广泛使用。

众所周知，氢是一种资源丰富的无污染燃料，但氢气的储运一直是一个令人十分棘手的难题。化学家经过大量实验发现并合成了一大类具有特殊吸氢功能的化合物。其中性能最好的是 LaNi_5 。稍加压力下，1g LaNi_5 可以吸收100多毫升氢气，形成特殊的间隙化合物，减压时氢气即可放出。计算机的飞速发展对信息储存材料的要求越来越高，这些磁记录材料或光记录材料是具有特殊结构的氧化铁、氧化铬、铁酸钡或 $\text{Sm}^{2+}/\text{CaF}_2$ 、 $\text{Eu}^{3+}/\text{CaSO}_4$ 等化合物。新型光导纤维(氟化玻璃)材料可以把光信号从亚洲传输到美洲而不需任何中继站，这种材料在近几

年已经实现工业化生产和应用。新近合成的一些ⅢA-V A 和ⅣA-V A 半导体材料具有极其优良的性能,其中 Si_3N_4 的厚度即使在 $0.2\mu\text{m}$ 以下,仍然具有极好的绝缘性能。而超导材料和在超高压、超高温、强磁场和低温下合成的材料,都可能有意想不到的功能。

目前,无机材料化学家研究的一些热点材料如下:

• 光导纤维——电信、计算机网络信号的传输。一根细如发丝的光导纤维可同时供 2 万 5 千人通话而互不干扰。

- 高容量的磁性材料——计算机芯片、磁盘、磁带等。
- 敏感材料——热敏材料、气敏材料、光敏材料、湿敏材料等。
- 非线性光学材料——生产激光器。
- 高能半导体——液晶显示超薄电视机。
- 超导材料——无损耗输电。
- 新型催化剂——性能稳定、抗衰老、抗中毒、高效。
- 常温固相反应——无污染、无副产品、节能、省料。
- 常温生产金刚石。
- 隐形材料。

1.5.3.2 生物无机化学

人们已经知道生物体内有 100 多种酶均与微量元素有关。金属元素在生物体中所起的作用正逐渐被认识。生物体绝非过去人们想象中的单纯的有机体,遍及周期表中的很多金属元素特别是一些稀有元素都极其敏感地影响着生物的生存和发展。其中有些金属元素对生命过程有着极为重要的作用。例如,血红素中铁的含量直接影响着氧的传输与消耗;叶绿素中的镁影响着植物对光的吸收与转化;光合体系中的锰和铁对能量的转换有影响;神经系统中的钙离子和钾离子关系着细胞间电信号的传递;人体中钙离子的多少对肌肉的收缩有影响……

生物无机化学属于无机化学、有机化学和生命科学的交叉学科。主要研究元素在生命体内的存在形式、作用和机能。

1.5.3.3 金属有机化学(也称有机金属化学)

人们将含有金属-碳键(—M—C—)的一类化合物称为有机金属化合物(或金属有机化合物)。这类“神奇”化合物的大量涌现,使传统的有机和无机界限趋于消失。在生命体中金属有机化合物的存在和不可替代的作用,使它们逐渐成为化学家研究的热点之一。许多新合成的金属有机化合物常用于一些通常情况下难以实现的有机合成反应,从而取得令人瞩目的成果。例如德国的 Ziegler 和意大利的 Natta 成功地用烷基铝和三氯化钛的混合物使乙烯或丙烯聚合得到了等规聚合物,并因此获得 1963 年的诺贝尔化学奖。英国的 Wilkensen 等人于 1951 年发现了夹心型化合物二茂铁 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$, 其中 Fe 原子位于两个平面 C_5H_5 基之间。这类化合物由于其富电子性而容易发生许多通常情况下难以进行的亲电取代反应,其特殊的成键结构也极大地促进了化学键理论和结构化学的发展。这类化合物还是优良的助燃剂,可以使煤油和柴油充分燃烧,节约能源减少空气污染。1973 年的诺贝尔化学奖就授予了这类化合物的研究人员。目前国内外一些著名大学和研究机构正致力于金属有机化合物的合成、性能和应用研究。

1.5.3.4 稀土元素化学

中国是全世界稀土元素储量最大的国家。稀土元素的单质和化合物常具有一些特殊的物理化学性质。目前人们主要研究稀土元素的提取、分离;研究新型稀土金属和稀贵金属功能化合物的合成、性质、结构及其应用。特别在稀散元素化合物的催化性能、导电性、磁性和光学性能方面研究比较深入。

1.6 有效数字 (Available Digits)

1.6.1 有效数字的含义

有效数字就是实际测量到的数值，允许最后一位是估计数值。不同的物质、不同的实验对有效数字的要求不同。例如，买黄金制品时，称量的数字要求精确到毫克；而买粮食和蔬菜时，只要求精确到两，有时甚至只需精确到公斤。一般的定性实验要求药品的加入量精确到克（或滴），而定量化学实验常常要求药品的加入量精确到毫克，仪器分析实验则常常需要精确到微克。因此，在不同的情况下，表示的数字也就不同。例如，用 100mL 的量筒量取 55mL 盐酸，只能写成 55mL，不能写成 55.0mL 或 55.00mL。当用 50.00mL 的滴定管进行滴定实验时，读取的数字必须精确到 0.01mL，如写成 15.23mL，不能写成 15.2mL，更不能写成 15mL。

1.6.2 有效数字的规定

1.6.2.1 有效数字的确定

1.2004 0.0132 21.1000 15000 0.0020 2.50×10^6 pH=3.45

从左到右，各数值的有效数字位数分别是：五位、三位、六位、不定（二、三、四、五都可能）、两位、三位、两位。

1.6.2.2 有效数字在计算中的确定

加减法：以小数点后面位数最少的为标准。例如：

$$0.38275 + 25.113 + 13.2 = 0.38 + 25.11 + 13.2 = 38.69 = 38.7$$

乘法：以有效数字位数最少的为标准。例如：

$$0.1545 \times 3.1 \div 0.112 = 0.15 \times 3.1 \div 0.11 = 4.227272727 = 4.3$$

对数的运算：整数部分不算有效数字。例如：

$$\lg 567 = 2.753583059 = 2.754$$

具体运算时，对有效数字位数多的数值，先进行取舍，多取一位进行运算，最后结果再四舍五入处理。

在乘除法运算中，对于第一位有效数字是 8 或 9 的数字，其有效数字可多算一位。例如：

$$1.5432 \times 981 = 1.543 \times 981 = 1513.683 = 1514$$

主要原因是相对误差差别不大。 $1 \div 985 = 0.101\%$ ， $1 \div 1010 = 0.099\%$ 。

第2章 物质的状态

States of Materials

物质的分类: { 实物 { 气体: 性质最简单, 研究较透彻
液体: 性质最复杂, 研究不深入
固体: 性质较固定, 研究最前沿
等离子体: 性质复杂、存在条件苛刻, 研究不成熟
场

虽然物质状态的变化属于物理变化, 但在化学变化中经常伴随着物质状态的变化, 反言之, 物质的存在状态往往对物质的化学性质产生巨大的影响。

2.1 气体 (Gas)

气体最基本的性质表现为无限膨胀性和无限掺混性。气体的体积 (V) 受温度 (T)、压力^① (p) 及本身物质的量 (n) 的影响。人们经过多年的研究发现, 对于一气态体系, 在 p 、 V 、 n 、 T 之间存在一固定的关系, 这就是理想气体定律。

2.1.1 理想气体定律和理想气体

2.1.1.1 理想气体状态方程

17 世纪中叶, 英国科学家波义耳 (Boyle R.) 通过研究气体体积随压力的变化提出了波义耳定律: 恒温时, 一定量的气体的体积与压力成反比, 即 $V=K \frac{1}{p}$, 其中 K 是一常数。

18 世纪初法国科学家查理 (Charles) 和盖吕萨克 (Gay-Lussac) 通过研究气体体积随温度的变化提出了查理-盖吕萨克定律: 恒压时, 一定量的气体的体积与热力学温度成正比, 即 $V=CT$, 其中 C 也是一常数。

19 世纪初, 意大利科学家阿伏伽德罗 (Avogadro) 提出了阿伏伽德罗定律: 同温同压下, 相同体积的气体含有相同的分子数。

19 世纪中叶, 法国科学家克拉佩龙 (Claperon) 将波义耳定律、查理-盖吕萨克定律和阿伏伽德罗定律综合在一起提出: 一定量的气体, 其体积和压力的乘积与热力学温度成正比。后经许多科学家的支持和提议才归结成如下的理想气体状态方程 (简称理想气态方程):

$$pV=nRT \quad (2-1)$$

式中, p 表示气体的压力; V 表示气体占有容器的体积; n 表示气体分子的物质的量; T 表示体系的温度; R 是一常数, 称为气体常数, 其数值和单位决定于 p 、 V 的单位, 常用

① 在物理学中压强是指单位面积上所承受的压力, 但在化学上压力就是指压强。在国际单位制中压力和压强含义相同, 本书统一使用“压力”的概念。

的几种数值和单位见表 2.1。

表 2.1 气体常数的几种常用数值和单位

p	V	R	p	V	R
atm	dm ³	0.08206 atm · dm ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹	kPa	dm ³	8.314 kPa · dm ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹
Pa	m ³	8.314 Pa · m ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	mmHg	cm ³	6.236 × 10 ⁴ mmHg · cm ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹

2.1.1.2 理想气体的概念

在任何温度和压力下都能满足理想气态方程的气体称为理想气体。这就要求理想气体必须满足三个条件：分子本身只有质量而没有体积；分子之间没有相互作用力；气体分子与器壁之间的碰撞属于弹性碰撞。值得注意的是，理想气体只是一种理想模型，实际并不存在。它的制定仅仅是为了处理问题的方便，使一些理论有所依据。实际气体只有在某些特定条件下才接近于理想气体，这就要求分子之间的距离足够远，以保证分子本身占有的体积与气体所处容器的体积相比可以忽略不计；分子的运动速度足够快，以减少分子之间相互靠近和相互接触，从而减小气体分子之间的相互作用力。满足这些情况的条件是：高温、低压。因此，通常说，实际气体只有在高温、低压下才接近于理想气体，才能按理想气体处理。

2.1.1.3 理想气态方程的应用

利用理想气态方程可以求算某种未知气体的分子量。根据式(2-1)，可以导出：

$$\begin{aligned} pV &= nRT = \frac{m}{M}RT \\ M &= \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho}{p}RT \end{aligned} \quad (2-2)$$

式中， m 表示气体的质量； M 表示气体的摩尔质量； ρ 表示气体的密度。

【例题 2.1】 一般条件下，惰性气体与大多数物质不发生反应，但氙可以与氟形成多种氟化物 XeF_n 。353K、15.6kPa 时，实验测得某气态氟化氙的密度为 $1.10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试确定该氟化氙的分子式。

解：氟化氙的分子量在数值上应该等于氟化氙的摩尔质量。

在式(2-2)中，如果密度的单位用 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则压力的单位用 kPa， R 的数值和单位取 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，代入式(2-2) 得到

$$M = \frac{\rho}{p}RT = \frac{1.10}{15.6} \times 8.31 \times 353 = 207$$

已知 Xe 的相对原子质量为 131，F 的相对原子质量为 19，则 $131 + 19n = 207$ ， $n = 4$ 。该氟化氙的分子式为 XeF_4 。

由此可见，只要在一定温度和压力下测量出某种气体的密度，就可以求算出该气体的摩尔质量（即分子量）。但在实际实验中发现，对大多数气体来讲，在不同的温度和压力下测量的分子量不同。根本原因在于，通常实验条件下实际气体与理想气体差别较大。只有在高温、低压下，实际气体接近于理想气体时，结果才比较满意。但在实际操作中，温度的控制是没有上限的，因此，总是通过降低压力进行实验，当 p 趋近于 0 时， $\frac{\rho}{p}$ 的值才近似等于

理想气体的数值。通过计算机数据模拟求出 $\frac{\rho}{p}$ 随压力 p 的变化关系，进而求出 $p=0$ 时的 $\frac{\rho}{p}$ 值，再代入式(2-2) 就可以得到较为真实的气体分子量数值。

2.1.2 道尔顿 (Dalton) 分压定律

在一定温度下, 将 1molO_2 放入 1dm^3 容器中其压力为 p_{O_2} , 将 1molN_2 放入 1dm^3 容器中其压力为 p_{N_2} , 如果将 1molO_2 与 1molN_2 同时放入 1dm^3 容器, 体系的总压力 $p_{\text{总}}$ 为多少呢?

1801 年英国化学家道尔顿 (Dalton) 指出, 在一定温度下, 混合气体的总压力等于各组分气体的分压之和。

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 \cdots \quad (2-3)$$

式中, p_i 代表第 i 种组分的分压。某一组分气体的分压是指, 在同样温度下, 当该组分气体单独占有同一容器时所具有的压力。

根据理想气态方程, 不难得到:

$$p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (2-4)$$

【例题 2.2】 273K、101.3kPa 时将 1.00dm^3 干燥的空气慢慢通过二甲醚液体, 测得二甲醚失重为 0.0335g。求 273K 时二甲醚的饱和蒸气压。

解: 二甲醚 (CH_3OCH_3) 的摩尔质量为 $46\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.0335g 二甲醚的物质的量为

$$n_1 = \frac{0.0335}{46} = 7.28 \times 10^{-4} \text{mol}$$

通过二甲醚的干燥空气的物质的量为

$$n_2 = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \times 1.00}{8.31 \times 273} = 4.46 \times 10^{-2} \text{mol}$$

由于实验是在恒压条件下完成的, 体系总压力保持 101.3kPa。根据气体分压定律, 二甲醚的饱和蒸气压应等于混合气体中二甲醚的分压, 即

$$p_{\text{二甲醚}} = p_{\text{总}} x_{\text{二甲醚}} = p_{\text{总}} \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 101.3 \times \frac{7.28 \times 10^{-4}}{7.28 \times 10^{-4} + 4.46 \times 10^{-2}} = 1.63 \text{kPa}$$

为了方便起见, 人们还提出了分体积的概念: 某一组分气体的分体积是指, 在同样温度下, 当该组分气体具有与总压力相同的压力时占有的体积。同样可以得出:

$$V_{\text{总}} = \sum V_i = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots \quad (2-5)$$

$$V_i = V_{\text{总}} x_i \quad (2-6)$$

需要注意的是, 分体积只是一种假想的概念, 实际并不存在, 原因是气体总是充满所处的整个容器。在有些情况下用分体积来处理某些混合气体体系, 比用分压更方便。

2.1.3 格拉罕姆 (Graham) 气体扩散定律

19 世纪初, 英国物理学家格拉罕姆 (Graham) 通过实验发现, 恒温恒压下气体的扩散速度与其密度的平方根成反比:

$$\frac{u_a}{u_b} = \frac{\sqrt{\rho_b}}{\sqrt{\rho_a}} \quad (2-7)$$

前已述及, 由理想气态方程可知, 在恒温恒压下某气体的密度与摩尔质量 (分子量) 成正比, 故

$$\frac{u_a}{u_b} = \frac{\sqrt{M_b}}{\sqrt{M_a}} \quad (2-8)$$

例如氨气和氯化氢气体的扩散实验 (如图 2.1 所示)。在一玻璃管的左端放有浸过浓氨