



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

无机化学

第2版

主 编 张爱平 程向晖



科学出版社

中国科学院软件研究所云规划教材
全国高等医药院校规划教材

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

无机化学

第2版

主 编 张爱平 程向晖
副主编 李雪华 王美玲 乔秀文
编 委 (按姓氏笔画排序)

丁冶春(赣南医学院)

叶建涛(中山大学)

任群翔(沈阳医学院)

李雪华(广西医科大学)

陈志琼(重庆医科大学)

苟宝迪(北京大学医学部)

徐 丽(广东药科大学)

康 杰(福建医科大学)

燕小梅(大连医科大学)

王美玲(内蒙古医科大学)

乔秀文(石河子大学)

杨小丽(长治医学院)

张爱平(山西医科大学)

苗兰兰(山西医科大学)

赵先英(第三军医大学)

高 静(牡丹江医学院)

程向晖(包头医学院)

科学出版社

北 京

郑 重 声 明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教学质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 / 张爱平,程向晖主编. —2版. —北京:科学出版社,2017.1
中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-048852-7

I. ①无… II. ①张… ②程… III. ①无机化学-医学院校-教材 IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 134157 号

责任编辑:王 颖 / 责任校对:张怡君
责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中画美凯印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017 年 1 月第 二 版 印张:25 1/4 插页:1

2017 年 1 月第九次印刷 字数:683 000

定价:69.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

案例版《无机化学》自 2009 年正式出版发行至今已近 7 年,经过多年使用,深受教师和学生的好评,很多院校在教学方面已经积累了宝贵经验,同时随着科学技术的迅猛发展,知识不断更新,教材内容须紧跟国家执业资格考试和研究生入学考试案例分析的命题方向,根据教育部药学专业的培养目标和培养医药应用型、创新型人才的要求,本教材进行了本次修订工作。

《无机化学》是高等医药院校药学类专业的一门重要基础课,同时它对后续的化学课程和专业课程起着至关重要的作用。根据培养高素质应用型和创新型人才的要求,同时考虑到医药院校对本课程的要求及大学一年级学生的实际水平,本教材在内容选择和安排上保持了无机化学学科的科学性和系统性,避免了复杂的理论推导,文字叙述也力求深入浅出、通俗易懂,便于学生自主学习。本教材以创新精神为主,根据“三纲”(教学大纲、执业考试大纲、研究生入学考试大纲),以突出“三基”(基础理论、基本知识、基本技能)、体现“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适用性)和“三特定”(特定的对象、特定的要求、特定的限制)为编写思路,知识点明确,使学生好学,教师好教;注重创新能力和实践能力的培养,为学生知识、素质、能力协调发展创造条件;将教学改革和教学经验融入教材,使学生在尽可能短的时间内掌握所学课程的知识点,培养学生的自主学习能力。

本教材在内容选编方面,具有以下特点:

(1) 注重理论联系实际和专业需要。本教材重点阐述了与医药学等领域紧密相关的内容,如溶液理论、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡;化学热力学、化学平衡和化学反应速率;原子结构理论、分子结构理论和离子键概念;元素化学概念以及 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区元素的一般性质和常见化合物,元素的生物学效应和常用药物。

(2) 在不改变现有教学体制的情况下,每章增加了 3~5 个与该章相关的案例,大多数案例来自于药学或医学的真实例子,描述案例后根据案例提出相关问题,启发学生思维,并结合理论知识对案例进行相应的分析和总结,这样既能激发学生的学习兴趣,又能拓展学生的知识面。

(3) 在每章开始给出学习目标,使学生明确需要掌握、熟悉和了解的知识点。每章的后面给出本章小结,使学生很快掌握学习要点。

(4) 本教材在附录表格中选用了相关的常用物理化学数据,这些资料引自当

今国际上权威期刊或手册的最新数据资料。

(5) 本教材根据 60~90 学时教学计划编写,各院校可以根据专业需要和教学时数,对相关内容进行取舍。

此外,本教材中每章后的习题都配有参考答案,请扫描封底二维码获取。

本教材在编写过程中参考和借鉴了部分著作、教材和文献,在此向有关作者表示感谢;同时得到科学出版社的大力支持,各编者所在学校也给予了支持和帮助,在此谨向他们致以诚挚的谢意。

本教材可作为药学、药物制剂、临床药学、医学检验专业及其他相关专业的教材或参考书,也可供社会读者自学。

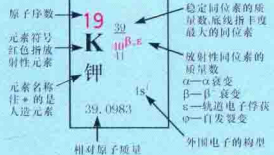
本教材的编写力求做到开拓创新、尽善尽美,但由于时间紧迫、编者水平有限,虽经多次修改和校对,书中仍难免有不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编者

2016年5月20日

元 素 周 期 表

族 周期		s 区										p 区														
		IA		IIA		III A		IV A		V A		VI A		VII A		0	电子层	0 族 电子数								
1	1	1 H 氢 $1s^1$ 1.00794(7)	2 He 氦 $1s^2$ 4.002602(2)											2 He 氦 $1s^2$ 4.002602(2)	K	2										
2	2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941(2)	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012182(3)											5 B 硼 $2s^2 2p^1$ 10.811(7)	6 C 碳 $2s^2 2p^2$ 12.0107(8)	7 N 氮 $2s^2 2p^3$ 14.0067(2)	8 O 氧 $2s^2 2p^4$ 15.9994(3)	9 F 氟 $2s^2 2p^5$ 18.9984032(5)	10 Ne 氖 $2s^2 2p^6$ 20.1797(6)	L	8	2				
3	3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.98976928(2)	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.3050(6)											13 Al 铝 $3s^2 3p^1$ 26.9815386(8)	14 Si 硅 $3s^2 3p^2$ 28.0855(3)	15 P 磷 $3s^2 3p^3$ 30.973762(2)	16 S 硫 $3s^2 3p^4$ 32.065(5)	17 Cl 氯 $3s^2 3p^5$ 35.453(2)	18 Ar 氩 $3s^2 3p^6$ 39.948(1)	M L K	8	8	2			
		d 区										ds 区														
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				IB	II B														
4	4	19 K 钾 $4s^1$ 39.0983(1)	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.078(4)	21 Sc 钪 $3d^1 4s^2$ 44.955912(6)	22 Ti 钛 $3d^2 4s^2$ 47.867(1)	23 V 钒 $3d^3 4s^2$ 50.9415(1)	24 Cr 铬 $3d^5 4s^1$ 51.9961(6)	25 Mn 锰 $3d^5 4s^2$ 54.938045(5)	26 Fe 铁 $3d^6 4s^2$ 55.845(2)	27 Co 钴 $3d^7 4s^2$ 58.933195(5)	28 Ni 镍 $3d^8 4s^2$ 58.6934(2)	29 Cu 铜 $3d^{10} 4s^1$ 63.546(3)	30 Zn 锌 $3d^{10} 4s^2$ 65.38(2)	31 Ga 镓 $4s^2 4p^1$ 69.723(1)	32 Ge 锗 $4s^2 4p^2$ 72.64(1)	33 As 砷 $4s^2 4p^3$ 74.92160(2)	34 Se 硒 $4s^2 4p^4$ 78.96(3)	35 Br 溴 $4s^2 4p^5$ 79.904(1)	36 Kr 氪 $4s^2 4p^6$ 83.798(2)	N M L K	8	18	8	2		
5	5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.4678(3)	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62(1)	39 Y 钇 $4d^1 5s^2$ 88.90585(2)	40 Zr 锆 $4d^2 5s^2$ 91.224(2)	41 Nb 铌 $4d^4 5s^1$ 92.90638(2)	42 Mo 钼 $4d^5 5s^1$ 95.96(2)	43 Tc 锝 $4d^5 5s^2$ 97.9072	44 Ru 钌 $4d^7 5s^1$ 101.07(2)	45 Rh 铑 $4d^8 5s^1$ 102.90550(2)	46 Pd 钯 $4d^9$ 106.42(1)	47 Ag 银 $4d^{10} 5s^1$ 107.8682(2)	48 Cd 镉 $4d^{10} 5s^2$ 112.411(8)	49 In 铟 $5s^2 5p^1$ 114.818(3)	50 Sn 锡 $5s^2 5p^2$ 118.710(7)	51 Sb 锑 $5s^2 5p^3$ 121.760(1)	52 Te 碲 $5s^2 5p^4$ 127.60(3)	53 I 碘 $5s^2 5p^5$ 126.90447(3)	54 Xe 氙 $5s^2 5p^6$ 131.293(6)	O N M L K	8	18	18	8	2	
6	6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9054519(2)	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.327(7)	71 Lu 镥 $5d^1 6s^2$ 174.9668(1)	72 Hf 铪 $5d^2 6s^2$ 178.49(2)	73 Ta 钽 $5d^3 6s^2$ 180.94788(2)	74 W 钨 $5d^4 6s^2$ 183.84(1)	75 Re 铼 $5d^5 6s^2$ 186.207(1)	76 Os 锇 $5d^6 6s^2$ 190.23(3)	77 Ir 铱 $5d^7 6s^2$ 192.217(3)	78 Pt 铂 $5d^9 6s^1$ 195.078(2)	79 Au 金 $5d^{10} 6s^1$ 196.966569(4)	80 Hg 汞 $5d^{10} 6s^2$ 200.59(2)	81 Tl 铊 $6s^2 6p^1$ 204.3833(2)	82 Pb 铅 $6s^2 6p^2$ 207.2(1)	83 Bi 铋 $6s^2 6p^3$ 208.98040(1)	84 Po 钋 $6s^2 6p^4$ 208.9824	85 At 砹 $6s^2 6p^5$ 209.9871	86 Rn 氡 $6s^2 6p^6$ 222.0176	P O N M L K	8	18	32	18	8	2
7	7	87 Fr 钫 $7s^1$ [223.0197]	88 Ra 镭 $7s^2$ [226.0254]	103 Lr 铹 $6d^1 7s^2$ 262.1097	104 Rf 𬬻 $6d^2 7s^2$ [261.1088]	105 Db 𬬼 $6d^3 7s^2$ [262.1144]	106 Sg 𬬾 $6d^4 7s^2$ [266.1219]	107 Bh 𬬿 $6d^5 7s^2$ [264.12]	108 Hs 𬮀 $6d^6 7s^2$ [277]	109 Mt 𬮁 $6d^7 7s^2$ [268.1388]	110 Ds 𬮂 $6d^8 7s^2$ [271]	111 Rg 𬮃 $6d^9 7s^2$ [272.1535]	112 Cn 𬮄 $6d^{10} 7s^2$ [285]	114 Uuq 𬬥 $7s^2 7p^1$ [289]	116 Uuh 𬬧 $7s^2 7p^1$ [289]	118 Uuo 𬬨 $7s^2 7p^1$ [293]										



注:
1. 相对原子质量录自2005年国际相对原子质量表,以 ^{12}C 为基准,相对原子质量未位数的准确度加挂在其后括号内。
2. 商品I的相对原子质量范围为6.939-6.996。
3. 稳定元素列有天然丰度的同位素;天然放射性元素选列较重要的同位素;人造元素只列半衰期最长的同位素。

f 区	镧系										锕系																	
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
	57 La 镧 $5d^1 6s^2$ 138.905447(7)	58 Ce 铈 $4f^1 5d^1 6s^2$ 140.116(1)	59 Pr 镨 $4f^3 6s^2$ 140.90765(2)	60 Nd 钕 $4f^4 6s^2$ 144.242(3)	61 Pm 钷 $4f^5 6s^2$ 144.9127	62 Sm 钐 $4f^6 6s^2$ 150.36(2)	63 Eu 铕 $4f^7 6s^2$ 151.964(1)	64 Gd 钆 $4f^7 5d^1 6s^2$ 157.25(3)	65 Tb 铽 $4f^9 6s^2$ 158.92535(2)	66 Dy 镝 $4f^{10} 6s^2$ 162.500(1)	67 Ho 铈 $4f^{11} 6s^2$ 164.93032(2)	68 Er 铒 $4f^{12} 6s^2$ 167.259(3)	69 Tm 铥 $4f^{13} 6s^2$ 168.93421(2)	70 Yb 镱 $4f^{14} 6s^2$ 173.054(5)	89 Ac 锕 $6d^1 7s^2$ [227.0277]	90 Th 钍 $6d^2 7s^2$ 232.03806(2)	91 Pa 镤 $5f^2 6d^1 7s^2$ 231.03688(2)	92 U 铀 $5f^3 6d^1 7s^2$ 238.02891(3)	93 Np 镎 $5f^4 6d^1 7s^2$ 237.0482	94 Pu 钚 $5f^6 7s^2$ 244.0642	95 Am 镅 $5f^7 7s^2$ 243.0614	96 Cm 锔 $5f^7 6d^1 7s^2$ 247.0704	97 Bk 锫 $5f^9 7s^2$ 247.0703	98 Cf 锿 $5f^{10} 7s^2$ 251.0796	99 Es 镱 $5f^{11} 7s^2$ 252.0830	100 Fm 镆 $5f^{12} 7s^2$ 257.0951	101 Md 镈 $5f^{13} 7s^2$ 258.0984	102 No 锿 $5f^{14} 7s^2$ 259.1010

目 录

前言

第一章 绪论	(1)	第七章 缓冲溶液	(108)
第一节 无机化学的发展和研究内容	(1)	第一节 缓冲溶液的概念及组成特点	(108)
第二节 无机化学与药学	(3)	第二节 缓冲溶液的 pH	(109)
第三节 无机化学课程的基本内容和学习方法	(5)	第三节 缓冲作用原理	(113)
第二章 化学热力学基础	(7)	第四节 缓冲容量和缓冲范围	(115)
第一节 热力学的一些基本概念	(8)	第五节 缓冲溶液的配制	(117)
第二节 热力学第一定律和化学反应热效应	(11)	第六节 缓冲溶液在医药中的应用	(119)
第三节 化学反应的方向性	(19)	第八章 难溶强电解质的沉淀溶解平衡	(123)
第三章 化学平衡	(33)	第一节 难溶强电解质的沉淀溶解平衡	(123)
第一节 化学平衡	(34)	第二节 影响沉淀溶解平衡的因素	(126)
第二节 化学平衡的移动	(37)	第三节 沉淀溶解平衡在医药中的应用	(135)
第四章 化学反应速率	(43)	第九章 氧化还原与电极电势	(139)
第一节 化学反应速率及其表示方法	(43)	第一节 氧化还原反应的基本概念	(139)
第二节 反应机理和反应级数	(45)	第二节 原电池与电极电势	(141)
第三节 化学反应速率理论简介	(49)	第三节 影响电极电势的因素	(148)
第四节 温度对化学反应速率的影响	(52)	第四节 电极电势和电池电动势的应用	(151)
第五节 催化剂和酶	(53)	第五节 元素电势图	(157)
第五章 溶液	(58)	第十章 原子结构和元素周期律	(163)
第一节 溶解	(58)	第一节 氢原子的 Bohr 模型	(164)
第二节 混合物的组成标度	(61)	第二节 氢原子的量子力学模型	(167)
第三节 稀薄溶液的依数性	(64)	第三节 多电子原子的结构	(175)
第四节 强电解质溶液	(79)	第四节 原子的电子组态与元素周期表	(178)
第六章 弱电解质与酸碱平衡	(85)		
第一节 弱电解质溶液的解离平衡	(85)		
第二节 酸碱理论	(90)		
第三节 酸碱溶液 pH 的计算	(98)		

第十一章 离子键、共价键和分子间作用力	(189)	第十六章 d 区元素	(318)
第一节 离子键和离子晶体	(189)	第一节 过渡元素概述	(318)
第二节 共价键理论	(196)	第二节 钛与钒	(321)
第三节 分子间作用力	(216)	第三节 铬、钼和钨	(324)
第十二章 配位化合物	(223)	第四节 锰	(328)
第一节 配位化合物的基本概念	(223)	第五节 铁系元素	(331)
第二节 配合物的化学键理论	(227)	第六节 铂系元素	(336)
第三节 配位平衡	(237)	第七节 d 区元素生物学效应及常用	
第四节 螯合物与影响配合物稳定性		药物	(337)
的因素	(243)	第十七章 ds 区元素	(342)
第五节 配合物在医药中的应用	(246)	第一节 铜族元素	(342)
第十三章 生命活动与化学元素	(250)	第二节 锌族元素	(348)
第一节 人体内元素的组成、分类和		第三节 生物学效应及常用药物	(352)
作用	(250)	第十八章 f 区元素	(358)
第二节 几种常见有毒元素	(253)	第一节 镧系元素	(358)
第三节 化学元素与癌症	(255)	第二节 锕系元素	(368)
第十四章 s 区元素	(258)	主要参考文献	(374)
第一节 氢	(258)	附录	(376)
第二节 碱金属和碱土金属的单质		附录一 我国的法定计量单位	(376)
.....	(263)	附录二 一些物理和化学的基本常数	
第三节 碱金属和碱土金属的化合物		(378)
.....	(269)	附录三 弱酸(弱碱)在水中的解离常数	
第四节 锂和铍的特殊性和对角线规则		(379)
.....	(276)	附录四 一些难溶化合物的溶度积	
第五节 钾、钠、钙、镁和锂的生物学效应		(298.15 K)	(381)
.....	(278)	附录五 一些金属配合物的累积稳定	
第十五章 p 区元素	(281)	常数	(382)
第一节 硼族元素	(281)	附录六 一些物质的基本热力学数据	
第二节 碳族元素	(285)	(384)
第三节 氮族元素	(292)	附录七 一些电对的标准电极电位	
第四节 氧族元素	(301)	(298.15K)	(390)
第五节 卤素	(308)	中英文词汇对照表	(392)
第六节 稀有气体	(315)	元素周期表	

第一章 绪 论

第一节 无机化学的发展和研究内容

一、化学是研究物质物理与化学变化的科学

化学(chemistry)是自然科学的一个分支,它是研究物质及其变化规律的一门科学。

物质可分为实物和场。实物包括宏观物质和微观物质两类,宏观物质是指肉眼可看到的物质或物体,如课本、书桌、太阳等;微观物质一般是指肉眼不能直接看到的物质,如分子、原子、电子等。场是物质存在的另一种基本形式,包括一切形式的能量。场虽然是无形的,但可以在一定条件下转化为有形物质,同时可在实物间或实物与非实物间互相传递和相互作用,例如,光可以在实物与非实物间传递,也可在实物与实物间传递;又如,物质燃烧可从有形的物质转化为无形的热。

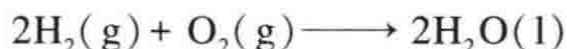
每种物质都有其特定的结构和性质,而且可以发生变化。

(1) 1941年,美国科学家 Anderson(安德森)用中子轰击 Hg 得到了 Au,其变化式为:



又如核反应: ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1\text{n} \longrightarrow {}_{56}^{142}\text{Ba} + {}_{36}^{91}\text{Kr} + 3{}_0^1\text{n}$

(2) 氢气与氧气反应生成水,其反应式为:

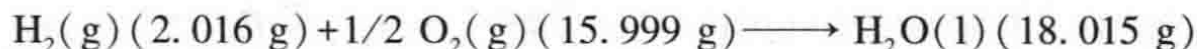


上述两类反应均发生了物质变化和生成了新物质,均属化学变化,但它们有本质区别。前者原子核发生了变化,而后者原子核没有发生变化。

化学变化具有以下三个特征:

(1) 发生了质的变化。在化学变化中,不同分子中的原子重新组合——生成新物质,同时也是旧化学键断裂和新化学键生成的过程。例如,氢气与氧气反应生成了新物质水。

(2) 遵循质量守恒定律。即化学变化前后所有元素的原子核总数、核外电子数总数和总电荷数相等。如:



(3) 遵循“能量守恒定律”(热力学第一定律)。化学变化伴随着能量的变化,但反应过程中系统和环境的能量总和保持不变。例如,上述氢气与氧气反应生成水,破坏氢气和氧气分子中的化学键需要从环境中吸收 $285.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,而生成水分子形成新的化学键则向环境释放 $285.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量。

因此,化学是在原子、分子、离子层面上研究物质的组成、结构、性质和它们之间的关系,是研究一种物质变为另一种物质的条件、方法及变化规律的科学。

化学是一门中心科学,其与许多其他科学领域紧密相关,这些领域包括:药学、生物学(生命科学)、环境科学、电子学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等。在这些相关的领域中,化学均发挥了十分重要的作用。化学家的任务是研究物质的变化规律,以此规律为原则研究和创新供人类衣、食、住、行的各种新方法和新型材料,如保证粮食供应和提高产量的新方法——制造农药和化肥用于农作物,又如制造新药,保障人类的健康等。

化学传统上分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个分支。随着科学的不断发展,

化学与各种学科如天文学、物理学、数学、生物学、医学、地质学等学科交叉融合,又形成了许多新的交叉学科,如高分子化学、核放射性化学、生物化学、药物化学、地球化学、环境化学、天体化学与宇宙化学、计算化学以及化学信息学等。

二、无机化学的发展过程和研究内容

无机化学(inorganic chemistry)是化学中最古老的分支学科之一。在人类历史早期,由于受当时生存条件和生产力水平的限制,化学研究多以实用为目的,它研究的对象主要为矿物等自然界的无机物。因此,早期的化学发展史几乎是无机化学的发展史。

原始人类已经知晓自然界存在的无机物的一些显著特性并加以利用,进行了制陶、炼铜、冶铁等与无机化学相关的活动。随着陶瓷器、铜器、铁器、食盐、焰硝、石灰、红矾、黄矾等几十种无机物生产过程的发展,人类已掌握了很多无机化学的知识和技术。

古代的炼丹术是希望将丹砂(硫化汞)之类的药剂变成黄金,并炼制出长生不老之丹的方术。炼丹家关于无机物变化的知识主要来自于实验,他们设计发明了加热锅、熔化炉、蒸馏器、研磨器、过滤装置等实验用具。他们所追求的目标虽荒诞,但所用的操作方法和积累的实践经验,却成为化学科学发展的基础。

近代无机化学的建立标志着近代化学的创始。1661年,英国化学家 R. Boyle(波义耳)阐述了元素和化合物的区别,首次提出元素是一种不能再分解的简单物质,这些新概念和新观点,对近代化学的发展做出了重大贡献。1789年,法国化学家 A. L. Lavoisier(拉瓦锡)推翻了燃素学说,创立氧化说以解释燃烧等实验现象,从实验的角度验证并总结了质量守恒定律,使化学从定性转为定量,为近代化学奠定了基础。1803年,英国化学家 J. Dalton(道尔顿)提出原子学说,认为化学元素由不可分的微粒原子构成,同种元素的原子性质和质量均相同,不同元素原子的性质和质量各不相同,不同元素化合时,原子以简单整数比结合,推导并用实验证明倍比定律。原子学说提出后,化学不再以实用为目的,而被确定为科学。

随后无机化学家发现了多种新元素,到19世纪30年代,新元素已达60多种。俄国化学家 D. I. Mendeleev(门捷列夫)研究了这些元素的性质,发现其性质随元素原子量的增加呈周期性变化,并于1869年提出了元素周期律。元素周期律揭示了化学元素隐含于自然系统的分类,对元素及化合物性质的系统研究起了指导作用,成为现代无机化学的基础。此后,无机化学的研究重点转移到无机化合物的提取、制备、化学性质及应用等方面。

20世纪50年代开始,随着原子能、电子工业和计算机行业的崛起,无机化学研究进入了一个崭新的时代。在发现许多新型结构化合物的同时,建立了相关的新概念、新方法、新理论和新领域。至此,一个比较完整的、具有雄厚实验和理论基础的现代无机化学新体系得以形成。

现代无机化学的研究内容极其广泛,它包括所有元素及其化合物(包括无机与有机结合的生物无机化合物)的组成、结构、性质和变化规律,其中结构表征、化学反应的热力学和动力学参数等方面的测定与分析,已融合了众多的现代物理实验方法及理论。

现代无机化学始于一些新理论的建立和新物理方法的发现,例如,量子力学的产生和原子结构理论的形成、化合物的价键理论和分子轨道理论的建立及配合物的晶体场理论等都是现代无机化学的理论基础。运用现代物理实验方法,如X射线、中子衍射、电子衍射、磁共振、光谱、质谱、色谱等,使无机物的研究由宏观深入到微观,同时进入到宏观与微观之间的介观——纳米,将物质的宏观性质与其微观结构相联系。

到了21世纪,无机化学得到了更深入、更全面的发展。此时的无机化学构筑了微观分子与宏观物质之间的多层次的桥梁和通道,打通了微观、介观、宏观的通道,将无机材料研究与物理学相结合,使芯片制作与电子元器件研究达到了前所未有的应用前景与发展速度。在超分子或泛分子的水平上,构筑起分子、液体以及生命体液之间多层次结构的桥梁和通道。为此,我国著名的无机

化学家徐光宪将 21 世纪的化学发展趋势概括为“五多”，即多学科交叉、多层次研究、多尺度探索、多整合发展和多方法协作攻关。

今天，随着现代化学内容的拓宽和与其他学科的更深融合，产生了更多分支，如配位化学、现代无机合成、生物无机化学、原子簇化学、固体无机化学、无机材料化学、稀土化学、同位素化学等。其中无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学已经成为无机化学最活跃的一些领域，而物理无机化学、无机高分子化学、地球化学、宇宙化学、稀有元素化学等新型边缘学科也都生机勃勃。

第二节 无机化学与药学

无机化学与药学关系密切，早在公元前 2000~3000 年，古埃及和中国已开始将无机化合物作为药物使用，如铜和金等金属经常被使用。我国明代李时珍著的《本草纲目》收录的药物有 1892 种，其中矿物类药达 222 种。矿物药是中药的重要组成部分，其主要成分是天然或人工合成的无机物及金属单质。如轻粉（氯化亚汞）、砒霜（三氧化二砷）、炉甘石（碳酸锌）、绿矾（氯化亚铁）、食盐（氯化钠）、朴硝（硫酸钠）、石膏（硫酸钙）等，这些物质作为药物一直沿用至今。2015 年版《中华人民共和国药典》（以下简称《药典》）收录的无机药物就达四十多种。

近代医药学上用于临床的最具代表性的无机药物是具有抗肿瘤作用的铂配合物以及用于抗风湿性关节炎的金化合物。其中顺式二氯二氨合铂(II)（简称顺铂），自 20 世纪 60 年代发现、70 年代用于临床以来，已有了第二代的卡铂、第三代的奥沙利铂等一系列铂的配合物用于肿瘤治疗和研究。另外金化合物在我国古代就已经开始使用，一般作为关节炎的治疗药，目前广泛应用于治疗风湿性关节炎的是金的硫醇类化合物和含磷的金化合物。除此之外，金的化合物还被用于治疗结核病。例如，20 世纪初合成的二氰合金配合物 $K[Au(CN)_2]$ ，近年来又发现其具有抗肿瘤和抗艾滋病活性。另外，一些非铂类配合物的抗肿瘤药是目前临床上治疗生殖泌尿系统及头颈部、食管、结肠等部位癌症的有效抗癌广谱药，如含铋化合物作为治疗胃溃疡的药物已经在临床上使用多年。

除了治疗性药物的研究以外，放射造影诊断药物的研究是另一个发展比较成熟且意义重大的分支。自 Paul Lauterbur（保罗·劳特布尔）首次实现磁共振成像（magnetic resonance imaging, MRI）以来，这种先进的影像诊断技术在医学领域得到迅速发展和广泛应用，各种磁共振造影剂成为人们研究的热点。磁共振造影剂分为顺磁性造影剂、铁磁性造影剂和超顺磁性造影剂三类，其中临床应用较多的是顺磁性造影剂钆喷酸葡胺，但它在体内的分布没有特异性，且消除太快，随后又开发出超顺磁性造影剂氧化铁。

无机化学是药学类专业课程中的第一门化学基础课，它既和中学化学相连，又为后续其他化学和药学课程学习打下基础，承前启后，对实现药学专业的培养目标起着至关重要的作用，也是今后从事药学专业工作所必须掌握的课程。无论在理论课学习还是实验室工作或生产实践中，均应用到许多无机化学的知识与理论规律，下面举两个例子说明。

案例 1-1

2001 年 12 月 14 日，在某医院内科病房，护士给一患者静脉滴注阿莫西林钠克拉维酸钾后，接着滴注乳酸环丙沙星氯化钠注射液，当两种药物在输液器混合接触后，出现大量微黄色的针状结晶沉淀，而输液瓶中的剩余乳酸环丙沙星注射液仍澄清。经实验测定：阿莫西林钠克拉维酸钾注射液的 pH 为 8.76，当 pH 降至 6.59 时产生浑浊，pH 低于 4.13 即有微黄色的针状结晶析出。因此，阿莫西林钠克拉维酸钾注射液与 pH 较低的药物乳酸环丙沙星（pH 3.5~4.5）、庆大霉素（pH 4.0~6.0）配伍时即出现沉淀。滴加 NaOH 试液后，溶液变为澄清。

问题:

1. 如何划分药物的酸碱性?
2. 如何测定或计算溶液的 pH?
3. 物质在溶液中形成沉淀,或沉淀的溶解与什么因素有关?如何控制?

案例 1-2

在维生素 C 注射液的制备实验中,首先在配制容器中加入处方量 80% 的注射用水,通 CO_2 至饱和,加维生素 C 104 g 溶解后,分次缓缓加入 NaHCO_3 49.0 g,搅拌使完全溶解,加入预先配制好的含依地酸二钠(EDTA 二钠盐)0.05 g 和 Na_2SO_3 2.0 g 的水溶液,搅拌均匀,调节药液 pH 在 6.0~6.2,添加 CO_2 饱和的注射用水至 1000 mL,用垂熔玻璃漏斗与膜滤器过滤,溶液中通 CO_2 ,并在 CO_2 气流下灌封,最后于 100°C 流通蒸汽 15 min 灭菌。

问题:

1. 在制备维生素 C 注射液时,为什么要加入较大量的 NaHCO_3 ?
2. 加入依地酸二钠和 Na_2SO_3 的作用是什么?
3. 在制备的整个过程中,为什么要通入 CO_2 ?

无机化学中的很多基本理论和基础知识与药学的理论、实验以及生产密切相关。例如,利用元素的原子结构理论与分子结构理论推测物质的分子结构、理化性质和生物活性,这是现代药物分子设计的基本方法之一。又如,研究药物在胃液中的存在状态与胃液中各种因素的关系时,常配制人工胃液进行模拟实验,固定或改变人工胃液的 pH 以反映被试药物的存在状态和组成变化,需要应用溶液的酸碱理论知识。消化道溃疡的症状之一是胃酸分泌过多,药物治疗方法之一是利用制酸剂中和胃酸,利用了简单的酸碱反应。根据这一反应机制,可以利用一些碱性药物如氢氧化铝等治疗胃溃疡。

此外,化学动力学更是无机化学理论在药学中最紧密应用的分支之一,其常用于衡量药物在体内的吸收、分布、代谢及清除等。其中生物半衰期反映了药物在体内消除(排泄、生物转化及储存等)的速度,表明药物在体内的时间与血药浓度间的关系,它是衡量药物从体内消除快慢的指标。

案例 1-1 分析

上述因药物的配伍使用不当而出现的问题在临床中偶尔会遇到,为保证临床用药的安全性及有效性,应注意不同药物溶液的 pH 差异,避免因药物溶液 pH 的改变所造成的不良后果。可以在本书的“弱电解质与酸碱平衡”以及“难溶电解质的沉淀溶解平衡”章节的学习中得到问题的解答。

案例 1-2 分析

维生素 C 分子中有烯二醇式结构,显强酸性,注射时刺激性大,产生疼痛,加入 NaHCO_3 可以使其部分中和为钠盐,调节维生素 C 至稳定的 pH 6.0,以减轻疼痛,并增强本品的稳定。

维生素 C 易氧化水解,原辅料的质量是影响维生素 C 注射液的关键,空气中的氧气、溶液 pH 和金属离子(特别是铜离子)对其稳定性影响较大。因此,处方中加入抗氧化剂 Na_2SO_3 、金属离子螯合剂(EDTA 二钠盐)及 pH 调节剂,并在工艺中采用充惰性气体 CO_2 等措施,尽量避免药液与金属器皿接触,减少氧化,以提高产品稳定性。通过学习氧化还原反应及配位化合物理论知识,我们就可以获得上述问题的答案。

第三节 无机化学课程的基本内容和学习方法

一、无机化学课程的基本内容

无机化学课程内容分为基本理论和元素各论两大部分。

基本理论主要包括三部分:

(1) 物质的结构理论(原子结构、分子结构、晶体结构和配合物结构),揭示物质构成的规律、物质结构与性质的关系,有助于理解物质变化的本质,预测物质的性质,为药物分子设计提供科学依据。

(2) 化学反应的平衡原理(酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡),定量描述酸碱反应、沉淀-溶解反应、氧化还原反应和配位反应进行的程度或限度。

(3) 化学热力学和化学动力学基础等,预测化学反应的方向,阐明反应机理。

元素各论主要介绍周期表中各族重要元素及其化合物的组成、结构、性质及其规律和应用方面的知识。

二、无机化学的学习方法

(一) 基本理论的学习方法

基本理论是无机化学课程的精髓,必须熟练掌握。学习这部分内容时,要弄清基本概念,弄懂基本原理,在理解的基础上掌握这些知识。对每一个理论和概念,需了解其提出的背景、解释现象采用的方法、实际应用以及其局限性等,从而建立无机化学学科的思维模式。不要单纯地死记硬背和片面地考虑问题,应将学过的知识有机联系起来,这样既有利于深入了解和掌握所学的内容,又有利于运用所学无机化学知识解决自然和生产实践中的相关问题,开创新的应用领域,此外还要敢于对现有理论及知识提出疑问或提出新的观点,培养发散性、批判性思维及独立分析和解决问题的能力。例如,在学习“离子键、共价键和分子间作用力”一章时,能运用价层电子对互斥理论推断一些简单化合物的几何构型,并用杂化轨道理论加以解释,利用分子轨道理论确定一些双原子分子或离子的电子排布式,能给出分子的键型、键数、键级、磁性等结构信息及其稳定性;应用分子间作用力理论可以解释或判断物质的熔沸点、溶解性等规律。学习方法中,无机化学在医药学中的应用是不可或缺的内容,是药学研究与应用的必需内容,否则会出现为了学化学而学化学的局限。

(二) 元素各论的学习方法

元素各论部分主要讨论元素及其化合物的存在、性质、制备和用途,其中性质是最基本的内容,包括物质的酸碱性、溶解性、热稳定性、氧化还原性质和配位反应等。

这部分涉及的元素和化合物及描述性内容较多,初学者往往感到记不住和抓不住要领。因此,对于元素各论的学习,需要剖析元素化学知识的体系,理清脉络,抓住重点。可采用类比法前后联系和归纳总结,找出规律,使这部分内容学习系统化。一方面将无机化学的基本理论应用于具体的元素和化合物的学习中,推断或解释物质的结构和性质;另一方面通过元素和化合物的结构和性质反过来验证并加深对基本理论的理解。例如,能根据原子结构理论写出某一元素原子的电子组态,确定其在周期表中的位置,预测其电负性、电离能、原子半径大小以及常见的氧化值,结合分子结构理论推测该元素单质的金属性或非金属性和化合物酸碱性的变化规律。

(三) 无机化学实验的学习方法

化学是一门实验性很强的科学,掌握无机化学实验的基本操作技能,不但能够为后续实验课

打下基础,为未来解决实际问题做准备,也是每个从事药学专业的科技工作者必须具备的基本功。

对于无机化学实验的学习,需要掌握正确的实验设计和规范的实验操作,客观准确地观察现象,正确记录和合理处理实验数据等。学会应用无机化学理论知识指导和解决实际问题,用实践验证理论。通过设置预习问题,让学生查阅资料,理清实验设计的思路和原理,设法解决实验中的各种问题与障碍,尽可能减小实验误差和提高实验的准确度,并转化学生被动学习的角色,使学生成为实验的设计者和参与者,从而培养学生的综合实验技能。

(四) 学习方法实施的具体步骤

无机化学课程内容多,学时有限,而在有限的时间内,掌握所学知识,应掌握正确的学习方法,提高学习效率。为此,需做到以下几点:

1. 课前认真预习 在预习中,针对案例问题,先通读课本,再细读,同时查阅参考资料,找出答案。将存留的疑难问题记下,带到课堂上。这样听课目的更明确,注意力更集中,针对性更强。它可以培养我们的自学能力和主动学习的好习惯。

2. 课堂专心听课 听课是大学学习中一个非常重要的环节,听课时要紧跟老师的思路,手脑并用,做好听课笔记,记录重点和难点部分。学习老师分析问题的思路 and 解决问题的方法。它有助于提高我们分析和解决问题的能力。

3. 课后及时复习 复习是一个知识再现和巩固的过程。课后以最简洁的文字或关键词概括每章的概念或定律,寻找各概念间的联系,分清各定律的使用条件,总结概念与定律的关系,使整章书的内容形成一个清晰的网络,更加条理化和系统化,使课本从厚读薄。同时选择性地练习每章后的习题。先认真审题,然后从不同的角度和层次考虑,运用不同的方法进行分析研究,获得最佳解题方法。通过复习和练习,我们可以巩固所学知识,并真正理解和灵活应用所学知识。此外,我们还可以利用图书馆和网络上的辅导书籍及参考资料,不但能从中寻找疑难问题的答案,还能开阔视野,拓展知识。

(张爱平)

第二章 化学热力学基础

学习目标

掌握 Hess 定律、化学反应热的几种计算方法和化学反应熵变以及 Gibbs 自由能变的计算,能正确运用 Gibbs 自由能变判断化学反应的方向和限度。

熟悉 热力学能、焓、熵、Gibbs 自由能等状态函数及改变量的物理意义,自发过程的基本特点,化学反应的等温方程式。

了解 反应进度的概念、可逆过程及其基本特点。

案例 2-1

在自然界中,我们可以观察到许多能够自动发生的变化,如水从高处自动地流向低处,直到水位差等于零;气体自动地从压力大的一方向压力小的一方扩散,直到无压力差为止;热自动地从高温物体传递到低温物体,直到没有温差为止。对于一个化学反应,如



该反应会自动地向哪个方向进行? 反应过程中的能量又如何变化?

问题:

1. 在一定条件下,如何判断一个化学反应能否自发进行?
2. 若能发生,它进行到什么程度? 其能量如何变化?
3. 改变温度、压力等外界条件,对反应将产生什么影响?

热力学(thermodynamics)是研究宏观过程中各种形式的能量转化规律的科学。19 世纪建立的热力学第一定律和第二定律奠定了热力学的基础,20 世纪初建立的热力学第三定律使热力学趋于完善。热力学第一定律和第二定律是经验定律,但至今尚未违背热力学第一定律和第二定律的事件发生。应用热力学的原理和方法来研究化学反应过程中物质和能量变化规律的学科称为化学热力学(chemical thermodynamics)。其主要任务就是研究和解决化学反应的能量转化及规律以及反应的方向和限度。

热力学只讨论系统物质的宏观性质和规律,处理原子和分子的大量集合的统计行为和性质。根据热力学的基本定律所推导的结果,均能严格地与事实相符,具有高度的可靠性和普遍性。但它不考虑物质的微观结构和反应进行的机制。因此,对于涉及微观结构的性质,如反应速率和反应历程,热力学则不能做出本质的具体解答。

化学热力学对药物的研究、生产和使用等环节具有重要的指导作用。在设计和选择药物合成的路线、中药制药、药剂配制、中药成分的提取和分离等时,都需要化学热力学的基本理论和方法。本章旨在学习化学热力学的初步知识,并说明如何应用这些知识判断化学反应自发进行的方向和限度。

第一节 热力学的一些基本概念

一、系统与环境

用热力学方法研究问题时,首先要确定研究的对象及其范围。为此,通常把一部分物体和周围其他物体划分开来,作为研究的对象。被划作研究对象的这一研究范围称为系统(system)。而系统以外,与其密切相关的部分称为环境(surrounding)。例如,如果研究硝酸银和氯化钠在水溶液中的反应,则溶液就是系统,而盛溶液的烧杯和溶液上方的空气等就是环境。

根据系统和环境之间物质和能量的交换情况不同,可以将系统分为以下三种类型:

(1) 敞开系统(opening system):系统与环境之间既有物质交换,又有能量传递的系统称为敞开系统,又称为开放系统。

(2) 封闭系统(closed system):系统与环境之间只有能量交换,没有物质交换的系统称为封闭系统。

(3) 孤立系统(isolated system):系统与环境之间既无物质交换,也无能量交换的系统称为孤立系统。孤立系统又称为隔离系统。

这种分类是人为的,并不是系统本身有何本质上的不同。例如,以敞口的一杯热水作为研究对象,则该系统为敞开系统,因为杯中的水分子可以逸散到空气中,而空气中物质也可以溶于水中,同时能量也可以传递到环境中。如果给其加密封盖,这时杯子内外只有能量交换而无物质交换,因此该系统为封闭系统。若将热水置于具塞的保温瓶中,此时,则可近似地把系统看做是与环境既无物质交换、又无能量交换的孤立系统。

自然界中绝对的孤立系统是不存在的。即使保温瓶的绝热效果再好,也不可能绝对隔热,但当这种影响降低到可以忽略不计的程度时,则可以近似地被认为是孤立系统。

二、状态和状态函数

一个系统的状态(state)是系统所有的物理性质和化学性质的综合表现,这些性质都是宏观的物理量,又称为系统的宏观性质。例如,表明气体状态的物理量有压力、体积、温度和组分的物质的量等。当这些物理量都有确定值时,该系统则处于一种确定的状态。如果系统的任何一种性质发生了变化,系统则从一种状态过渡到另一种状态。系统发生变化前的状态称为始态(initial state),变化后的状态称为终态(final state)。这些决定系统状态的物理量称为状态函数(state function)。例如,理想气体的基本性质由压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)四个物理量所决定,这四个物理量均为系统的状态函数。

状态函数具有以下特征:

(1) 系统状态一定,状态函数则有唯一确定的值。系统的状态函数发生改变,则系统的状态发生改变。

(2) 系统发生变化时,状态函数的改变只取决于系统的始态和终态,而与系统所经历的变化途径无关;系统一旦恢复到原来状态,状态函数也恢复到原来的数值。

系统的状态函数(性质)可分为两类。一类为广度性质(extensive property),也称容量性质,如体积 V 、物质的量 n 、质量 m 及后面将介绍的热力学能、焓、熵、自由能等都是广度性质,其数值与系统中物质的数量成正比,具有加和性。例如,50 mL水与50 mL水相混合,其总体积为100 mL。另一类为强度性质(intensive property),如温度、压力、密度等都是强度性质,其数值与系统中物质数量无关,不具有加和性。例如,323.15 K的水与323.15 K的水相混合,水的温度仍为323.15 K。

两种广度性质相除后,即成为强度性质。如体积除以物质的量得到的摩尔体积、质量除以体积得到的密度都是强度性质。

应该指出,描述一个系统所处的状态没必要把所有的状态函数都一一列出,因为这些状态函数间往往有一定的联系。描述这种联系的函数表达式称为状态方程。只要确定几个状态函数的值,通过状态方程,则可以确定其余状态函数的值。例如,描述理想气体所处的状态时,只要知道温度 T 、压力 p 、体积 V ,就可以根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$,确定此理想气体的物质的量 n 。通常选择所研究的系统中易于测定的几个相互独立的状态函数来描述系统的状态。

三、过程和途径

热力学系统中状态发生的一切变化称为热力学过程,简称过程(process)。例如,气体的膨胀与压缩、液体的蒸发和凝固、化学反应等都是热力学过程。完成这个过程的具体步骤则称为途径(path)。热力学中常见的变化过程有:

(1) 等温过程(isothermal process):在环境温度恒定下,系统的始态与终态温度相同且等于环境温度的过程($\Delta T = 0$)。

(2) 等压过程(isobaric process):在环境压力恒定下,系统始态与终态压力相同且等于环境压力的过程($\Delta p = 0$)。

(3) 等容过程(isovolumic process):在整个变化过程中,系统的体积始终保持不变的过程($\Delta V = 0$)。

(4) 绝热过程(adiabatic process):在整个变化过程中,系统与环境之间没有热传递的过程($Q = 0$)。

(5) 循环过程(cyclic process):系统由某一状态出发,经过一系列变化,又回到原来状态的过程。显然状态函数经过循环过程其变化值为零。

系统由始态变到终态,可以经由不同的方式,即经由不同的途径。尽管所经历的途径不同,但状态函数总的变化值却是相同的。当系统从某一状态转变到另一状态时,状态函数的改变只与最初和最终的状态有关,而与转变的途径无关。

四、热和功

(一) 热和功

系统在变化过程中,各系统之间或系统和环境之间交换能量的方式有两种,一种是热(heat),一种是功(work)。

在热力学中,热是由于温度不同而在系统和环境之间传递的能量,常用符号 Q 表示,单位为 J 或 kJ。热力学规定:系统从环境吸收热量, Q 为正值,即 $Q > 0$;系统向环境释放热量, Q 为负值,即 $Q < 0$ 。除热以外,系统和环境之间的其他被传递的能量称为功,常用符号 W 表示。功可分为体积功(W_v)和非体积功(W_f)两种,电功、机械功、表面功等属于非体积功。功的单位为 J 或 kJ。系统对环境做功,功为负值,即 $W < 0$ 。环境对系统做功(即系统从环境得功),功为正值,即 $W > 0$ 。

体积功(volume work)是因系统体积变化而引起的系统与外界之间交换的功。体积功在热力学中具有特殊的意义,因为化学热力学讨论化学变化及相变化,而参加化学变化及相变化的系统经常是只受外压作用的系统,它们与环境之间交换的能量,除热量外,其做功的方式一般是体积功。如图 2-1 所示,是系统做体积功的示意图。

图 2-1 中所示的气缸是一导热性能极好、内部充满一定量理想气体的系统。若环境温度为 T ,由于环境极大,可认为其温度基本不变。气缸壁的导热性能极好,可以认为系统和环境的温度相同,即发生等温过程。假设活塞的截面积为 A ,活塞与气缸壁之间无摩擦力,当理想气体等温膨胀时,系统反

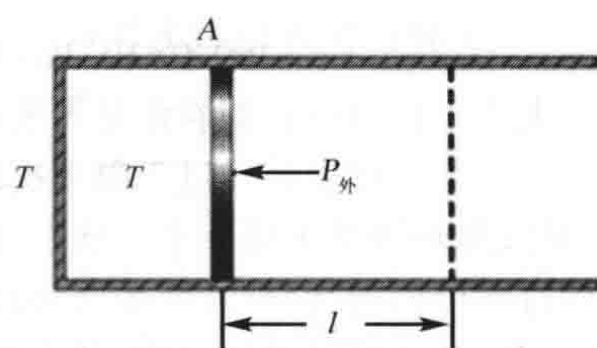


图 2-1 理想气体等温膨胀示意图