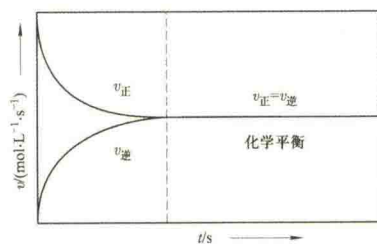
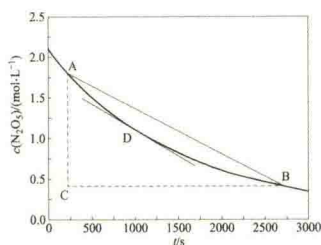


无机化学 (上册)

WUJI HUAXUE

张兴晶 常立民◎主编

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



21 世纪化学精编教材·化学基础课系列

无机化学

(上册)

主 编 张兴晶 常立民
副主编 黄艳菊 张伟娜 吴 蕾
俞鹏飞 张 凤



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学. 上册 / 张兴晶, 常立民主编. —北京: 北京大学出版社, 2016. 10
(21 世纪化学精编教材·化学基础课系列)
ISBN 978-7-301-27579-5

I. ①无… II. ①张… ②常… 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 (2016) 第 225937 号

- 书 名 无机化学 (上册)
WUJI HUAXUE
- 著作责任者 张兴晶 常立民 主编
- 责任编辑 郑月娥
- 标准书号 ISBN 978-7-301-27579-5
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
- 电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
- 印刷者 北京大学印刷厂
- 经 销 者 新华书店
- 787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 19 印张 480 千字
- 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷
- 定 价 48.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

内 容 提 要

全书共 23 章,分上、下两册出版。上册 12 章,讲述化学基本原理,包括气体、溶液和固体、化学热力学初步和化学动力学基础、化学平衡、酸碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应、原子结构与元素周期律、分子结构、晶体结构和配位化合物等内容。下册 11 章,讲述元素化学中最重要的知识内容,包括碱金属和碱土金属、硼族元素、碳族元素、氮族元素、氧族元素、卤素、铜族和锌族、铬族和锰族、铁系元素和铂系元素、钛族和钒族、镧系元素和铜系元素等。本书章节主题鲜明,内容翔实丰富,既有理论阐述,又有实际应用举例。本书每章配有适量的习题,附有习题答案与提示,以便于教师教学和学生自学。

本书可作为高等师范院校及综合性大学化学专业、应用化学专业的教材,亦可作为化学、化学工程技术人员的参考书。

为了方便教师多媒体教学,作者提供与教材配套的相关内容的电子资源,需要者请电子邮件联系 xjzhang128@163.com。

前 言

目前,我国的高等教育改革已经进入一个关键阶段。教育部、财政部《关于实施高等学校本科教学质量与教学改革工程的意见》〔教高 2007 年 1 号〕和教育部《关于进一步深化本科教学改革全面提高教学质量的若干意见》〔教高 2007 年 2 号〕,为我国高等教育改革进一步指明了方向,教育部高等学校化学类专业教学指导委员会的《高等学校化学类专业指导性专业规范》(以下简称《规范》)为高等化学教育改革提出了规范,培养高素质复合型应用人才为社会服务已经成为高等院校的必然选择。因此,本书以 21 世纪对化学人才的知识和能力结构的要求为依据,结合化学和应用化学专业的培养目标,寻求“无机化学”课程的最佳编排体系和适应的教学内容编写而成。

无机化学是化学类本科生的第一门化学基础课。无机化学课的一个重要特点是,它既要完成无机化学学科本身丰富的教学内容,又承担着为后续课程作好必要准备的特殊任务。因此,本课程的教学任务和目的为:

(1) 教会学生初步掌握元素周期律、化学热力学、物质结构、化学平衡以及基础电化学等基本理论。

(2) 培养学生运用上述原理去掌握有关无机化学中元素和化合物的基本知识,并具有对一般无机化学问题进行理论分析和计算的能力。

(3) 为今后学习后续课程和新理论、新实验技术打下必要的无机化学基础。

本书由吉林师范大学张兴晶老师编写第 1、12、21~23 章、附录、习题答案并负责统稿,吉林师范大学张伟娜老师编写第 2、3、11 章,长安大学吴蕾老师编写第 4、5、10 章,通化师范学院黄艳菊老师编写第 6~8 章,长安大学俞鹏飞老师编写第 9 章,北华大学朱国巍老师编写第 13~15 章,哈尔滨师范学院张凤老师编写第 12、16~21 章,吉林师范大学常立民教授指导了全书的编写工作,并对全书进行了审阅。本书的出版也得到了北京大学出版社的大力支持,我们在此表示诚挚的谢意。

本书在编写中,参考了诸多的相关书籍和国内外资料,在此对有关作者表示谢意。

本书内容虽然经过各编者多次讨论、审阅、修改,但限于编者的水平,不妥之处仍然存在,诚恳希望广大同行和读者给予批评指正。

编 者

2016 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 无机化学的定义与内涵	(1)
1.2 无机化学的发展状况	(1)
1.2.1 无机化学的发展回顾	(1)
1.2.2 无机化学的发展趋势与研究特点	(3)
1.2.3 无机化学的未来展望	(3)
第 2 章 气体、溶液和固体	(5)
2.1 气体	(5)
2.1.1 理想气体的状态方程	(5)
2.1.2 实际气体的状态方程	(7)
2.1.3 混合气体的分压定律	(8)
2.1.4 气体扩散定律	(9)
2.2 溶液	(10)
2.2.1 溶液浓度表示法	(10)
2.2.2 饱和蒸气压	(11)
2.2.3 非电解质稀溶液的依数性	(13)
2.3 固体	(16)
2.3.1 固体的分类及特性	(17)
2.3.2 晶体的外形和七大晶系	(17)
2.3.3 晶体的内部结构	(18)
习题	(20)
第 3 章 化学热力学初步	(22)
3.1 热力学常用术语	(22)
3.1.1 体系和环境	(22)
3.1.2 状态和状态函数	(23)
3.1.3 过程和途径	(23)
3.1.4 体积功	(24)
3.1.5 热力学能	(25)
3.1.6 相	(25)
3.2 热力学第一定律	(25)
3.2.1 热力学第一定律内容	(25)
3.2.2 功和热	(26)
3.3 热化学	(27)
3.3.1 化学反应的热效应	(27)

3.3.2	热化学方程式的写法	(30)
3.3.3	盖斯定律	(31)
3.3.4	生成热	(32)
3.3.5	燃烧热	(33)
3.4	化学反应的方向	(34)
3.4.1	反应的自发性	(34)
3.4.2	焓和自发变化	(35)
3.4.3	熵的初步概念	(36)
3.4.4	吉布斯自由能	(38)
	习题	(42)
第4章	化学动力学基础	(45)
4.1	化学反应速率的定义	(45)
4.1.1	平均速率	(45)
4.1.2	瞬时速率	(47)
4.2	浓度对化学反应速率的影响	(48)
4.2.1	速率方程	(48)
4.2.2	反应分子数和反应级数	(50)
4.2.3	速率常数	(50)
4.2.4	反应机理	(51)
4.3	温度对化学反应速率的影响	(52)
4.3.1	Arrhenius 方程式	(52)
4.3.2	Arrhenius 方程式的应用	(53)
4.4	催化剂对化学反应速率的影响	(55)
4.4.1	催化剂和催化作用	(55)
4.4.2	催化剂的特点	(57)
	习题	(57)
第5章	化学平衡	(61)
5.1	化学平衡概述	(61)
5.2	平衡常数	(62)
5.2.1	实验平衡常数	(62)
5.2.2	标准平衡常数	(63)
5.2.3	书写平衡常数表达式的注意事项	(64)
5.3	标准平衡常数的计算	(65)
5.3.1	多重平衡规则	(65)
5.3.2	标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	(66)
5.4	标准平衡常数的应用	(67)
5.4.1	平衡常数与平衡转化率	(67)
5.4.2	平衡常数与化学反应的方向	(68)
5.4.3	计算平衡的组成	(68)

5.5 化学平衡移动	(69)
5.5.1 浓度对化学平衡的影响	(70)
5.5.2 压力对化学平衡的影响	(71)
5.5.3 温度对化学平衡的影响	(72)
习题	(73)
第6章 酸碱电离平衡	(77)
6.1 酸碱理论	(77)
6.1.1 酸碱电离理论	(77)
6.1.2 酸碱质子理论	(77)
6.1.3 酸碱电子理论	(78)
6.2 溶液的酸碱性	(79)
6.2.1 水的电离	(79)
6.2.2 溶液的酸碱性 with pH	(79)
6.2.3 酸碱指示剂	(80)
6.3 弱酸和弱碱的电离平衡	(80)
6.3.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡	(80)
6.3.2 多元弱酸、弱碱的电离平衡	(82)
6.3.3 影响电离平衡的因素	(83)
6.4 同离子效应 缓冲溶液	(83)
6.4.1 同离子效应	(83)
6.4.2 缓冲溶液	(84)
6.5 盐类水解	(85)
6.5.1 弱酸强碱盐	(85)
6.5.2 强酸弱碱盐	(85)
6.5.3 弱酸弱碱盐	(86)
6.5.4 强酸强碱盐	(86)
6.5.5 水解平衡移动	(86)
习题	(86)
第7章 沉淀溶解平衡	(88)
7.1 溶度积常数	(88)
7.1.1 沉淀溶解平衡的实现	(88)
7.1.2 溶度积原理	(89)
7.1.3 盐效应对溶解度的影响	(90)
7.1.4 溶度积与溶解度的关系	(90)
7.1.5 同离子效应对溶解度的影响	(91)
7.2 沉淀生成的计算与应用	(91)
7.3 沉淀的溶解和转化	(94)
7.3.1 沉淀在酸中的溶解	(94)
7.3.2 沉淀的转化	(95)

习题	(96)
第 8 章 氧化还原反应	(98)
8.1 氧化还原反应基本概念	(98)
8.1.1 化合价和氧化数	(98)
8.1.2 氧化还原反应方程式的配平	(100)
8.2 原电池	(101)
8.2.1 原电池概述	(101)
8.2.2 盐桥	(102)
8.2.3 电池符号	(103)
8.3 电极电势和电池电动势	(103)
8.3.1 电极电势	(103)
8.3.2 原电池的电动势	(104)
8.3.3 标准氢电极	(104)
8.4 电池反应的热力学	(105)
8.4.1 电动势 E^\ominus 和电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	(105)
8.4.2 E^\ominus 和电池反应的 K^\ominus 的关系	(106)
8.4.3 E 和 E^\ominus 的关系——能斯特方程	(107)
8.5 影响电极电势的因素	(108)
8.5.1 酸度对电极电势的影响	(109)
8.5.2 沉淀和配位对电极电势的影响	(109)
8.6 电势图和电动势的应用	(111)
8.6.1 元素电势图	(111)
8.6.2 电势-pH 图	(112)
8.6.3 电动势的应用	(114)
习题	(120)
第 9 章 原子结构与元素周期律	(124)
9.1 氢原子结构	(124)
9.1.1 核外电子的特征	(124)
9.1.2 核外电子的运动状态	(128)
9.2 多电子原子结构	(134)
9.2.1 多电子原子的能级	(134)
9.2.2 核外电子排布	(136)
9.3 元素周期表	(139)
9.3.1 元素的周期	(139)
9.3.2 元素的族	(140)
9.3.3 元素的分区	(140)
9.4 元素基本性质的周期性变化规律	(141)
9.4.1 原子半径	(141)
9.4.2 电离能	(142)

9.4.3 电子亲和能	(144)
9.4.4 电负性	(145)
习题	(146)
第 10 章 分子结构	(148)
10.1 价键理论	(148)
10.1.1 共价键的形成与本质	(149)
10.1.2 价键理论的基本要点	(150)
10.1.3 共价键的类型	(152)
10.2 杂化轨道理论	(154)
10.2.1 杂化轨道的概念	(154)
10.2.2 杂化轨道类型	(155)
10.3 共轭大 π 键	(159)
10.4 价层电子对互斥理论	(163)
10.4.1 价层电子对互斥理论的基本要点	(163)
10.4.2 共价分子结构的判断	(164)
10.5 分子轨道理论	(168)
10.5.1 分子轨道	(168)
10.5.2 同核双原子分子	(170)
10.5.3 异核双原子分子	(172)
10.6 键参数	(173)
10.6.1 键级	(173)
10.6.2 键能	(173)
10.6.3 键长	(174)
10.6.4 键角	(174)
习题	(174)
第 11 章 晶体结构	(176)
11.1 晶体的特征与类型	(176)
11.1.1 晶体的特征	(176)
11.1.2 晶体的类型	(176)
11.2 离子晶体	(178)
11.2.1 离子键理论	(178)
11.2.2 离子晶体的结构	(182)
11.2.3 晶格能	(185)
11.2.4 离子极化	(186)
11.3 金属晶体	(187)
11.3.1 金属晶体的结构	(187)
11.3.2 金属键理论	(190)
11.4 分子晶体	(193)
11.4.1 分子的偶极矩和极化率	(193)

11.4.2	分子间作用力	(195)
11.4.3	氢键	(197)
习题	(200)
第 12 章	配位化合物	(201)
12.1	配位化合物的基本概念、命名和结构	(201)
12.1.1	配合物的基本概念	(201)
12.1.2	配合物的命名	(202)
12.1.3	配合物的立体构型与空间异构	(204)
12.2	配合物的价键理论	(206)
12.2.1	价键理论的要点	(206)
12.2.2	羰基配合物中的反馈 π 键	(208)
12.3	晶体场理论	(209)
12.3.1	晶体场理论的主要内容	(209)
12.3.2	晶体场理论的应用	(216)
12.4	配合物的稳定性	(219)
12.4.1	中心与配体的关系	(220)
12.4.2	螯合效应	(220)
12.4.3	中心的影响	(222)
12.4.4	配体的影响	(224)
12.4.5	反位效应	(225)
12.4.6	18 电子规则	(226)
12.5	配位平衡	(228)
12.5.1	配位平衡及其平衡常数	(228)
12.5.2	配位平衡的移动	(233)
习题	(236)
附录	(238)
附录 1	常用物理化学常数	(238)
附录 2	常用换算关系	(239)
附录 3	国际相对原子质量表(2014 年)	(240)
附录 4	一些物质的热力学性质	(243)
附录 5	某些物质的标准摩尔燃烧热(298.15 K)	(259)
附录 6	原子半径及离子半径	(260)
附录 7	一些弱酸和弱碱的解离常数	(266)
附录 8	常见难溶电解质的溶度积	(269)
附录 9	标准电极电势表(298.15 K)	(274)
附录 10	一些配位化合物的稳定常数	(281)
习题参考答案	(283)
主要参考书目	(293)

第 1 章 绪 论

世界是由物质组成的,整个物质世界从微观物质到宏观物质,从无生命到有生命体,从自然界到人类社会都处于永恒的运动中。人类的思维实际上也是物质生物运动的结果。一切自然科学都是以客观存在的物质世界作为考察和研究的对象。化学就是物质变化的自然科学分支。无机化学是化学领域中发展最早的一个分支。

1.1 无机化学的定义与内涵

无机化学是研究无机物质的组成、结构、反应、性质、应用的科学,它是化学科学中历史最悠久的分支学科。无机物质是指除碳氢化合物等有机物外,所有的化学元素和它们的化合物。

无机化学的研究对象繁多,涉及元素周期表中的所有元素,无机化学从分子、团簇、纳米、介观、体相等多层次、多尺度上研究物质的组成和结构以及物质的反应与组装,探索物质的性质和功能,它涉及物质存在的气、液、固、等离子体等各种相态,具有研究对象和反应复杂、涉及结构和相态多样以及构效关系敏感等特点。

无机化学学科在自身的发展中不断与其他学科交叉和融合,形成了以传统基础学科为依托,面向材料和生命科学的发展态势,其学科内涵大为拓展。我国无机化学学科还紧密结合特有资源优势和国家重大需求,产生了一批有特色的分支学科。无机化学学科目前已形成了配位化学及分子材料和器件、固体化学及功能材料、生物无机化学、有机金属化学、团簇化学、无机纳米材料及器件、稀土化学及功能材料、核化学和放射化学、物理无机化学等分支学科。随着化学科学和相关学科的发展,无机化学与其他化学分支学科的界限将会日益模糊,无机化学与物理科学、材料科学、生命科学和信息科学等学科的交叉将更加活跃,从而将形成更多的重要交叉学科分支。

1.2 无机化学的发展状况

1.2.1 无机化学的发展回顾

远在炼丹术之前无机化学已经成为人们所面临的课题,许多化学反应有意识或无意地被人们用于制备日常生活中所需要的物品。公元前 6000 年,中国原始人即知烧黏土制陶器,并逐渐发展为彩陶、白陶、釉陶和瓷器。公元前 5000 年左右,人类发现天然铜性质坚韧,用作器具不易破损。后又观察到铜矿石如孔雀石(碱式碳酸铜)与燃烧的木炭接触而被分解为氧化铜,进而被还原为金属铜,经过反复观察和试验,掌握了木炭还原铜矿石的炼铜技术。以后又陆续掌握炼锡、炼锌、炼镍等技术。公元前 2 世纪,中国发现铁能与铜化合物溶液反应产生铜,这个反应成为后来生产铜的方法之一。

在公元前 17 世纪的殷商时代即知食盐(NaCl)是调味品,苦盐(MgCl_2)味苦。公元前 5 世纪,已有琉璃(聚硅酸盐)器皿。公元 7 世纪,中国即有焰硝(硝酸钾)、硫黄和木炭做成火药的记载。明朝宋应星在 1637 年刊行的《天工开物》中详细记载了中国古代手工业技术,其中有陶瓷器、铜、钢铁、食盐、烟硝、石灰、红矾、黄矾等几十种无机物的生产过程。由此可见,在化学科学建立前,人类已经掌握了大量无机化学的知识和技术。

公元 1 世纪初期在中国出现炼丹术,炼丹术就是企图将丹砂(HgS)之类药剂变成黄金,并炼制出长生不老之丹的方术。古代的炼丹术是化学科学的先驱。公元 2 世纪,中国炼丹家魏伯阳著有《周易参同契》一书,这是世界上最古老的论述炼丹术的文献。公元 4 世纪,东晋葛洪著有《抱朴子》,这是一部炼丹术巨著。这两本书记载了 60 多种无机物和它们的许多变化。约在公元 8 世纪,欧洲炼丹术兴起,在他们的论文中描述了许多化学反应及实验操作,在研究中发展了蒸馏、升华、结晶和其他技术。后来欧洲的炼丹术逐渐演变为近代的化学科学。

17 世纪,人们认识了 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等强酸,也积累了更多的有关盐类及其反应的知识,并对其进行了系统的分类。尤其是一些化学家发表了酸碱结合生成盐的论述。英国人波义耳(R. Boyle)首先为酸碱下了明确的定义,并发明了指示剂。波义耳在化学方面进行过很多实验,如磷、氢的制备,金属在酸中的溶解以及硫、氢等的燃烧。他从实验结果阐述了元素和化合物的区别,提出元素是一种不能分出其他物质的物质。这些新概念和新观点,把化学这门科学的研究引上了正确的路线,对建立近代化学作出了卓越的贡献。

法国人拉瓦锡(A. Lavoisier)采用天平作为研究物质变化的重要工具,进行了硫、磷的燃烧,以及锡、汞等金属在空气中加热的定量实验,确立了物质的燃烧是氧化作用的正确概念,推翻了盛行百年之久的燃素说。拉瓦锡在大量定量实验的基础上,于 1774 年提出了质量守恒定律,即在化学变化中,物质的质量不变。1789 年,在他所著的《化学概要》中,提出第一个化学元素分类表和新的化学命名法,并运用正确的定量观点,叙述当时的化学知识,从而奠定了近代化学的基础。

经过无数次的实验,通过严格的逻辑推导,1803 年英国人道尔顿(J. Dalton)提出原子学说。科学的原子学说指导着化学走出了杂乱的、看不出内在联系的、仅属描述自然现象的阶段,进入了现代化学的新时代。道尔顿提出了世界上第一张原子量^①表,使化学科学真正走上了定量阶段。

19 世纪 30 年代,已知的元素已达 60 多种。俄国化学家门捷列夫(D. Mendeleev)研究了这些元素的性质,在 1869 年提出了元素周期律:元素的性质随着元素原子量的增加呈周期性的变化。这个定律揭示了化学元素的自然系统分类。元素周期表就是根据元素周期律将化学元素按周期和族类排列的,周期律对于无机化学的研究和应用起了极为重要的作用。

19 世纪末瑞士人维尔纳(A. Werner)提出配位化合物概念,创立了配位化学理论。配位化学研究工作不仅极大地丰富和发展了无机化学,而且在分子化学、有机化学、催化作用等领域都占有重要地位。维尔纳是科学界公认的近代无机化学结构理论的奠基人。此后,无机化学研究重点放在无机化合物的提取、制备、化学性质及应用的宏观规律的建立上。第二次世界大战后,

^① 原子量和分子量是过去化学中习惯使用的名词,是其质量的相对值,所以在国家标准 GB 3100—86 中给出确定的名称为相对原子质量和相对分子质量。在国内外的许多文献中仍在使用“原子量”和“分子量”。

原子能技术、计算机、通信技术等的飞速发展大大推动了无机化学的发展。

现代无机化学始于化学键理论的建立和新的物理方法的发现,它们使无机化学的研究得以将物质的宏观性质和微观结构联系起来,对二茂铁的合成打破了传统有机物和无机物的界限,从而开始了无机化学的复兴。无机化学进入蓬勃发展时期,从此发现了很多新概念、新理论、新反应、新方法和新型结构的化合物。

1.2.2 无机化学的发展趋势与研究特点

当前无机化学的发展趋势主要是新型化合物的合成与应用,以及新研究领域的开辟和建立。因此,21世纪理论与计算方法的运用将大大加强理论和实验更加紧密的结合,同时各学科间的深入发展和学科间的相互渗透,形成许多学科的新的研究领域。例如,生物无机化学就是无机化学与生物学结合的边缘学科;固体无机化学是十分活跃的新兴学科;作为边缘学的配位化学日益与其他学科相互渗透交叉。

无机化学的研究特点是运用现代物理实验方法,例如,X射线、中子衍射、磁共振、光谱、质谱、色谱等方法,使无机化学的研究由宏观深入到微观,从而将元素及其化合物的性质和反应同结构联系起来,形成现代无机化学,即应用现代物理技术及微观结构的观点来研究和阐述化学元素及其所有无机化合物的组成、结构和反应的科学。

1.2.3 无机化学的未来展望

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门边缘学科。配位化学在现代化学中占有重要地位。配位化学是研究广义配体与广义中心原子相结合的分子或者超分子体系,包括单核配合物、多核配合物、簇合物、聚合物、超分子及其组装体等。配位化学的研究对象是配位化合物,它具有花样繁多的价键形式和空间结构,同时兼具有有机物和无机物的特性和优点,从而为信息、能源、生物等高新技术的发展开拓了新的途径。我国配位化学研究已步入国际先进行列,研究水平大为提高。如① 新型配合物、簇合物、有机金属化合物和生物无机配合物,特别是配位超分子化合物的基础无机合成及其结构研究取得了丰硕的成果,丰富了配合物的内涵;② 开展了热力学、动力学和反应机理方面的研究,特别在溶液中离子萃取分离和均相催化等的应用方面取得了成果;③ 对结构的谱学研究及其分析方法以及配合物的结构和性质的基础研究水平大为提高;④ 随着高新技术的发展,具有光、电、热、磁的配合物特性和生物功能研究正在取得进展,它的很多成果还包含在其他不同学科的研究和化学教学中。

固体无机化学是跨越无机化学、固体物理、材料科学等学科的交叉领域,犹如一个以固体无机物的“结构”“物理性能”“化学反应性能”及材料为顶点的正四面体,是当前无机化学学科十分活跃的新兴分支科学。近年来,该领域不断发现具有特异性能及新结构的化合物,如,高温超导材料、纳米材料等。固体无机化学主要从固体无机化合物的制备和应用及室温和低热固相反应两大方面开展的基础性和应用基础性研究工作,取得了一批举世瞩目的研究成果,向信息、能源等各个应用领域提供了各种新材料。例如,在固体无机化合物的制备及应用方面,展开了对光学材料、多孔晶体材料、纳米相功能材料、无机膜敏感材料、电和磁功能材料等的研究。在室温和低热固相反应方面,进行了固相反应机理与合成、原子簇与非活性光学材料合成纳米材料的新方法、绿色化学等方面的研究。

生物无机化学研究生命体系内的金属离子、无机小分子和矿物的化合状态、结构和转化过程等的化学机制,阐明无机离子、分子和材料在生命过程中的功能和意义,发现和研究能够显示或调控生命过程的金属化合物探针,具有治疗、诊断和预防疾病的金属和无机药物,以仿生/生物启发的工业催化剂和智能材料,进而研究生命体系和无机自然环境的相互作用,并探索生物分子和生命体系的起源和进化规律。生物无机化学是无机化学和生命科学的交叉科学,在农业、环境、工业催化,特别是生物医学等领域有着巨大的应用前景。我国在① 金属离子及其配合物与生物大分子的作用;② 药物中的金属与抗癌活性配合物的作用机理;③ 稀土元素无机化学;④ 金属离子与细胞的作用;⑤ 金属蛋白与金属酶;⑥ 生物矿化;⑦ 环境生物无机化学等方面,进行了大量的研究工作。在短短的 20 年间,不仅做出了令人瞩目的成绩,而且培养了一批愿为科学献身的年轻人才。今后我国生物无机化学的发展将进入生物大分子更深层次的研究,将产生更具有国际水平的成果。

面对生命科学、材料科学、信息科学等其他科学迅速发展的挑战及人类对认识和改造自然提出的新要求,化学在不断地创造出新的物质来满足人们的物质文化生活,造福国家,造福人类。当前资源的有效开发利用、环境保护和治理、社会和经济的可持续发展、人口与健康,以及人类安全、高新材料的开发和应用等向我国的科学工作者提出了一系列重大的挑战性难题,迫切需要化学家在更高层次上进行化学的基础研究和应用研究,发现和创造出新的理论、方法和手段,并从学科自身发展和为国家目标服务两个方面不断提出新的思路 and 战略设想,以适应 21 世纪科学发展的需要。

在新世纪展望未来几年无机化学的发展和化学对人类生活的影响,我们充满信心,也倍感兴奋。化学是无限的,化学是至关重要的,它将帮助我们解决 21 世纪所面临的一系列问题,化学将迎来它的黄金时代!

第2章 气体、溶液和固体

在常温、常压状态下,物质可以气态、液态和固态三种不同的聚集状态存在,而且它们在一定的条件下可以互相转化。物质的三种状态,以气体的性质最为简单,液体的性质最为复杂,因此,到目前为止人们对液体的认识程度仍较差。

大量实验表明,物质存在状态的物理变化与化学变化相伴而生。对物质聚集状态内在规律的认识,不仅说明了许多物理现象,而且解决了众多化学问题。因此,在介绍化学知识之前,对物质存在的三种状态简要了解意义重大,对今后将学到的物质的化学行为能产生很大的影响。本章将主要介绍气体、液体和固体的相关物理性质,为进一步研究其化学行为打下坚实的基础。

2.1 气 体

与液体和固体相比,气体是一种较简单的聚集状态,它与人类的生活、生产和科学研究密切相关。在认识物质世界的历史长河中,科学家们首先对气体给予了特别的关注。人们发现,气体具有两个基本特性:扩散性和可压缩性。主要表现在:① 气体没有固定的体积和形状;② 不同的气体能以任意比例相互均匀地混合;③ 气体是最容易被压缩的一种聚集状态,气体的密度比液体和固体的密度小很多。

为研究方便,我们把密度很小的气体抽象成一种理想的模型——理想气体。本节将在理想气体状态方程的基础上,研究实际气体的状态方程和气体的扩散定律,重点讨论混合气体的分压定律。

2.1.1 理想气体的状态方程

理想气体是以实际气体为根据抽象而成的模型,实际中并不存在,只是为了使实际问题简化,而形成的一个标准。对实际问题的解决可以从这一标准出发,通过修正得以解决。它假设分子自身不占体积,只看成有质量的几何点,且分子间没有作用力,分子间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性碰撞,无动能损失。将这样的气体称为理想气体。

高温低压下,实际气体分子间的距离相当大,气体分子自身的体积远远小于气体占有的体积,同时分子间的作用力极弱,此时的实际气体很接近理想气体,这种抽象具有实际意义。

经常用于描述气体性质的物理量有压强(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)。早在17~18世纪,科学家们就探索出了它们之间的变化规律,并提出了波义耳定律和查理-盖吕萨克定律。到1811年,意大利的物理学家阿伏加德罗(A. Avogadro)提出假设:在同温同压下同体积气体含有相同数目的分子,后来原子-分子论确立后,形成了阿伏加德罗定律。

波义耳定律认为:当 n 和 T 一定时,气体的 V 与 p 成反比,表示为

$$V \propto \frac{1}{p}$$

查理-盖吕萨克定律认为:当 n 和 p 一定时,气体的 V 与 T 成正比,表示为

$$V \propto T$$

阿伏加德罗定律认为:当 p 和 T 一定时,气体的 V 和 n 成正比,表示为

$$V \propto n$$

综合以上三个经验公式,可得

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

实验测得其比例系数是 R ,则

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \text{或} \quad pV = nRT \quad (2-1)$$

上式即理想气体状态方程。

其变形公式:

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT \quad (2-2)$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (2-3)$$

式中, p —气体的压力,单位为帕[斯卡](Pa);

V —体积,单位为立方米(m^3);

n —物质的量,单位为摩尔(mol);

T —热力学温度,单位为开[尔文](K);

R —摩尔气体常数。

实验测知,1 mol 气体在标准状况下的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,当 $p = 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa}$, $V = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $n = 1 \text{ mol}$, $T = 273.15 \text{ K}$ 时,则

$$\begin{aligned} R &= pV/nT \\ &= (101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3) / (1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}) \\ &= 8.3144 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

实际工作中,当压力不太高、温度不太低的情况下,气体分子间的距离大,分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略,气体的压力、体积、温度以及物质的量之间的关系可近似地用理想气体状态方程来描述。

【例 2-1】 一玻璃烧瓶可以耐压 $3.04 \times 10^5 \text{ Pa}$,在温度为 300 K 和压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时使其充满气体。问在什么温度时,烧瓶将炸裂?

解 依据题意可知 $V_1 = V_2$, $n_1 = n_2$

由理想气体状态方程 $pV = nRT$,可得 $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$

可得 $T_2 = \frac{p_2 T_1}{p_1} = \frac{3.04 \times 10^5 \text{ Pa} \times 300 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 900 \text{ K}$

当温度达到 900 K 以上时,烧瓶会炸裂。