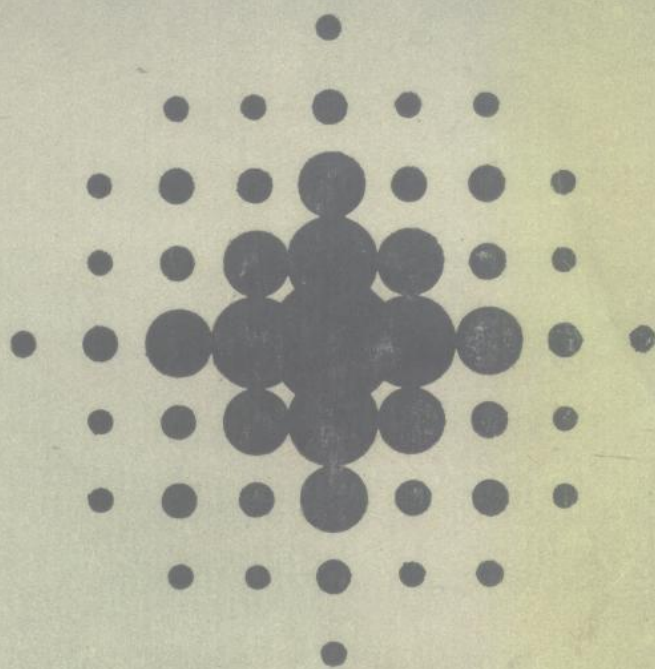


郑能武
刘清亮 编著
刘双怀



WU JI HUA XUE YUAN LI

无机化学原理

中国科学技术大学出版社

无机化学原理

郑能武 刘清亮 刘双怀 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 提 要

本书是中国科学技术大学新编系列化学教材之一。由三位作者广积多年在中国科大教学之经验,博采大量国内外同类教材之长处,参照各种资料和文献,考虑到不同专业不同层次学生的实际需要,在共同讨论的基础之上合作编著而成的。

本书系统全面地阐述了无机化学的基本原理。元素化学部分将放在它的配套书《无机元素化学》中讲述。本书的特点是:(1)尝试加强结构理论的论述,为此分别将共价键、离子键、金属键和分子间力单列成章。(2)将化学平衡原理和溶液中的各类平衡归并成一章,以期达到内容突出集中,便于教与学的目的,并扩充了氧化还原的内容。(3)注重学科的新进展和内容的更新,注重理论和实验的内在联系,加强了对现代研究测试方法的介绍。(4)照顾到前后课程的衔接关系,内容上有一定的深度和广度。(5)图文并茂,论述和例题同举,概念和计算并重。此外,本书配备有相应的习题,推荐了大量的参考书和引用了有关的文献。

本书可作为理工科大学和师范院校的无机化学课程的教材,亦可供各类高校中修同类课程的专业师生及化学化工生产、科研人员参考,对中学教师进修和自学者也很有助益。

无 机 化 学 原 理

郑能武 刘清亮 刘双怀 编著

责任编辑:王安民 封面设计:盛琴琴

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本:787×1092/16 印张:28.125 字数:684千

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印数:1—4000册

ISBN 7-312-00088-6/O·41

书号:13474·43 定价:5.40元

前 言

本书是为理工科大学和师范院校无机化学基础课而写的一本教材。经过适当增删，也可作为其它各类院校同类课程的教材或教学参考书。

考虑到无机化学学科的发展和实际应用的需要，本书尝试加强结构理论的论述。为此分别将共价键、离子键、金属键和分子间力单列成章；同时对有关平衡部分作了充实和调整。将化学平衡原理、酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、配合平衡归并成一章，以期达到内容突出集中和便于教与学的目的。并扩充了氧化还原的内容。

为了更好地培养学生的阅读能力、分析能力和研究能力，本书积极引进和学科新进展相关的概念和内容，由浅入深，在内容的深度和广度上进行了开拓；在介绍化学理论之前，往往以关键实验的事实表述、分析为前导，以达到沟通两者之间的内在联系和突出认识上飞跃过程的目的；还加强了有关现代研究和测试方法的介绍。

在写作过程中，我们除了参阅多种国内外新版同类教科书之外，还援引了有关文献的论述和编著者科研、教学工作的一些成果及体会，并在书后的参考文献和参考书目中一一注明出处。

本书内容的起点可以和我国目前中学教材相衔接。在材料的选取、安排上，参照了教学大纲的要求，考虑了教学的实际需要和作为教学参考书的伸缩性。因此，本书不仅是一本入门的无机化学教科书，而且对参加研究生考试的人员和各类自学无机化学及后续课程的人员也是一本有价值的参考书。

本书是经三位编著者集体讨论，共同拟定写作大纲，合作编著而成的。第一、六、七、八章由郑能武执笔。第五、十、十一章由刘清亮执笔。第二、三、四、九、十二章由刘双怀执笔。

由于我们水平的局限，缺点错误在所难免。恳请读者和同行专家批评指正，以便再版时修订。

编 著 者

1988年4月20日于中国科学技术大学

因印刷条件所限，无六号希文、五号希大斜体、六号英小斜体、六号对开线和日文汉字，本书只能用七号希文、五号希大正体、六号英小正体、六号一字线和汉字简化字代替，希谅。

目 次

1 绪论	(1)
2 化学热力学	(4)
2.1 热力学研究的对象、方法特点和常用术语	(4)
2.1.1 热力学研究的对象和方法特点	(4)
2.1.2 热力学中常用术语	(5)
2.2 热力学第一定律	(6)
2.2.1 能、功、热	(6)
2.2.2 热力学第一定律	(7)
2.3 膨胀功与可逆过程	(8)
2.4 化学反应中的热效应	(12)
2.4.1 恒容条件下的化学反应热	(12)
2.4.2 恒压条件下的化学反应热	(12)
2.4.3 热效应的测量——量热法	(13)
2.4.4 化学反应过程中的 ΔU 和 ΔH	(15)
2.4.5 焓的性质	(16)
2.5 热化学方程式与盖斯定律	(18)
2.5.1 热化学方程式	(18)
2.5.2 盖斯定律	(18)
2.6 标准生成热 (生成焓)	(20)
2.7 燃烧热	(22)
2.8 键能 (键焓)	(23)
2.9 热力学第二定律	(25)
2.9.1 热力学第二定律	(26)
2.9.2 熵的概念及熵的统计意义	(26)
2.9.3 熵变的物理意义及熵的确定	(30)
2.9.4 绝对熵	(32)
2.9.5 热力学第二定律的本质	(32)
2.10 自由能	(33)
2.10.1 自由能的物理意义	(33)
2.10.2 标准生成自由能	(35)
2.11 吉布斯-赫姆霍茨方程及其应用	(35)
2.11.1 吉布斯-赫姆霍茨方程	(35)

2.11.2	一般原理的总结	(37)
2.12	在生物体系中化学反应的热力学	(38)
2.13	化学热力学在无机化学中的应用	(40)
2.13.1	判断化学反应进行的方向	(40)
2.13.2	判断化合物的溶解性	(42)
2.13.3	判断化合物的稳定性	(42)
2.13.4	在冶金工业中的应用	(44)
	习题	(47)
3	化学平衡原理和溶液中的平衡	(50)
3.1	化学反应的可逆性与化学平衡	(50)
3.1.1	平衡常数	(51)
3.1.2	平衡常数与反应自由能变化的关系	(53)
3.1.3	影响化学平衡的因素	(55)
3.1.3.1	浓度对化学平衡的影响	3.1.3.2 压力对化学平衡的影响
	的影响	3.1.3.3 温度对化学平衡的影响
3.1.3.4	催化剂与化学平衡的关系	
3.2	在酸碱溶液中的离子平衡	(61)
3.2.1	水的电离与 pH 值	(61)
3.2.2	一元弱酸与一元弱碱在水溶液中的电离	(63)
3.2.2.1	电离平衡常数	3.2.2.2 有关电离平衡及电离度的计算
3.2.3	影响电离平衡的因素	(67)
3.2.4	多元弱酸电离	(67)
3.2.5	缓冲溶液	(68)
3.2.5.1	缓冲溶液中的计算	3.2.5.2 缓冲溶液的选择和配制
	的重要性	3.2.5.3 缓冲溶液在生物体内
3.2.6	盐类的水解	(71)
3.2.6.1	强碱弱酸盐的水解	3.2.6.2 弱碱强酸盐的水解
	3.2.6.3 弱碱弱酸盐的水解	
3.2.6.4	影响水解度的因素	
3.3	多相离子平衡	(74)
3.3.1	溶度积	(74)
3.3.2	沉淀与溶解	(75)
3.3.2.1	溶度积规则	3.3.2.2 影响沉淀生成及溶解的因素
	3.3.2.3 利用溶度积常数进行各	
	类计算	3.3.2.4 沉淀的溶解
3.3.3	两种沉淀间的平衡	(79)
3.3.3.1	分步沉淀和共沉淀	3.3.3.2 沉淀的转化
3.3.4	沉淀反应的应用	(81)
3.4	配离子的离解平衡	(82)
3.4.1	配离子稳定常数	(83)
3.4.2	配离子不稳定常数	(83)
3.4.3	配离子逐级稳定常数与逐级不稳定常数	(84)

3.4.4	配离子积累稳定常数	(84)
3.4.5	配合平衡与其它平衡的相互影响	(85)
3.4.5.1	酸碱度的影响	
3.4.5.2	沉淀反应的影响	
3.4.5.3	配合物之间的转化	
3.4.5.4	氧化还原反应的影响	
3.5	酸碱理论	(88)
3.5.1	阿累尼乌斯酸碱理论	(88)
3.5.2	酸碱质子理论	(89)
3.5.3	路易斯酸碱概念	(91)
3.6	强电解质理论与活度	(92)
	习题	(94)
4	氧化还原和电化学	(99)
4.1	氧化还原反应	(99)
4.1.1	氧化还原的本质	(99)
4.1.2	氧化还原反应方程式的配平	(100)
4.1.2.1	氧化数法	
4.1.2.2	离子-电子法	
4.1.2.3	多解氧化还原反应	
4.1.2.4	氧化还原当量	
4.2	原电池与电池的表示法	(103)
4.3	电极电位	(104)
4.3.1	电极电位及其测定	(105)
4.3.1.1	电极电位	
4.3.1.2	电极电位的测定	
4.3.1.3	在非水溶液中的电极电位	
4.3.1.4	在生物体系中的氧化还原电位	
4.3.1.5	电极的类型	
4.3.2	电池的电动势和化学反应自由能的关系	(109)
4.3.3	影响电极电位的因素	(109)
4.4	电极电位的应用	(116)
4.4.1	判断氧化还原反应进行的方向	(116)
4.4.2	判断氧化剂还原剂的相对强弱	(117)
4.4.3	判断氧化还原反应进行的程度	(118)
4.4.4	利用原电池测定溶度积常数	(119)
4.4.5	利用原电池测定溶液的 pH 值	(120)
4.4.6	元素标准电极电位图及其应用	(121)
4.5	电位-pH 图	(123)
4.5.1	在水溶液中的电位-pH 图	(123)
4.5.2	在液氨体系中的电位-pH 图	(127)
4.6	自由能-氧化态图	(129)
4.7	离子选择性电极	(134)
4.7.1	氢离子选择电极	(134)
4.7.1.1	玻璃电极电位的理论——膜电极的基本概念	
4.7.1.2	pH 玻璃电极的选择性	
4.7.2	离子选择性电极	(138)
4.8	生物体内的电子传递链和生物膜电位	(140)

4.9 化学电源	(144)
4.10 电解	(146)
4.10.1 影响电解产物的主要因素	(148)
4.10.2 分解电压	(148)
4.10.3 电解定律	(150)
习题	(151)
5 化学反应速度	(154)
5.1 化学反应速度的描述	(154)
5.2 质量作用定律和浓度对反应速度的影响	(156)
5.2.1 基元反应和非基元反应	(156)
5.2.2 质量作用定律	(157)
5.2.3 化学反应的级数	(159)
5.2.4 各类反应举例	(160)
5.3 反应速度的碰撞理论和温度对反应速度的影响	(164)
5.3.1 温度对化学反应速度的影响	(164)
5.3.2 反应速度的碰撞理论	(166)
5.4 活化能和反应速度的过渡态理论	(168)
5.5 化学反应中的自由基	(170)
5.6 催化剂和催化作用	(171)
习题	(175)
6 原子核的化学	(178)
6.1 原子的组成	(178)
6.2 原子核	(179)
6.2.1 核模型	(179)
6.2.2 核力	(180)
6.2.3 核的稳定性	(180)
6.2.4 核的结合能	(181)
6.3 核衰变	(182)
6.3.1 核衰变的种类	(182)
6.3.2 衰变规律	(183)
6.3.2.1 放射性衰变定律	6.3.2.2 位移规律
6.3.2.3 放射性衰变系	
6.4 诱发核反应	(186)
6.5 核裂变和核聚变	(187)
6.5.1 核裂变	(187)
6.5.2 核聚变	(187)
6.6 人工合成新元素	(188)
6.6.1 钨、碲、钷和钆的人工合成	(188)
6.6.2 超铀元素的合成	(189)

6.6.3	铜系理论	(192)
6.6.4	超重元素	(193)
	习题	(194)
7	原子的电子层结构和周期律	(195)
7.1	物理量的量子化特性	(195)
7.1.1	能量量子化	(195)
7.1.2	氢原子光谱和玻尔理论	(196)
7.1.2.1	氢原子光谱	
7.1.2.2	玻尔理论	
7.2	波粒二象性	(202)
7.2.1	物质波	(202)
7.2.2	测不准原理	(202)
7.3	核外电子运动状态	(204)
7.3.1	波函数	(204)
7.3.2	几率波的概念	(206)
7.4	量子力学对氢原子的处理	(207)
7.4.1	氢原子和类氢离子的薛定谔方程	(207)
7.4.2	波函数的有关图形表示	(208)
7.4.2.1	波函数的角度部分	
7.4.2.2	波函数的径向部分	
7.4.2.3	电子云的图形	
7.5	核外电子排布	(218)
7.5.1	多电子原子的能级	(218)
7.5.1.1	屏蔽的概念	
7.5.1.2	屏蔽常数	
7.5.1.3	鲍林(L. Pauling)的原子轨道近似能级图	
7.5.2	核外电子排布	(222)
7.5.2.1	核外电子排布的三原则	
7.5.2.2	排布实例	
7.5.3	原子结构和元素周期表	(223)
7.5.3.1	周期	
7.5.3.2	族	
7.5.3.3	特征电子构型	
7.6	原子的基本性质	(227)
7.6.1	原子半径	(227)
7.6.1.1	同一周期中原子半径的变化	
7.6.1.2	镧系收缩	
7.6.1.3	同一族中原子半径的变化	
7.6.2	电离势	(232)
7.6.2.1	元素电离能的变化规律	
7.6.2.2	电离能的计算方法	
7.6.3	电子亲和能	(237)
7.6.4	电负性	(239)
7.6.4.1	鲍林的电负性	
7.6.4.2	慕立肯(Mulliken)电负性	
7.6.4.3	阿莱(Allred)和罗周(Rochow)电负性	
	习题	(242)
8	共价键及共价化合物	(245)
8.1	路易斯(Lewis)结构	(245)
8.2	价键理论	(247)
8.2.1	海特勒-伦敦处理氢分子的结果	(247)

8.2.2	价态和杂化	(249)
8.2.2.1	杂化和价态的概念	
8.2.2.2	杂化类型和杂化轨道的空间分布	
8.2.2.3	杂化轨道的角度分布图	
8.2.2.4	等性杂化和不等性杂化	
8.2.2.5	杂化和分子(离子)的空间构型	
8.2.2.6	σ 键、 π 键和配位键	
8.2.3	共振	(256)
8.2.4	价键理论要点小结	(258)
8.3	键参数	(258)
8.3.1	键级	(259)
8.3.2	键能	(259)
8.3.3	键长	(259)
8.3.4	键角	(262)
8.3.5	键的极性	(262)
8.4	非过渡元素的结构化学	(263)
8.4.1	非金属单质的成键规律和结构化学	(263)
8.4.2	价层电子对互斥理论	(264)
8.4.2.1	如何计算中心原子的价层电子对数	
8.4.2.2	推断构型的一般规则	
8.4.2.3	举例	
8.4.3	原子晶体	(266)
8.5	分子轨道理论	(267)
8.5.1	氢分子离子的成键理论	(267)
8.5.2	简单分子轨道理论	(269)
8.5.2.1	分子轨道理论的基本要点	
8.5.2.2	原子轨道线性组合的原则	
8.5.2.3	分子轨道图	
	形和分类	
8.5.3	同核双原子分子	(273)
8.5.3.1	第二周期同核双原子分子的能级次序和能级图	
8.5.3.2	电子构型	
8.5.4	异核双原子分子	(277)
8.5.5	多电子原子	(278)
8.5.5.1	离域 π 键	
8.5.5.2	乙硼烷中的多中心键	
8.5.6	分子轨道法(MO法)和价键法(VB法)对比	(281)
8.5.7	分子轨道能级图和光电子能谱之间的对应关系	(282)
	习题	(284)
9	配位化合物	(286)
9.1	配位化合物的基本知识	(286)
9.1.1	配位化合物的定义	(286)
9.1.2	配位化合物的组成	(288)
9.1.3	影响配位数的因素	(291)
9.1.4	配合物的分类	(292)
9.1.5	配位化合物的命名	(295)
9.1.6	配位化合物的空间结构和异构现象	(296)
9.1.6.1	配位个体的空间结构	
9.1.6.2	配位个体的异构现象	

9.2 配位化合物的化学键理论	(300)
9.2.1 配位化合物的化学键理论发展概况	(300)
9.2.2 价键理论	(302)
9.2.3 晶体场理论	(306)
9.2.3.1 在不同对称场中心原子的 d 轨道分裂	9.2.3.2 晶体场中 d 轨道电子的排布
9.2.3.3 晶体场稳定化能	9.2.3.4 姜-泰勒效应
9.2.3.6 对晶体场理论的评价	9.3.5 晶体场理论的应用
9.3 分子轨道理论	(322)
9.4 配合物的稳定性	(327)
9.4.1 影响配合物稳定性的因素	(328)
9.4.2 有效原子序数与配合物的稳定性	(336)
9.5 配位化合物的重要性	(338)
9.5.1 在无机化学方面的应用	(338)
9.5.2 在分析化学方面的应用	(339)
9.5.3 配合催化	(340)
9.5.4 在电化学方面的应用	(342)
9.5.5 在生物化学中的配位化合物	(342)
习题	(343)
10 离子键和离子晶体	(347)
10.1 离子键的形成	(347)
10.1.1 正负离子间相互作用的能量	(347)
10.1.2 离子键的特点	(349)
10.1.3 离子的电荷与电子构型	(350)
10.1.4 离子半径	(351)
10.2 离子晶体	(356)
10.2.1 晶体	(356)
10.2.2 晶体结构的类型	(360)
10.2.3 实际晶体和理想晶体	(363)
10.2.4 离子半径比与配位数、晶体结构间的关系	(365)
10.3 离子晶体的晶格能	(367)
10.3.1 晶格能的玻恩-哈伯法计算	(367)
10.3.2 理论计算	(369)
10.3.3 晶格能计算的应用	(373)
习题	(374)
11 金属键	(376)
11.1 金属晶体	(376)
11.2 金属成键理论	(378)
11.2.1 金属键 共价键理论	(379)

11.2.2 金属键的能带理论	(380)
11.2.2.1 能带的产生	11.2.2.2 满带、导带和禁带
11.2.2.3 导体、半导体和绝缘体	
11.2.2.4 本征半导体和光激发半导体	11.2.2.5 杂质半导体
习题	(386)
12 范德华力和氢键	(387)
12.1 范德华力	(387)
12.1.1 偶极间的静电力(葛生力)	(388)
12.1.2 诱导力(德拜力)	(389)
12.1.3 色散力(伦敦力)	(390)
12.1.4 范德华引力中三种作用能所占的比例	(391)
12.1.5 范德华半径	(393)
12.1.6 范德华引力与物质的物理化学性质的关系	(395)
12.1.6.1 范德华引力与物质的沸点和熔点	12.1.6.2 焓效应与熔点的关系
12.1.6.3 范德华引力和溶解度	
12.2 分子晶格	(397)
12.3 氢键	(398)
12.3.1 历史背景	(398)
12.3.2 氢键的本质	(399)
12.3.3 氢键存在的证据与实验测定方法	(399)
12.3.4 氢键的键长与键能	(403)
12.3.5 分子间与分子内氢键	(405)
12.3.5.1 分子间氢键	12.3.5.2 分子内氢键(简称内氢键)
12.3.6 阴离子-分子相互作用生成氢键	(410)
12.3.7 阳离子-分子相互作用生成氢键	(413)
12.3.8 氢键的结构特点	(415)
12.3.9 水合物	(416)
12.3.10 氢键的形成理论	(417)
12.3.11 氢键对化合物性质的影响	(419)
12.3.11.1 对沸点和熔点的影响	12.3.11.2 对溶解度的影响
12.3.11.3 对液体粘度、偶极矩及介电常数的影响	12.3.11.4 对酸度的影响
12.3.11.5 对化学反应性能的影响	
习题	(421)
附录 A 热力学常数	(423)
附录 B 酸碱电离常数	(426)
附录 C 配合物的累积稳定常数	(426)
附录 D 溶度积常数	(428)
附录 E.1 标准电极电位	(428)
附录 E.2 生物体系中的氧化还原电位	(433)
参考书目	(434)
参考文献	(435)

1 绪 论

一般认为,无机化学的研究对象是除碳氢化合物及其衍生物以外的所有化学元素和它们的化合物^[1,2],因此,无机化学的内容极其丰富,涉及面也非常广泛。

无机化学是化学学科中历史最悠久的一个分支。十九世纪中叶以后，相对于迅速发展的有机化学，无机化学则处于停滞状态。但是，二十世纪五十年代以来，无机化学再次进入蓬勃发展时期，有人称之为“无机化学的复兴”。

“复兴”主要表现在以下几个方面：

(1) 合成出许多新型夹状穴心式、簇状、笼、状化合物及稀有气体化合物

1951年通过溴化环戊二烯鎂和二氯化铁在有机溶剂中的反应，首次得到夹心面包式结构的二茂铁化合物^[1]：



分子中，金属铁原子位于两个环戊二烯基环平面的中间，呈夹心面包式（见图1.1）

后来发现,钪、钽、钛、钒、铬、锰、钴、镍、铂、铑、镁、钙、汞、铅、锡和锌如同铁一样,可嵌在两个环戊二烯基环中间生成茂金属化合物^[1-4];环戊二烯基环也可调换成其它对称环系和配体^[5,6,17](图1.2)。

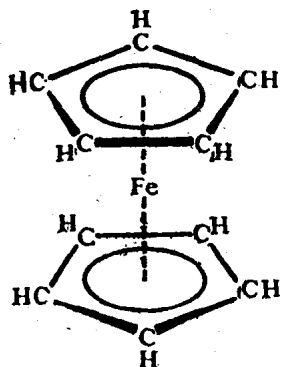


图 1.1 夹心式化合物，二茂铁的结构

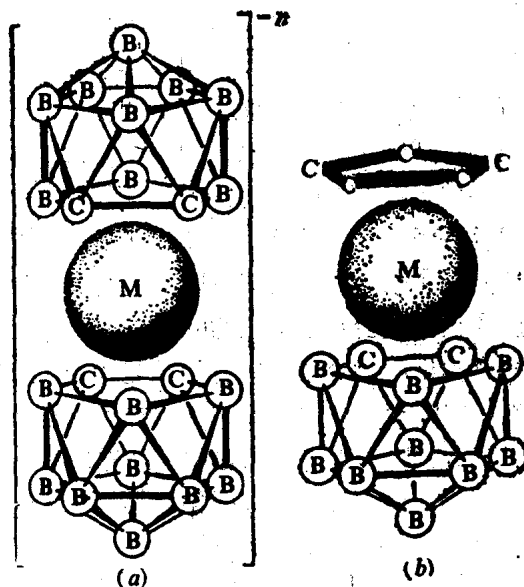


图 1.2 各式各样夹心式化合物的两个示例

象二茂铁那样，有机基团的碳原子直接与金属原子成键的化合物，称之为有机金属化合物。现在不仅制得许多夹心式有机金属化合物，而且已制得许多其它有机金属化合物。

人们早已知道氯化亚汞 (Hg_2Cl_2) 这种化合物^[7], 它是一个直线型分子, 两个汞原子

之间通过化学键直接相联，成为分子的核心。因为直接键合的金属原子（汞原子）多于一个，所以称为多核化合物。一般把含有金属-金属键（记为 M-M 键）的多核化合物称为簇状化合物。图 1.3 示出双核原子簇 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 配离子的结构。簇状化合物的研究开始形成热潮是近二三十年的事^[7]。现在已经知道，原子簇化合物中除了两个金属原子直接键合的情况之外，还有三个、四个、五个、……金属原子互相成键形成 M_3 、 M_4 、 M_5 、……原子集团的情况。而且，随着簇状化合物化学的蓬勃发展，它的研究范围被扩大到金属原子间仅有配体桥联而无明显键联的化合物以及硼烷、碳硼烷、金属杂硼烷等。目前已合成了大约上千种簇状化合物。估计由于 M-M 键的多种联结方式和配体的繁多种类，簇状化合物一定是一个庞大的“家族”^[8,9]。

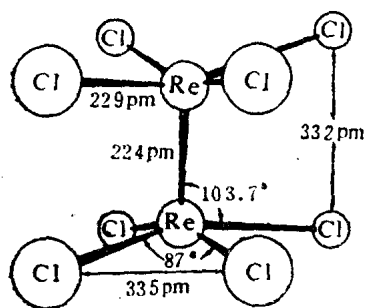


图 1.3 $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ 的结构

第一个真正的稀有气体化合物是巴特列 (Bartlett) 制备出来的。巴特列发现六氟化铂 PtF_6 是一个很强的氧化剂，可以将氧分子转化成 $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ 。联想到氙原子 Xe 的第一电离势和氧分子 O_2 的第一电离势十分接近，他便将 PtF_6 蒸汽和过量的氙在室温下混合，结果制得 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 红色晶体。这个发现导致了氙化学研究的迅速发展。到目前为止，人们已广泛开展了对含卤素、含氧的稀有气体化合物化学的研究。^[10,11]

硅铝酸盐、多酸多碱中的笼状结构和以大环多元醚为配体的穴状化合物在此就不详述了。

(2) 新的边缘学科的开拓和发展

近年兴起的边缘学科成为无机化学研究的热点和前沿。

无机化学和有机化学相互渗透，产生了有机金属化学学科。关于有机金属化学研究的盛况从下面统计可见一斑。《有机金属化学杂志》(Journal of Organometallic Chemistry) 创刊于1963年。初为双月刊，次年改为月刊，1971年改为半月刊，1974年改为周刊。另一份世界性杂志《Organometallic Chemistry Review》，1964年有关有机金属化学的论文数为431篇，1969年急增到1645篇，1976年超过2000篇。从事有机金属化学研究的人数也在增长。1963年在美国召开的第一届有机金属化学会议，到会者仅80人。而1977年在日本召开的第八届会议，到会者已增至约600人^[12-14]。目前有机金属化学领域的研究工作正方兴未艾。有机金属化合物分子皆有有机功能性和无机功能性两个方面，要阐明它们的本质和充分发挥它们在实际应用中的功效，需要有机化学和无机化学的结合。无疑，有机金属化学是无机化学工作者可以大有用武之地的前沿领域之一。

新开辟的另一个边缘学科是无机化学和生物化学交界的生物无机化学学科。1970年召开了第一届国际生物无机化学会议。随后出版了《Journal of Bio-inorganic Chemistry》和《Biological Research of Bio-inorganic Elements》两份专门报道生物无机化学研究成果的杂志。现在知道，在很多生物过程中，金属起着核心的作用。如氮的固定，光合作用，氧的输送和贮存，能量转变以及金属生物酶的活性反应等，它们的工作原理皆涉及金属元素和生物体内物质的反应。在这类反应中，金属的状态，金属与生物物质结合而产生的结构以及生理作用的机制等，这些问题的研究和解决不仅能加深对生命现象的了解，而且对生产技术

的发展将有重要的作用。因此,生物无机化学成为近年的研究热点。也将是今后无机化学研究的一个活跃领域。在固氮领域我国著名化学家卢嘉锡、蔡启瑞作出了引人注目的贡献^[15,16]。

无机固体化学是化学和物理学紧密结合的一个领域。现代科学技术,如空间技术,激光能源,计算机,电子技术等都需要特殊性能的新型固体材料。即具有耐高温、耐腐蚀、耐老化、高强度、高韧性的结构材料和具有光、电、声、磁、热、力性能的功能材料。无机固体化学是以研究固体材料的制备、性能以及化学过程、物理过程对材料性能的影响等为内容的新兴学科。无机固体化学的研究对特殊性能材料本质的阐明和对现代化建设的重要意义是不言而喻的。

(3) 配合物化学的研究取得长足的进步

历史上有记载的最早发现的第一个配位化合物是普鲁士兰。但是对配合物的了解和研究一般认为始于1798年发现第一个氨合物—— $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 之后。一百多年来,配位化合物一直是无机化学中重要的研究内容之一。但近三十多年来,由于元素分离技术、催化、工业生产和尖端高技术等多方面的实际需要的推动,配合物化学有了长足的进步。特别是过渡金属元素的配合物和新型配体的配合物已成为无机化学工作者感兴趣的课题。据统计,在近年发表的无机化学论文中有70%左右涉及配位化合物化学^[17,18],我国著名化学家戴安邦、陈荣梯等在配位化学领域做出了重要的贡献。

(4) 新的制备、分离提纯技术以及新的物理化学测试手段的采用

无氧无水、高压、真空、等离子、区熔、萃取、离子交换、色谱等制备和分离提纯技术的出现,以及波谱、光谱、X射线衍射、电子显微镜、热重差热等物理化学测试手段的出现,扩大了无机化学的研究和应用范围,并使无机物的成份、结构鉴定,结构与性能的关系的研究,走上了现代化的轨道。

(5) 无机化学的理论研究成为活跃的领域

原子结构和化学键理论的建立使无机化学的研究由宏观深入到微观,真正建立在原子、分子水平之上,并且沟通了物性、反应性同结构之间的内在联系。无机化学“复兴”以来,由于人工合成新元素和大量新型化合物的涌现,给理论化学提供了丰富的材料和课题。因此,有关原子结构和化学成键的理论研究显得相当活跃,以期包容新出现的各种事实和进一步指导研究工作的开展。铜系理论,配位场理论,角重叠模型,缺电子多中心键及有关化合物的结构,金属原子间超短键的多重键解释等等,所有这些新观点都大大丰富了理论化学的内容,并推进了新型无机化合物和材料的研究工作。我国著名化学家唐敖庆、唐有祺、卢嘉锡、徐光宪等在无机化学的理论研究方面作出了重大的贡献。

2 化学热力学

2.1 热力学研究的对象、方法特点和常用术语

2.1.1 热力学研究的对象和方法特点

在讨论本章之前应先了解：什么是热力学？什么是化学热力学？

远在十八世纪中叶，人们就研究了由摩擦和撞击而产生热量的现象。继后（十八世纪末到十九世纪初）欧洲工业革命的兴起，蒸汽机的发明及使用，促进了工业的迅速发展，人们对蒸汽机效率提出了更高的要求。这就促使人们对蒸汽机作更进一步的研究和改进，因而也就产生了热力学。功可以转化为热，在一定条件下，热也可转化为功。所以热力学最初就是研究功的现象与热的现象两者间关系的科学。随着热力学的进一步发展，现在所研究的范围并不仅仅限于“热”与“功”之间的关系，对于电能、辐射能、化学能和其他种种形式的能量的研究，也渐渐归并到热力学的研究领域。同时，我们周围的事物，无时无刻不处在变动的过程中，纯粹的位置变动仅是最简单的一种形式。此外尚有热的变动，有物质的复杂运动，如物质形态的变化，化学的变化等等，这些变化又往往同时混杂在一起。例如：一个玻璃球内盛有 H_2 及 O_2 两种气体，当通上电火花时即发生爆炸。其中： H_2 与 O_2 化合成水，电火花使电能变为热能；玻璃球被炸碎而飞散。在这些变化中有属于化学变化，有属于热的变化；有属于能量的变化；我们显然不能把这一系列的变化一一分开。因为任何一种变化不能离开其他变化而发生。这些复杂的变化过程给热力学开拓了一个非常广阔的研究范围，甚至在植物和动物的机体中进行的过程和其他许多过程亦可用热力学方法研究。

热力学在不同方面应用的发展，渐渐促使每一种应用方面都成为一个独立的分支，化学热力学就是其中之一。化学热力学是把热力学中的基本原理用来研究化学现象以及和化学现象有关的物理现象。或者说，化学热力学主要讨论在化学变化及物理变化中伴随发生的能量变化。

化学热力学的发生和发展同物质结构理论毫无关系。从历史的发展来看，热力学的功用在于预示和指出过程的途径，而不是解释它。所以热力学研究方法的特点在于：首先，它研究的对象是大量分子的集合体，它只考虑具体对象的宏观性质，而不涉及具体的某个分子，因此所得结论具有统计的意义，并不适用于个别分子、原子等微观粒子。其次，它不考虑物质的微观结构和反应进行的机理，只需知道被研究对象的起始状态和最终状态以及过程的外界条件。在严格导出的热力学结论中，没有任何假设的成分，因而所得结论高度精确可靠，并独立地解决了如何判定化学过程的自发性问题。正因为热力学不管过程的机理，只处理平衡问题而不管这种平衡是如何达到的，所以它在研究问题时，没有时间的概念，不涉及变化过程的速度问题。正是由于这种方法，才充分体现了热力学的独特优点。相应也显示出它的

局限性，对于所得结果，往往是知其然而不知其所以然，原因在于它不管结构，没有深入到现象的机理中去。例如求水蒸汽压力与温度的关系时，我们只将蒸发热当作液体的性质，而没有进一步自物质结构出发，追问该液体蒸发热为何是这个数值。为此，对热力学结果补以其它理论解释是完全必要的。

作为一个化学工作者，在研究某一具体反应或设计新产品的合成路线时，常常会理所当然地对以下问题加以考虑：首先，将两种或多种物质放在一起，该反应能否自发进行？假如该反应在一定条件下可以进行，它将朝哪个方向进行？进行到什么限度？达到平衡时，指定产物在平衡混合物中所占比例有多少？其次，如果仅注意到反应物和产物的比率而忽视了反应过程中的能量变化，这种研究方法也是不全面的。以上问题，除了进行化学实验外，能否从理论上加以判断？最后还应考虑，若该化学反应可以自发进行，过程的速度有多大？是否需要选用催化剂等？这些问题都是至关重要的，其中反应的速度问题，将在第五章讨论。为了使讨论问题简化，力求避免过多的数学推导，尽量多采用实例加以说明。下面首先介绍热力学中常用的术语。

2.1.2 热力学中常用的术语

体系与环境

用观察、实验等方法进行科学研究时，必须先确定所要研究的对象，我们将所注意的一部分物质或空间与其余物质或空间分开（可以是实际的，也可以是想象的）。这种被划定的对象，就称为体系。在体系以外与体系密切相关的其它部分，又受到体系的影响，则称为环境。在热力学中又习惯上把体系和环境加在一起叫宇宙：

$$\text{体系} + \text{环境} = \text{宇宙}。$$

这里所指的宇宙，是一个有限空间的宇宙，仅指体系加环境，并非天体物理学中所说无限空间的宏大宇宙，从这里来看，我们也可以说热力学是“研究体系中发生的能量变化和体系与环境发生的任何能量转移的学问”。

为了研究问题的方便，通常把体系分为三种：

隔离体系（或孤立体系）——即体系完全不受环境的影响，和环境之间没有能量或物质的交换。（完全没有交换是不可能的，在适当条件下仅能近似地看作隔离体系）。

封闭体系——体系与环境之间没有物质的交换，但可发生能量的交换。如将一盛有 373K 热水并盖紧的烧瓶置于大气条件下，它即可将热能传递给环境。

敞开体系——体系与环境之间不仅有物质的交换，而且也有能量的交换。如一瓶糖水放在敞开的烧杯中。

应当注意，这种分类目的是为了便于处理，而并非体系本身有什么本质的不同。

状态及状态函数

在热力学中我们用体系的性质来确定其状态。为了研究一个体系所发生的变化，我们应准确地确定该体系在变化前后的各种性质。体系的性质包括压力、温度、体积、密度、各组份的摩尔数以及它们所处的物理形态（气态、液态、固态）等。在一定状态时体系的所有性质都有确定值，或者说一个体系具有某些确定的性质，它就处于某种状态。体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现，而描写这个状态的温度、压力、体积等性质的物理量