

学校“十三五”规划教材

W U J I H U A X U E

无机化学

第二版

展树中 李 朴 主编

华南理工大学无机化学教研室 组织编写



学校“十三五”规划教材

W U J I H U A X U E

无机化学

第二版

展树中 李 朴 主编

华南理工大学无机化学教研室 组织编写



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书根据大学本科无机化学教学的基本要求编写,全书共 13 章,包括化学结构的基本原理(原子结构、分子结构、晶体结构)、化学反应与化学平衡(电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡)及元素化学的基本知识。在充分体现无机化学课程的系统性、基础性的同时,也注重对无机化学的应用和发展加以适当介绍。本书以 60 学时的理论教学为基点,可以根据不同的教学要求做相应的调整,既能适应短学时无机化学教学的要求,又能满足较长学时教学的需要。

本书可供高等学校化学化工类、材料类、食品类、轻工类、冶金类、生物工程等专业作为教材使用,亦可作为相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/展树中,李朴主编;华南理工大学无机化学教研室组织编写. —2 版. —北京:化学工业出版社, 2018.8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-32580-8

I. ①无… II. ①展…②李…③华… III. ①无机化学-高等学校-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 149285 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 林 媛

责任校对: 边 涛

装帧设计: 张 辉

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 彩插 1 字数 547 千字 2018 年 9 月北京第 2 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: 49.80 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材是为了满足少学时无机化学教学的需求而编写。第一版（2010 年）教材使用以来，受到学生和同行的好评，同时也提出了有益的见解。根据各方面的反馈意见，无机化学教研室进行了全面的总结。在原来教材的基础上，做了适当的修改和补充，具体内容包括：

（1）基本保持第一版的框架和特色，在内容上进行了适当的调整、补充和完善。

（2）为满足读者获取无机化学学科发展新信息的需求，又增加了一些新兴研究领域的介绍，并提供了相关的参考文献。例如在第 3 章中，增加了准晶体的内容；在第 8 章中，补充一些超分子方面的内容和应用；在第 9 章中，对石墨烯加以介绍；在第 11 章中，修正和补充了一些有关有机金属化学方面的内容和知识。

（3）在各章之后适当增加了一些思考题和习题。

本书以 60 学时的理论教学为基点，可以根据不同的教学要求做相应的调整，既能适应短学时无机化学教学的要求，又能满足较长学时教学的需要。书中标有“*”号的为选学内容。

再版教材由展树中和李朴主编。全书的策划、审定由展树中负责，统稿、复核由李朴完成。参加编写的人员有，李朴（绪论，第 1、第 2 章）、魏小兰（第 3 章）、李白滔（第 4 章）、邹智毅（第 5、第 6、第 7 章）、展树中（第 8、第 11、第 12、第 13 章）、章浩和王湘利（第 9、第 10 章）。本书也参考了一些院校教材和公开发表的材料内容，在此对相关人员和单位深表感谢。化学工业出版社为本书的编辑出版做了大量的工作，在此谨向他们致以诚挚的谢意。

限于编写水平，本书难免有不妥之处，敬请同行和读者批评指正。

编者于华南理工大学

2018 年 3 月

第一版前言

时代在前进，科学在迅猛发展。如何更好地反映化学学科发展的新成就，使化学的教学更能适应化学可学性和新世纪人才培养的需要，是高等学校的使命和目标。随着高等学校教学改革的进一步深入，专业培养计划总学时的减少，化学学科课程的学时数减少势不可挡，对老师的教和学生的学带来很大的冲击，无机化学教学面临的问题更为严重。无机化学是化学化工类和一些非化学化工专业（环境、生物、材料、轻工、食品等）学生入校后的第一门化学基础课，《无机化学》教材的质量直接影响到学生的学习积极性和学习效率。同时无机化学课的教学还起到承前启后的作用，一方面承担和启发学生从中学到大学学习方法和思维方式的过渡，另一方面好的无机化学教材是学生学好大学化学课程的重要保证。

现今无机化学教材种类繁多，但存在的不足是教材内容与讲课时不匹配，造成学生负担过重。为了适应新时代发展的需要，全面培养和提升学生的综合素质和创新能力，为社会培养有用人才，我们特编写了本教材。

本书编写人员都来自无机化学教学第一线，多年来他们一直承担无机化学教学工作，同时又都工作在科研第一线，使新编《无机化学》既注重经典化学理论的教学，又能使基础化学知识与现代科研成果紧密地结合起来。本书在汲取国内外同类教材优点的同时还具有以下特点。

1. 注重教材的可读性和可讲授性。教材内容由浅入深，循序渐进，让学生能读懂，便于自学。例如，在原子结构一章中，内容编写以史话方式，遵循从德谟克里特的原子概念、道尔顿的原子论、汤姆逊的均匀模型、卢瑟福的行星模型、玻尔的原子理论到现代量子力学模型的原子结构认识过程。同时引入有关原子结构的相关概念和理论，使枯燥的内容具有可读性和可讲授性。

2. 一条主线贯穿教材始终。长期以来人们总认为无机化学的内容比较分散，不易系统掌握。本书把结构因素（原子结构、分子结构、晶体结构）—化学平衡（电离平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡和配位平衡）—元素部分连成一线，围绕主线精编各章内容，阐述物质的性能与其结构之间的关系。从而使学生能以一个整体思想来学习无机化学，更容易理解和掌握。

3. 适应学科发展，适当更新教材内容。教材给人们的印象如果是一成不变，也就无法调动教师和学生的教学积极性。为适应时代发展的需要，本书在重视基础教学内容的同时，还特别注意无机化学中不断出现的新理论、新反应和新方法，及时反映无机化学前沿领域的新成果。例如，在晶体结构一章，比较详细地介绍晶体的生长、结构、晶体性能与其结构的关系以及实际中的应用。

4. 密切联系生产生活实际，拓展学生的知识面。引入周围的实际事例到新编教材，有助于学生建立应用的概念，提高学生学习的积极性。元素部分列举了一些实例，使理论知识和现实问题的解决相结合。

5. 学科前沿内容的引入。学生最感兴趣的是新东西，新编教材本着这一思路引入学科前沿内容。配位化学是无机化学的一个重要分支，元素部分把配位化学理论贯穿始终。

6. 本书以 60 学时的理论教学为基点，可以根据不同的教学要求做相应的调整，既能适

应短学时无机化学教学的要求，又能满足较长学时（例如 70 学时）教学的需要。书中标有“*”号的为选学内容。

本教材由古国榜、展树中、李朴主编。全书的策划、审定由古国榜负责，具体内容的选定、定稿由展树中负责，统稿、复核由李朴完成。参加编写的人员有，李朴（绪论，第 1、2 章）、魏小兰（第 3 章）、李白滔（第 4 章）、邹智毅（第 5、6、7 章）、展树中（第 8、11、12、13 章）、章浩和王湘利（第 9、10 章）。本书编写也参考了兄弟院校教材和公开发表的有关内容，在此对有关的作者和出版社深表感谢。

限于时间短，书中难免存在不妥之处，敬请同行和读者批评指正。

编 者

2010 年 5 月

目 录

绪论	1	2.2.4 共价键的类型	36
0.1 化学的发展和展望	1	2.2.5 键参数	37
0.1.1 化学在社会发展中的作用和地位 ...	1	2.3 杂化轨道理论与分子的几何构型	39
0.1.2 无机化学的发展和展望	2	2.3.1 杂化轨道理论的要点	39
0.2 化学的计量	4	2.3.2 s 和 p 原子轨道的杂化	40
0.2.1 物质的量	4	* 2.4 价层电子对互斥理论	43
0.2.2 浓度	5	2.4.1 价层电子对互斥理论的要点	43
0.2.3 理想气体状态方程、分压和分压 定律	6	2.4.2 预言分子的几何构型	43
思考题	8	* 2.5 分子轨道理论	46
习题	8	2.5.1 分子轨道理论的要点	47
1 原子结构与元素周期系	10	2.5.2 分子轨道的形成	47
1.1 原子结构的认识历程	10	2.5.3 分子轨道的能级	48
1.1.1 经典的原子核模型	10	2.5.4 分子轨道理论的应用实例	49
1.1.2 氢原子光谱的玻尔模型	10	2.6 分子间力	50
1.2 量子力学模型对核外电子运动状态的 描述	12	2.6.1 分子的极性	50
1.2.1 核外电子运动的波粒二象性	12	2.6.2 分子的极化和变形性	51
1.2.2 核外电子运动状态的近代描述	13	2.6.3 分子间力	52
1.3 原子的核外电子排布	16	2.7 氢键及其现代意义	54
1.3.1 多电子原子的能级	16	思考题	56
1.3.2 核外电子排布规律	18	习题	57
1.4 原子的电子层结构和元素周期系	22	3 晶体结构与性质	59
1.4.1 原子的电子层结构与周期的 划分	22	3.1 晶体的形成	59
1.4.2 原子的电子层结构与族的划分	23	3.1.1 密堆积形成晶体	59
1.4.3 原子的电子层结构与元素的 分区	24	3.1.2 键连形成晶体	62
1.5 元素通论	24	3.2 晶体、晶格与晶胞	63
1.5.1 元素性质与元素的原子结构	24	3.3 晶胞、粒子与晶体类型	64
1.5.2 元素的存在及形式	29	3.3.1 晶胞中的粒子数与晶体化学式	64
思考题	30	3.3.2 粒子的种类与晶体的类型	65
习题	32	3.4 金属晶体	66
2 分子结构	35	3.4.1 金属晶体的结构	66
2.1 化学键的发展史	35	3.4.2 金属键	66
2.2 价键理论	36	3.5 离子晶体、离子键	68
2.2.1 共价键的形成	36	3.5.1 离子晶体的结构特征	68
2.2.2 价键理论的要点	36	3.5.2 离子半径	69
2.2.3 共价键的特征	36	3.5.3 离子键和离子晶体的性质	70
		3.6 离子的极化	71
		3.6.1 离子的极化作用和变形性	71
		3.6.2 离子极化对物质结构和性质的 影响	73

3.7 晶体结构与性能	73	5.4 缓冲溶液	120
3.7.1 晶体的宏观特性	73	5.4.1 缓冲作用原理	120
3.7.2 单晶体和多晶体	74	5.4.2 缓冲溶液的 pH	120
3.8 晶体结构的转化与晶体的缺陷	74	5.4.3 缓冲容量和缓冲范围	122
3.8.1 晶体结构的转化	74	5.4.4 缓冲溶液的配制和应用	122
3.8.2 晶体的缺陷	75	5.5 盐类的水解	123
* 3.9 准晶体	75	5.5.1 弱酸强碱盐的水解	123
思考题	76	5.5.2 弱碱强酸盐的水解	124
习题	77	5.5.3 弱酸弱碱盐的水解	125
4 化学反应速率和化学平衡	79	5.5.4 多元弱酸盐的水解	126
4.1 化学热力学初步	79	5.5.5 影响盐类水解的因素	126
4.1.1 热力学的基本概念和术语	79	5.5.6 盐类水解的抑制与应用	127
4.1.2 热力学第一定律	81	5.6 沉淀-溶解平衡	127
4.1.3 热化学	81	5.6.1 溶度积原理	127
4.1.4 化学反应的方向	85	5.6.2 难溶电解质沉淀的生成与溶解	129
4.2 化学反应速率	87	5.6.3 分步沉淀	133
4.2.1 化学反应速率的概念和表示 方法	88	5.6.4 沉淀的转化	134
4.2.2 反应速率理论	89	思考题	134
4.2.3 影响反应速率的因素	90	习题	135
4.3 化学平衡	94	6 氧化还原反应 电化学基础	137
4.3.1 可逆反应与化学平衡	94	6.1 氧化还原反应	137
4.3.2 平衡常数	94	6.1.1 氧化态	137
4.3.3 多重平衡规则	96	6.1.2 氧化和还原	137
4.3.4 有关化学平衡的计算	96	6.1.3 氧化还原反应方程式的配平	138
4.3.5 标准平衡常数与摩尔反应吉布斯 函数变的关系	97	6.2 原电池	140
4.3.6 化学平衡移动	99	6.2.1 原电池的概念	140
4.4 化学反应速率和化学平衡在工业生产 中综合应用的示例	102	6.2.2 原电池的表示方法	141
思考题	103	6.2.3 原电池的电动势	141
习题	105	6.3 电极电势	141
5 酸碱和离子平衡	109	6.3.1 金属电极电势的产生	141
5.1 酸碱理论	109	6.3.2 电极电势的确定	142
5.1.1 酸碱的电离理论	109	6.3.3 能斯特方程	143
5.1.2 酸碱的质子理论	109	6.4 电极电势的应用	146
5.1.3 酸碱的电子理论	112	6.4.1 判断氧化剂和还原剂的相对 强弱	146
5.2 电解质简介	113	6.4.2 预测氧化还原反应的方向	146
5.2.1 电解质的分类	113	6.4.3 判断氧化还原反应的限度	147
5.2.2 强电解质的电离	113	6.5 元素电势图	149
5.3 弱电解质的电离	114	6.5.1 元素电势图的表示方法	149
5.3.1 水的电离和溶液的酸碱性	114	6.5.2 利用元素电势图判断歧化反应	150
5.3.2 一元弱酸、一元弱碱的电离	115	6.5.3 应用元素电势图计算电极电势	150
5.3.3 同离子效应和盐效应	118	6.6 电化学的应用	151
5.3.4 多元弱酸的电离	118	6.6.1 电解	151
		6.6.2 化学电源	152
		6.6.3 金属的腐蚀与防护	156

思考题	158	9 p 区元素 (1)	200
习题	158	9.1 硼族元素	200
7 配位化合物	162	9.1.1 硼族元素通性	200
7.1 配合物的基本概念	162	9.1.2 硼及其化合物	200
7.1.1 配合物的定义	162	9.1.3 铝及其化合物	203
7.1.2 配合物的组成	162	9.2 碳族元素	205
7.1.3 配合物的化学式和命名	163	9.2.1 碳族元素通性	205
7.2 配合物中的化学键模型	164	9.2.2 碳及其化合物	206
7.2.1 价键理论	164	9.2.3 硅及其化合物	209
7.2.2 晶体场理论	169	9.2.4 锡、铅及其化合物	211
7.3 配位平衡	175	9.3 氮族元素	214
7.3.1 配合物的不稳定常数和稳定 常数	175	9.3.1 氮族元素通性	214
7.3.2 应用不稳定常数的计算	176	9.3.2 氮及其化合物	215
7.4 配合物的应用	179	9.3.3 磷及其化合物	221
7.4.1 在化学分析中的应用	179	9.3.4 砷及其化合物	223
7.4.2 在冶金工业中的应用	179	思考题	224
7.4.3 在元素分离中的应用	180	习题	225
7.4.4 配位催化	180	10 p 区元素 (2)	228
7.4.5 在生物和医药方面的应用	180	10.1 氧族元素	228
7.5 配位化学的发展现状	181	10.1.1 氧族元素通性	228
思考题	182	10.1.2 氧及其化合物	228
习题	182	10.1.3 硫及其化合物	231
8 s 区元素	185	* 10.1.4 酸雨的危害与治理	239
8.1 氢	185	10.2 卤族元素	240
8.1.1 氢气的制备	185	10.2.1 卤族元素通性	240
8.1.2 氢气的性质	185	10.2.2 卤素的单质	241
8.1.3 氢化物	186	10.2.3 卤化氢、卤化物和卤离子的键合 方式	243
8.1.4 氢能源	187	10.2.4 卤素含氧酸	245
8.2 金属概论	188	10.3 拟卤素	247
8.2.1 金属的分类	188	10.3.1 拟卤素的通性	247
8.2.2 金属的自然存在	188	10.3.2 氰及其化合物	247
8.2.3 金属的冶炼	188	10.3.3 CN^- 的配位方式	248
8.2.4 合金	189	10.4 稀有气体	248
8.3 碱金属和碱土金属	190	10.4.1 稀有气体的存在和分离	248
8.3.1 概述	190	10.4.2 稀有气体的性质和用途	248
8.3.2 碱金属和碱土金属元素的单质	191	10.4.3 稀有气体化合物	249
8.4 碱金属和碱土金属的化合物	192	思考题	250
8.4.1 氧化物	192	习题	250
8.4.2 氢氧化物	194	11 d 区元素 (1)	253
8.4.3 盐类	195	11.1 过渡元素的基本性质	253
8.4.4 配合物	196	11.1.1 过渡元素的电子层结构与 性质	253
* 8.4.5 生命中的碱金属与碱土金属	197	11.1.2 氧化态	253
思考题	197	11.1.3 氧化物及其水合物的酸碱性	255
习题	198		

11.1.4	配位性	255	思考题	287
11.1.5	水合离子的颜色	255	习题	288
11.1.6	磁性	255	13 f 区元素	290
11.1.7	催化性	256	13.1 铜系元素	290
11.1.8	过渡金属的存在形式与制备 方式	256	13.2 稀土元素	292
11.2	钛钒	257	13.2.1 稀土元素的存在及分组	292
11.2.1	钛及其化合物	257	13.2.2 稀土元素的提取和分离	293
11.2.2	钒及其化合物	259	13.2.3 稀土金属	294
11.3	铬	260	13.2.4 稀土元素的重要化合物	294
11.3.1	铬金属	260	13.2.5 稀土元素的应用	296
11.3.2	铬(Ⅲ)化合物	260	13.3 铜系元素	297
11.3.3	铬(Ⅵ)化合物	261	13.3.1 铜系元素的通性	297
11.3.4	铬的配合物	262	13.3.2 单质	298
* 11.3.5	铬废水的处理	262	13.3.3 钍和铀的化合物	299
11.4	锰	263	13.4 放射性同位素	299
11.4.1	锰金属	263	13.5 原子核反应	300
11.4.2	锰(Ⅱ)化合物	263	13.5.1 放射性蜕变	301
11.4.3	锰(Ⅳ)化合物	264	13.5.2 粒子轰击原子核	301
11.4.4	锰(Ⅵ)和锰(Ⅶ)化合物	264	13.5.3 核裂变反应	301
11.4.5	锰的配合物	265	13.5.4 热核反应	301
11.5	铁钴镍	265	思考题	302
11.5.1	铁系元素的单质	265	习题	302
11.5.2	铁的重要化合物	266	附录	303
11.5.3	钴和镍的重要化合物	268	附录 I 有关计量单位	303
11.6	铂系元素	271	附录 II 一些物质的热力学数据(25℃, 100kPa)	305
11.6.1	铂系元素的单质	272	附录 III 弱酸、弱碱在水中的电离常数 (25℃)	311
11.6.2	铂、钯的重要化合物	272	附录 IV 难溶电解质的溶度积(18~ 25℃)	312
思考题	273		附录 V 标准电极电势(25℃)	312
习题	274		附录 VI 一些配离子的不稳定常数 (25℃)	316
12 d 区元素(2)	277		附录 VII 一些无机化合物的商品名或 俗名	316
12.1	铜族元素	277	附录 VIII 本书使用的符号意义	318
12.1.1	铜族元素的单质	277	部分习题参考答案	321
12.1.2	铜的重要化合物	278	索引	326
12.1.3	银的重要化合物	281	参考文献	334
12.1.4	金的重要化合物	282	元素周期表	
12.2	锌族元素	282		
12.2.1	锌族元素的单质	282		
12.2.2	锌的主要化合物	283		
12.2.3	汞的重要化合物	284		
* 12.2.4	含镉、汞废水的处理	286		

绪 论

0.1 化学的发展和展望

0.1.1 化学在社会发展中的作用和地位

化学是在分子、原子、离子层次上研究物质的组成、性质、结构及反应规律的一门科学。因此,化学与人类之间有着十分密切的关系。火的发现和使用,就是人类认识的第一个化学现象。原始人类正是在懂得了使用火之后才由蛮荒走进文明,随后又逐渐掌握了铜、铁等金属的冶炼,烧制陶瓷,酿造,染色,造纸,火药等与化学过程相关的工艺,并在此过程中了解了一些物质的性质,积累了一些有价值的化学实践经验。17世纪中叶以后波义耳(R. Boyle)科学元素说的提出,以及道尔顿(J. Dalton)的原子论、阿伏加德罗(A. Avogadro)分子假说的确立,门捷列夫(Д. И. Менделеев)元素周期表的发现……逐渐使化学从一门经验性、零散性的技术发展成为一门有自己科学理论的、独立的科学,并形成了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学四大分支学科。

19世纪末20世纪初,由于X射线、放射性和电子、中子的发现,打开了探索原子和原子核结构的大门,以量子化学为基础的原子结构和分子结构理论揭示了微观世界的奥秘,使化学在研究内容、研究方法、实验技术和应用等方面取得了长足的进步和深刻的变化,化学的发展迈入了现代化学的新时期。化学的研究从宏观深入到微观,从定性走向定量、从描述过渡到推理、从静态推进到动态。化学形成了以说明物质的结构、性质、反应以及它们之间的相互关系及变化规律的较为完整的理论体系。

化学研究的方法和分析测试的手段越来越现代化。现代化的实验技术如超高压、超低温、超高真空、超临界、等离子体及光、声、电等在化学反应中的应用,使一些反应能够在极端条件下进行,从而合成出许多在常规条件下难以制备的新化合物。各种光谱仪、色谱仪、质谱仪、核磁共振仪、热谱仪、能谱仪、电子显微镜等高精度、高灵敏度、多功能、全自动的现代分析仪器能够准确地测定化合物的物相、组成、含量及结构。高新技术的使用使化学家不但有能力合成、模拟出大量自然界已有的物质,还创造出了数以千万计的自然界中不存在的新物质,甚至能够根据化学原理设计、制备出具有特殊功能的新化合物,为人类的生存、发展和进步奠定了丰厚的物质基础。

化学研究的范围也在不断扩大,除原有的四大分支学科,又形成了高分子化学、环境化学、化学工程等学科,并通过这些二级学科的相互渗透、交叉及与其他学科的融合,不断分化产生新的分支学科和边缘学科,如配位化学、金属有机化学、生物无机化学、量子有机化学、化学计量学、生物电化学、等离子体化学、超分子化学、界面化学、仿生化学,以及星际化学、地球化学、海洋化学、材料化学和能源化学等,使化学从单一的学科向综合性学科的方向发展。

化学基础研究的发展也推动着化学工业的进步,使与化学相关的工农业各领域均相应地得到了很大的进展。例如在世界经济发展中占重要地位的石油化工工业,从炼油生产各类油品,到裂解得到分子量较小的碳氢化合物等基本有机化学品,都离不开催化,催化剂和催化

反应已成为石油化工的核心技术。高分子化学的发展促成了三大合成材料——塑料、纤维、橡胶工业的崛起，为人类的衣、住、行以及日常生活提供了丰富多彩的各类材料。涤纶、尼龙、腈纶等合成纤维已超过羊毛和棉花成为纺织业的主要原料，氯丁橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等合成橡胶的性能和产量已超过天然橡胶，性能优良、用途广泛、品种繁多的塑料在人们的生活中扮演着十分重要的角色，以至于汽车、轮船、飞机的制造，各种机械零件的加工，电机、机器的生产也需要大量的工程塑料。这三大合成材料的总产量已超过全部金属的产量，现今世界已被称为是聚合物时代。又如，随着世界人口的增多，粮食短缺问题日益严重，而粮食的增产离不开优质的化肥。廉价的铁催化剂的发现使合成氨的大规模工业化生产得以实现，满足了农业生产对氮肥的需求。除此之外，与人类健康息息相关的医药工业的发展也与化学紧密相关，化学工作者在医药的开发和研制中肩负着重要的使命，化学合成药物在医药工业中占据着主导地位。而其他在国民经济中起重要作用的行业和部门如能源、航天航空、军事、原子能工业、现代通讯技术、IT 业、交通、建筑、生物技术等的快速发展都需要化学为之提供物质基础。种种这些都说明化学已成为现代科学技术和社会生活的一个枢纽，是“一门满足社会需要的中心科学”。

展望未来，社会的进一步发展必将对化学提出新的更高的要求。化学学科也将顺应发展的需要，通过化学家的努力继续担当起“中心科学”的重任。面对人口增长、资源匮乏、能源短缺、环境恶化等问题，化学在解决粮食短缺、开发新能源、合理利用资源、提供性能优良的新材料以及在消除污染，保障人类的生存质量和生存安全等方面继续发挥举足轻重的作用。

0.1.2 无机化学的发展和展望

无机化学是研究元素及其化合物的结构、性质、反应、制备及其相互关系的一门化学分支。

无机化学是最古老的化学分支。无论是古代实用化学阶段的陶瓷、酿造、炼金术，还是最初期的冶金、医药业的出现，人类最早从事的化学活动，几乎都是在无机化学的范畴内。近代无机化学的建立，实际上标志着近代化学的创立。化学中最重要的一些概念和规律，如元素、分子、定比定律和元素周期律等，大都是无机化学早期发展过程中形成和发现的。

目前无机化学仍是化学科学中最基础的部分，并已形成了一套自己的理论体系，如原子结构理论、分子结构理论、晶体结构理论、酸碱理论、配位化学理论等。当今的无机化学把最新的量子力学成就作为阐述元素和化合物性质的理论基础，也力图以热力学和动力学的知识去揭示无机反应的机理；强调运用分子设计和分子工程思想于新型化合物的合成及特殊物质聚集状态的研究，重视从分子和超分子层次阐明功能性无机物质的结构与性能关系。无机化学的研究方向也不再是仅仅针对元素及其化合物的性质，而是运用无机化学的知识去探索、解决诸如新材料、新能源、生命奥秘、环境保护等一系列具有重大理论和实践意义的问题。

无机化学还是最有发展前景的化学分支之一。自 20 世纪 40 年代以来，无机化学步入复兴时期，其标志是配合物化学的迅速发展和广泛应用，并由此派生出多个交叉的边缘学科，如无机化学与有机化学交叉形成了有机金属化学；无机化学与固体物理结合形成了无机固体化学；无机化学向生物学渗透形成了生物无机化学等。可以预见，无机化学以其现代的实验技术和科学理论为基础，立足于天然资源的开发、新型材料的合成，高新技术的广泛应用，将在科学发展和社会进步的进程中，发挥愈来愈重要的作用。

以下对无机化学的新兴领域如有机金属化学、超分子化学、生物无机化学、无机固体化学和功能配合物化学作简要介绍。

0.1.2.1 有机金属化学

有机金属化学是研究有机金属化合物的一个化学分支。所谓有机金属化合物，是指含有金属-碳 (M—C) 键的一类化合物，如二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ 、蔡司盐 $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ 及 $Ni(CO)_4$ 等。因此，有机金属化学是有机化学和无机化学相互渗透的交叉领域，是当今无机化学最为活跃的研究领域之一。

有机金属化学之所以引起化学家的兴趣，除了它们的结构和化学键有许多独到之处以外，还因为它们有很多重要的用途，其中最突出的是用作催化剂。例如，广泛地用作乙烯或丙烯均相聚合的工业催化剂——Ziegler-Natta 催化剂，就是以烷基铝作为其催化体系的基础。除此之外，有机金属化合物在半导体、医药、农药、能源等方面也有着重要的用途。

0.1.2.2 超分子化学

超分子化学是研究两种或两种以上的化学物种通过分子间的非共价相互作用（范德华力、氢键、离子键、配位作用、 π - π 堆积力、疏水亲脂力等）缔合而成的复杂有序且具有特定功能的超分子体系的化学。超分子是指由两个以上的分子亚单位通过自组装而形成的具有特定结构与功能的分子聚集体。它不是分子的简单聚集，其结构和特性与组成它们的分子组成的聚集性质不同。超分子具有识别、转化和运输三大基本功能，如图 0-1 所示。



图 0-1 超分子的三大基本功能

超分子体系在生命现象中尤为普遍。众多生物过程如底物与受体蛋白的结合，酶反应，多蛋白复合物的组装，基因密码的存储、读出和转录都和超分子体系奇妙的结合方式（分子的相互作用）密切相关。因此，超分子化学是化学、物理，特别是和生物学高度交叉的学科。

超分子化学的兴起，改变了化学家两个传统的观念：一是弱相互作用在一定的条件下可通过加和与协同转化为强的结合能；二是通过组装过程可使超分子体系具有新的禀性，分子不再是保持物性的最小单位。因而使人们对分子的认识更加全面，更加深刻。化学家们所做的努力是在分子水平上进行分子设计、有序组装甚至复制出一些新型的分子型材料，如具有分子识别能力的高效专一的新型催化剂，新型有效的药物，集成度高、体积小、功能强的分子器件（分子导线、分子开关、分子信息存储元件等），生物传感器以及很多具有光、电、磁、声、热学特性的材料。

0.1.2.3 生物无机化学

生物无机化学是无机化学与生物化学相互渗透发展而成的一门新型学科，其研究对象主要是有生物功能的金属和生物配体以及由它们构成的含金属（和少数非金属）的生物分子，

并应用无机化学的原理和方法研究生物活性物质的结构-性质-生物功能三者之间的关系，确定生物化学反应的机理，并在此基础上进行生物模拟和药物合成工作等。近年来，生物无机化学取得了令人瞩目的成就和发展。随着化学科学与生命科学的日益融合，生物无机化学呈现出了大量有创新潜力的发展方向，包括：无机化合物与生物大分子的相互作用和引起的结构功能变化研究；金属蛋白和金属酶的结构、功能和模拟酶研究；细胞层次的生物无机化学研究；化合物在重大疾病防治和作用机理的研究；无机仿生材料和固体生物无机化学的研究等。

0.1.2.4 无机固体化学

无机固体化学是涉及物理、化学、晶体学及各种技术学科的边缘学科，其研究范围包括：单晶、多晶、微晶、玻璃、陶瓷、薄膜、涂料、低维化合物、复合材料、超细粉末、金属、合金等。目前，无机固体化学对无机固体化合物的合成、组成、结构、相图、价态与光、电、磁、热、声、力学及化学活性等化学、物理性能和理论展开了广泛而深入的研究，并在很多领域中（如高温超导体、激光、发光、高密度存储、永磁、固体电解质、结构陶瓷、太阳能利用与传感等）取得了重要的应用。通过大量的基础与应用的研究工作，探讨无机固体化合物的组成、结构与性能的关系，宏观和微观的关系，整体与局部的关系，以期达到根据所需要的给定性能，设计出在组成与结构上符合要求、具有特殊功能的无机固体材料的目的。

0.1.2.5 功能配合物化学

自瑞士化学家 A. Werner 奠定配位化学基础以来，特别是在现代结构化学理论和近代物理实验方法的推动下，配位化学已发展成为一个内容丰富、成果丰硕的学科，并广泛用于工业、农业、生物、医药等领域。通过深入的研究与探索，进一步揭示功能配合物的作用机理。图 0-2 展示了一种具有光催化产氢性能的镍配合物 ($[\text{Ni}(\text{i-mnt})_2]^{2-}$, i-mnt: 2,2-二氰基乙烯-1,1-二硫化物) 的催化机理。

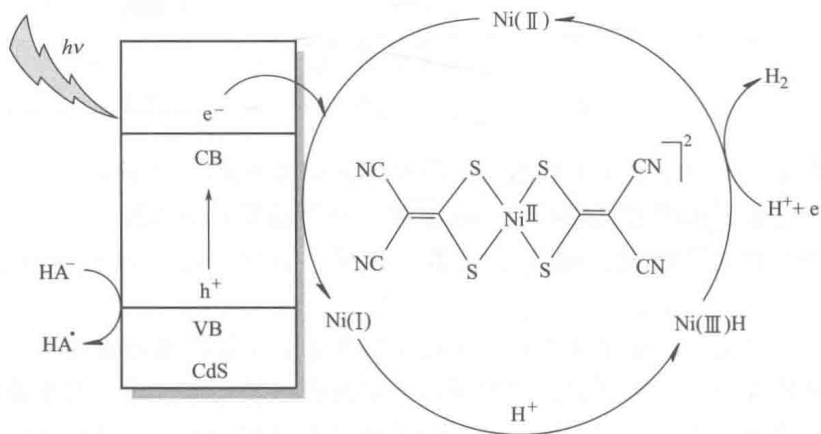


图 0-2 镍配合物 $[\text{Ni}(\text{i-mnt})_2]^{2-}$ 的光催化制氢机理

0.2 化学的计量

0.2.1 物质的量

由于化学反应是分子与分子之间的反应，参与反应的各种分子在数量上存在一定的简单比例关系，例如：



反应中, 2 个 H_2 分子与 1 个 O_2 分子结合成 2 个 H_2O 分子, 它们之间在分子数量上存在 2 : 1 : 2 的关系。因此, 化学中, 通常采用“物质的量”来表示某物质的数量, 以符号 n 表示, 单位是摩尔 (mol)。

1mol 某物质表示有 6.023×10^{23} (阿伏加德罗常数) 个该物质的粒子 (例如, 分子、原子、离子或一些“特定”的粒子)。1mol 某物质的质量称为该物质的摩尔质量, 以符号 M 表示, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按此定义, 物质的摩尔质量在数值上等于该物质的分子量。因此物质 B 的物质的量 n_B 为:

$$n_B = \frac{W_B(\text{g})}{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \quad (0-1)$$

式中, W_B 表示物质 B 的质量, g。

例如, H_2SO_4 的分子量为 98.0。10.0g 硫酸, 以 H_2SO_4 表示时的物质的量为:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{10.0\text{g}}{98.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.102\text{mol}$$

如果特定的“粒子”是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, 则其物质的量为:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{10.0\text{g}}{49.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.204\text{mol}$$

由此可知, 同样质量的一种物质, 以不同的特定“粒子”表示物质的量时, 其数值是不同的。所以物质的量必须注明其“粒子”的符号, 才有真实的含义。

在混合物中, 某组分物质 B 的物质的量与混合物的物质的量之比称为物质 B 的物质的量分数 (又称摩尔分数), 以符号 x_B 表示, 有:

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (0-2)$$

式中, n_B 表示物质 B 的物质的量, mol; $n_{\text{总}}$ 表示混合物的物质的量, mol。

例如, 某一系统含有 1mol N_2 和 3mol H_2 , 则有

$$\text{N}_2 \text{ 的摩尔分数 } x(\text{N}_2) = \frac{1\text{mol}}{(1+3)\text{mol}} = 0.25$$

$$\text{H}_2 \text{ 的摩尔分数 } x(\text{H}_2) = \frac{3\text{mol}}{(1+3)\text{mol}} = 0.75$$

混合物中, 各组分物质的摩尔分数之和等于 1, 即

$$\sum_B x_B = 1$$

0.2.2 浓度

某物质 B 的物质的量浓度为物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积 V , 通常简称为物质 B 的浓度, 以符号 c_B 表示, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (0-3)$$

例如, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即指 1L 溶液中含有 0.1mol H_2SO_4 。

物质 B 的质量摩尔浓度是指溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 m , 以符号 m_B 表示, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。即

$$m_B = \frac{n_B}{m} \quad (0-4)$$

例如, $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即指 1kg 水 (溶剂) 中含有 $0.1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ 。

应该注意的是, 物质的量浓度 (或浓度) 的数值是随温度的变化而变化的, 因为温度不同时, 溶液的体积也将不同。而质量摩尔浓度的数值不受温度的影响。

【例 0-1】 在 25°C 时, 9.47% (质量分数) 硫酸溶液的密度为 $1.0603 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求该硫酸溶液: ① 质量摩尔浓度; ② 物质的量浓度; ③ H_2SO_4 的摩尔分数。

解 ① H_2SO_4 的质量摩尔浓度为:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.0947 \text{ kg}}{98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 - 0.0947) \text{ kg}} = 1.067 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

② H_2SO_4 的物质的量浓度为:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.0947 \text{ kg} \times 1.0603 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ kg}} = 1.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

③ H_2SO_4 的摩尔分数为:

$$\begin{aligned} x(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{0.0947 \text{ kg} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 - 0.0947) \text{ kg} + 0.0947 \text{ kg} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.01885 \end{aligned}$$

0.2.3 理想气体状态方程、分压和分压定律

0.2.3.1 理想气体状态方程

对于一定的理想气体^①来说, 气体的压力 (p)、体积 (V) 和温度 (T) 三者之间存在如下关系 (理想气体状态方程):

$$pV = nRT \quad (0-5)$$

式中, R 称为摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; n 为气体的物质的量, mol ; p 为气体的压力, Pa ; V 为气体的体积, m^3 ; T 为气体的热力学温度, K 。

在常温常压下, 一般的真实气体可近似地用理想气体状态方程 [式 (0-5)] 进行计算。但在一些特殊条件下, 如低温或高压时, 由于真实气体与理想气体有较大的差别, 式 (0-5) 必须进行修正, 方可使用。

0.2.3.2 分压和分压定律

在科学实验和生产实际中, 常遇到由几种气体组成的气体混合物。实验研究表明, 只要各组分气体之间互不反应, 就可视为互不干扰, 就像各自单独存在一样。在混合气体中, 某组分气体 B 所产生的压力称为该组分气体的分压, 以符号 p_B 表示, 单位 Pa 。它等于在温度相同条件下, 该组分气体 B 单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。事实上, 不可能测量出混合气体中某组分气体的分压, 而只能测出混合气体的总压 $p_{\text{总}}$ 。

若混合气体是由 A、B 两种气体组成, 气体 A、B 的物质的量分别为 n_A 、 n_B , 混合气体的总的物质的量为:

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B \quad (0-6)$$

在温度为 T 时, 混合气体的体积为 V , 总压为 $p_{\text{总}}$, 根据理想气体状态方程, 有

$$p_{\text{总}}V = n_{\text{总}}RT \quad (0-7)$$

将式 (0-6) 代入 $p_{\text{总}}V = (n_A + n_B)RT$

^① 理想气体是指严格遵循有关气体基本定律的气体。从微观的角度来看, 理想气体是分子本身的体积和分子间的作用力都可以忽略不计的气体。

$$=n_A RT+n_B RT$$

所以

$$p_{\text{总}} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \quad (0-8)$$

由分压的定义可知, 气体 A 和气体 B 的分压分别为:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad (0-9)$$

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (0-10)$$

将式(0-9)、式(0-10)代入式(0-8), 得

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B$$

由此可知, 混合气体的总压力等于该混合气体中各组分气体的分压之和, 这就是分压定律。即

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \dots = \sum_B p_B \quad (0-11)$$

根据式(0-7)和式(0-10), 可以整理得

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = x_B \quad (0-12)$$

或

$$p_B = p_{\text{总}} \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_B \quad (0-13)$$

因此, 混合气体中某一组分气体 B 的分压 p_B 也等于混合气体的总压 $p_{\text{总}}$ 与气体 B 的摩尔分数 x_B 的乘积。

0.2.3.3 分体积和分体积定律

在混合气体的计算中经常会遇到分体积和体积分数的问题。混合气体中组分 B 的分体积是指该组分气体单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。分体积用 V_B 表示。与分压类似, 在一定温度和压力下, 混合气体中组分 B 的分体积也等于混合气体总体积 $V_{\text{总}}$ 与组分气体 B 的摩尔分数 x_B 的乘积。即

$$V_B = V_{\text{总}} x_B = V_{\text{总}} \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (0-14)$$

同样, 在一定温度和压力下, 混合气体的体积等于各组分气体的分体积之和。这一规律就叫做分体积定律。即

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \dots = \sum_B V_B \quad (0-15)$$

在生产和科学实验中, 常用体积分数(或体积百分数)来表示混合气体的组成。某组分气体的体积分数 φ_B (或体积百分数) 等于其分体积与混合气体的总体积之比(或再乘 100%)。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} \quad (0-16)$$

根据式(0-13)和式(0-14), 可以整理出:

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (0-17)$$

【例 0-2】 有一煤气罐容积为 100L, 27℃ 时压力为 500kPa, 经气体分析, 煤气中含 CO