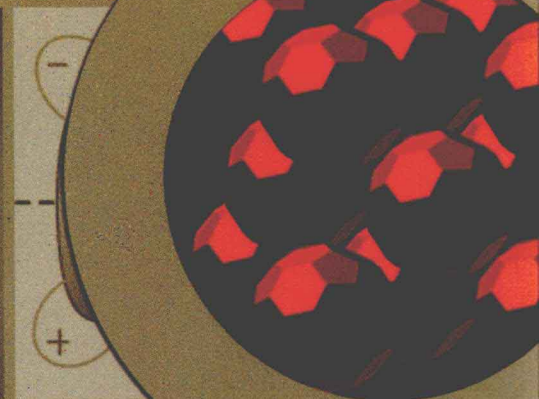
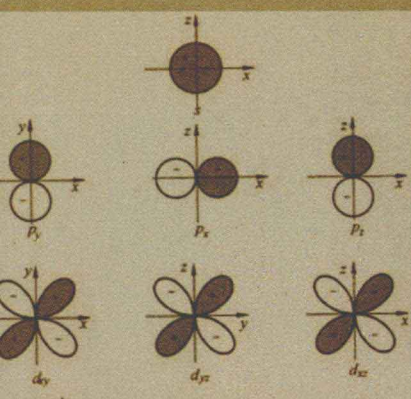


高等医学院校医药学专业化学教材



(供药学、中药学等专业使用)

无机化学

■ 主 编 游文玮 吴 红

■ 副主编 仲维清 赵先英

 科学出版社

高等医学院校医药学专业化学教材

无机化学

(供药学、中药学等专业使用)

主 编 游文玮 吴 红

副主编 仲维清 赵先英

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

全书共分 15 章,简要介绍物理化学的基础知识及物质结构的基本理论,重点阐述化学平衡理论、溶液理论及无机元素性质。本书注意与后续相关课程的衔接,简化物理化学内容,突出无机化学的基础理论及常见无机单质、化合物的性质。为拓宽学生的知识面,加强与生命科学领域的联系,各章节穿插介绍了与教学内容相关的典型案例,简要介绍了生物无机化学的基本知识。

本书可作为高等医科院校药学、中药学专业本科生教材,也可作为药学相关专业学生的自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 / 游文玮, 吴红主编. —北京: 科学出版社, 2012. 9

ISBN 978-7-03-035539-3

I. ①无… II. ①游…②吴… III. ①无机化学-药学院-教材 IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 214893 号

责任编辑: 谭宏宇 / 责任校对: 刘珊珊

责任印制: 刘 宇 / 封面设计: 殷 靓

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>

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2012 年 9 月第一次印刷 印张: 26 1/4

字数: 581 000

定价: 49.00 元

《无机化学》编写委员会

主 编 游文玮 吴 红

副主编 仲维清 赵先英

编 委 (以姓氏笔画为序)

王海波 (第四军医大学)

王 越 (中国药科大学)

韦柳娅 (潍坊医学院)

乔 洁 (山西医科大学)

仲维清 (第二军医大学)

刘毅敏 (第三军医大学)

李 珊 (青岛大学)

吴 红 (第四军医大学)

邹 敏 (南方医科大学)

陈 惠 (第四军医大学)

周长江 (第二军医大学)

赵先英 (第三军医大学)

阎 芳 (潍坊医学院)

游文玮 (南方医科大学)

前 言

本书是在多年来无机化学教学实践的基础上,由南方医科大学(原第一军医大学)、第二军医大学、第三军医大学、第四军医大学、青岛大学、潍坊医学院、山西医科大学、中国药科大学等八所院校集体编写的统编教材。无机化学是药学、中药学专业本科生的必修课程,在本书的编写过程中,始终坚持实事求是、理论联系实际的原则,注重教材的科学性、先进性和适用性。在保证全书理论知识连贯性的基础上,力求突出药学专业课程设置的特点,精简了与后续课程重复的内容,适当增加了与生命科学领域相关的知识内容介绍。本书力求文字表达简明扼要,内容叙述由浅入深,例题选择有代表性,能启发学生思维,以提高学生分析问题和解决问题的能力。

全书分为基础理论和元素化学两部分,基础理论部分包括物理化学基本原理、溶液理论及物质结构理论。物理化学基本原理主要介绍化学热力学基本概念和常用术语、化学反应速率及影响反应速率的主要因素、氧化还原反应和电极电位的原理及应用、化学平衡和标准平衡常数。溶液理论主要讨论稀溶液依数性、酸碱理论与酸碱平衡、电解质溶液理论及难溶电解质的沉淀溶解平衡。物质结构理论主要介绍原子结构、分子结构及配位化合物的理论发展和基本概念,讨论物质结构与性质之间的关系。元素化学部分按元素概论、非金属元素和金属元素分类介绍,总结周期表中各类元素的单质及其化合物基本性质及反应规律,重点讨论常见元素的单质及化合物的各类反应及应用。

本书有关的化学名词采用全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》(科学出版社,1991年)所推荐的名称。量和单位按照国家标准 GB 3100~3102—1993 所规定的符号和单位。

在本书的编写过程中参考了一些国内外教材和资料,已在书后参考文献中列出。第二军医大学张欣荣教授在本书的编写过程中提出了许多宝贵的意见,给予了很大的帮助,在此一并表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中错误和疏漏之处在所难免,诚请同行和广大读者给予批评指正,编者将不胜感激。

编 者

2012年6月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 无机化学的发展和研究内容	1
1.2 化学与药学的关系	2
1.2.1 化学与药物来源的关系	2
1.2.2 化学与药物制剂的关系	3
1.2.3 化学与药理作用的关系	3
1.3 无机化学的学习方法	3
第 2 章 化学热力学初步	6
2.1 热力学常用术语	6
2.1.1 体系和环境	6
2.1.2 状态和状态函数	7
2.1.3 过程和途径	7
2.2 热力学第一定律	8
2.2.1 热和功	8
2.2.2 内能	8
2.2.3 热力学第一定律	9
2.3 化学反应的热效应	9
2.3.1 化学反应的热效应	9
2.3.2 反应进度	11
2.3.3 热化学方程式	12
2.3.4 盖斯定律	13
2.3.5 标准摩尔生成焓	14
2.3.6 标准摩尔燃烧焓	15
2.4 化学反应的方向	16

2.4.1 自发过程	17
2.4.2 熵与熵变	17
2.4.3 吉布斯自由能变与化学反应的方向	19
习题	23
第3章 化学反应速率	25
3.1 化学反应速率的定义及表示方法	25
3.1.1 化学反应速率	25
3.1.2 平均速率和瞬时速率	26
3.2 反应速率理论简介	28
3.2.1 碰撞理论	28
3.2.2 过渡态理论	30
3.3 浓度对化学反应速率的影响	31
3.3.1 基元反应、简单反应与复合反应	31
3.3.2 质量作用定律	32
3.3.3 速率方程式	33
3.3.4 简单级数反应	35
3.4 温度对化学反应速率的影响	39
3.4.1 温度与速率常数的关系	39
3.4.2 温度对化学反应速率影响的原因	41
3.5 催化剂对化学反应速率的影响	42
3.5.1 催化剂	42
3.5.2 催化作用理论简介	42
3.5.3 生物催化剂——酶	44
习题	45
第4章 化学平衡	48
4.1 化学反应的可逆性和化学平衡	48
4.1.1 可逆反应	48
4.1.2 化学平衡	48
4.2 标准平衡常数	49
4.2.1 实验平衡常数	49
4.2.2 标准平衡常数表达式	49



4.2.3 标准平衡常数的有关计算	51
4.3 标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	52
4.4 化学平衡的移动	54
4.4.1 浓度对化学平衡的影响	54
4.4.2 压力对化学平衡的影响	55
4.4.3 温度对化学平衡的影响	55
习题	57
第5章 溶液	59
5.1 溶液	59
5.1.1 物质的量和物质的量浓度	59
5.1.2 摩尔分数和质量摩尔浓度	61
5.1.3 质量分数和质量浓度	62
5.2 稀溶液的依数性	63
5.2.1 稀溶液的蒸气压下降	63
5.2.2 稀溶液沸点的升高	67
5.2.3 稀溶液的凝固点降低	68
5.2.4 稀溶液的渗透压	70
5.2.5 稀溶液依数性之间的关系	76
5.3 强电解质溶液理论	76
5.3.1 强电解质溶液	76
5.3.2 离子的活度和活度因子	77
5.3.3 离子强度	78
习题	81
第6章 酸碱平衡	83
6.1 酸碱理论	83
6.1.1 酸碱电离理论	83
6.1.2 酸碱质子理论	83
6.1.3 酸碱电子理论	85
6.2 酸碱平衡	86
6.2.1 水的质子自递平衡	86
6.2.2 酸碱平衡	87

6.3 溶液 pH 的计算	91
6.3.1 一元弱酸(碱)溶液酸度的计算	91
6.3.2 多元酸(或多元碱)水溶液酸度的计算	93
6.3.3 两性物质溶液酸度的计算	94
6.3.4 拉平效应和区分效应	96
6.3.5 同离子效应和盐效应	96
6.4 缓冲溶液	97
6.4.1 基本概念	97
6.4.2 缓冲溶液的作用原理	98
6.4.3 缓冲溶液 pH 的计算公式	98
6.4.4 缓冲能力与缓冲范围	98
6.4.5 缓冲溶液的分类及选择	100
6.4.6 缓冲溶液的配制	100
6.4.7 人体血液中的缓冲系	101
习题	103
 第 7 章 难溶强电解质溶液的沉淀溶解平衡	105
7.1 标准溶度积常数	105
7.1.1 标准活度积常数和标准溶度积常数	105
7.1.2 难溶强电解质的溶解度与溶度积的关系	107
7.1.3 影响难溶强电解质溶解度的因素	109
7.2 溶度积规则	111
7.2.1 离子积	111
7.2.2 溶度积规则	111
7.2.3 溶度积规则的应用	112
7.3 生物矿化现象	116
7.3.1 正常矿化	117
7.3.2 异常矿化	118
习题	119
 第 8 章 氧化还原反应与电极电势	121
8.1 基本概念	121
8.1.1 氧化值	121



8.1.2 氧化还原半反应和氧化还原电对	122
8.2 原电池	123
8.2.1 原电池的概念	123
8.2.2 原电池符号	124
8.2.3 常见电极类型	125
8.3 电极电势	126
8.3.1 电极电势	126
8.3.2 电池电动势和化学反应吉布斯(Gibbs)自由能的关系	129
8.3.3 影响电极电势的因素	130
8.4 电极电势的应用	133
8.4.1 判断氧化剂和还原剂的相对强弱	133
8.4.2 判断氧化还原反应进行的方向和程度	133
8.5 电势图解及其应用	136
习题	138
第9章 原子结构	140
9.1 原子结构理论	140
9.1.1 氢原子光谱	141
9.1.2 Bohr 理论	142
9.2 氢原子的量子力学模型	144
9.2.1 电子的波粒二象性	144
9.2.2 海森堡测不准原理	145
9.2.3 波函数和原子轨道	146
9.2.4 量子数	147
9.2.5 波函数的图形表示	148
9.3 核外电子的排布和元素周期系	153
9.3.1 屏蔽效应和钻穿效应	153
9.3.2 多电子原子轨道能级	154
9.3.3 核外电子排布原理	156
9.3.4 原子的电子层结构和元素周期系	156
9.4 元素基本性质的周期性	158
9.4.1 有效核电荷(Z^*)	158
9.4.2 原子半径(r)	158

9.4.3 元素的电离能	160
9.4.4 电子亲和能	161
9.4.5 元素的电负性	162
习题	163
第10章 分子结构	165
10.1 离子键理论	165
10.1.1 离子键的形成与特点	165
10.1.2 离子的电荷、电子构型和半径	167
10.2 共价键理论	169
10.2.1 经典路易斯学说	170
10.2.2 现代价键理论	170
10.2.3 杂化轨道理论	175
10.2.4 价层电子对互斥理论	180
10.2.5 分子轨道理论	186
10.3 金属键理论	192
10.3.1 自由电子理论	192
10.3.2 能带理论	193
10.4 分子间作用力	195
10.4.1 分子的极性	195
10.4.2 分子间的作用力	196
10.4.3 氢键	199
习题	201
第11章 配位化合物	203
11.1 配合物的基本概念	203
11.1.1 配合物的组成	203
11.1.2 配合物的命名	205
11.1.3 配位化合物的异构现象	206
11.2 配合物的化学键理论	207
11.2.1 价键理论	207
11.2.2 晶体场理论	210
11.3 配合物的稳定性	215



11.3.1	配位平衡常数	215
11.3.2	影响配合物稳定性的因素	217
11.4	配合物在医学中的应用	222
11.4.1	配合物的抗癌作用	222
11.4.2	配合物的解毒作用	223
11.4.3	配合物的临床诊断作用	223
习题		224
第 12 章	元素概论	227
12.1	元素在自然界中的分布及分类	227
12.2	无机物的基本类型及基本性质	229
12.2.1	氧化物	229
12.2.2	氢化物	229
12.2.3	含氧酸	231
12.2.4	碱	236
12.2.5	无机盐	236
12.3	无机化学基本反应类型和无机物的制备方法	239
12.3.1	无机化学基本反应类型	239
12.3.2	无机物的制备方法	239
习题		242
第 13 章	非金属元素	243
13.1	卤素	243
13.1.1	卤素通性	243
13.1.2	卤素单质	244
13.1.3	卤化氢及氢卤酸	246
13.1.4	卤化物和卤素互化物	248
13.1.5	卤素的氧化物	249
13.1.6	卤素含氧酸及其盐	250
13.1.7	类卤素	252
13.1.8	卤素的生物效应及常见药物	253
13.2	氧族元素	253
13.2.1	氧族元素通性	253

13.2.2	氧族元素单质	254
13.2.3	水和过氧化氢	255
13.2.4	硫化氢和硫化物	258
13.2.5	硫的含氧化合物	259
13.2.6	硒和碲的含氧化物	263
13.2.7	氧族元素的生物效应及常见药物	263
13.3	氮和磷	265
13.3.1	氮族元素的通性	265
13.3.2	氮族元素单质	266
13.3.3	氮族元素氢化物	268
13.3.4	氮族元素氧化物	273
13.3.5	氮族元素卤化物	275
13.3.6	氮族元素硫化物	276
13.3.7	氮族元素含氧酸及其盐	276
13.3.8	氮族元素的生物学效应及常见药物	280
13.4	碳族元素	280
13.4.1	碳族元素的通性	281
13.4.2	碳单质的性质	282
13.4.3	CO 和 CO ₂ 的性质	283
13.4.4	碳酸及其盐的性质	285
13.4.5	碳的硫化物和卤化物	287
13.4.6	硅及其化合物	287
13.4.7	碳和硅的生物学效应及常见药物	291
13.5	硼族元素	291
13.5.1	硼族元素的通性	291
13.5.2	硼和铝单质的性质	292
13.5.3	硼和铝的氢化物	293
13.5.4	硼的含氧化合物	294
13.5.5	铝的含氧化合物	296
	习题	298
 第 14 章 金属元素		 304
14.1	概述	304



14.1.1	金属元素在周期表中的位置和基本性质	304
14.1.2	金属单质的化学性质	305
14.2	碱金属和碱土金属	306
14.2.1	碱金属和碱土金属的通性	307
14.2.2	单质的性质	308
14.2.3	氧化物的性质	309
14.2.4	氢氧化物的性质	311
14.2.5	常见盐	312
14.2.6	配合物	313
14.2.7	对角线规则	313
14.2.8	碱金属和碱土金属的生物效应和常见无机药物	313
14.3	过渡金属	314
14.3.1	过渡元素的基本性质	314
14.3.2	铬和锰	318
14.3.3	铁系元素和铂	326
14.3.4	铜、银和锌、汞	333
14.3.5	过渡元素的生物效应和常用药物	342
14.4	镧系元素和锕系元素	343
14.4.1	镧系元素的原子结构与元素的性质	344
14.4.2	镧系元素的重要化合物	346
14.4.3	稀土元素的生物学效应及常用药物	346
14.4.4	锕系元素概述	347
	习题	349
第 15 章	生物无机简介	354
15.1	生物金属元素总论	354
15.1.1	生物元素的分类	354
15.1.2	生物金属元素的选择与演化	355
15.1.3	生命所需的金属元素	356
15.2	生物配体及其金属配合物	357
15.2.1	氨基酸和多肽的金属配合物	357
15.2.2	蛋白质的金属配合物	357
15.2.3	金属特化单元和辅基	358



15.2.4 核酸的金属配合物	358
15.3 金属配合物与核酸 DNA 的作用	358
15.3.1 金属配合物键合 DNA 的研究现状	358
15.3.2 小分子配合物键合 DNA 研究的新动向	362
15.3.3 大自然对核酸-金属相互作用的利用	362
15.4 无机药物化学	364
15.4.1 无机药物简介	364
15.4.2 无机抗癌药物设计原理	366
 参考文献	 369
中英文对照表	371
附录 1 有关计量单位	385
附录 2 一些基本的物理常数	386
附录 3 一些物质的热力学数据(298.15 K)	387
附录 4 常见弱酸、弱碱的解离常数	391
附录 5 常见难溶电解质的溶度积常数(298.15 K)	392
附录 6 常见配合物的累积稳定常数	395
附录 7 标准电极电势表(298.15 K、101.325 kPa)	397

第1章 绪 论

内容摘要

本章主要介绍无机化学的发展及研究内容。从药物来源、药物制剂、药理作用等方面浅谈化学与药学之间的关系。简要介绍无机化学的学习方法,强调学生在学习过程中要努力提高自主学习的能力,用辩证思维的方法去分析和解决实际问题。

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。简言之,化学是研究物质变化的科学。它通过实验观察来认识物质的变化规律,并将这些规律应用于科学技术的发展,以达到认识自然、利用自然和改造自然的目的。化学的研究范围极其广泛,按研究对象或研究目的不同,可将化学分为无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学五大分支学科。

1.1 无机化学的发展和研究内容

化学科学的发展在人类日常生活的各个方面都发挥着重要的作用,甚至与人类的文明进程息息相关。

在化学学科发展的早期阶段,由于受生产力水平的限制,最初化学工作者的研究多以实用为目的,所研究的对象多为矿物等无机物,所以近代无机化学的建立就标志着近代化学的创始。从这个意义上看,早期的化学发展史也就是无机化学发展史。对建立近代化学学科贡献最大的化学家有三人,即英国的罗伯特·玻意耳(Robert Boyle)、法国的安托万-洛朗·拉瓦锡(Antoine-Laurent Lavoisier)和英国的约翰·道尔顿(John Dalton)。

玻意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、氢等物质的燃烧。他从实验结果阐述了元素和化合物的区别,1661年首次提出元素的概念,指出元素是一种不能分出其他物质的物质,明确地把“化学确定为科学”,不再把化学看成仅是以实用为目的的技艺。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。

拉瓦锡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,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。由于拉瓦锡的提倡,天平开始普遍应用于化合物组成和变化的研究。

1799年,法国化学家J. L. 普鲁斯特(J. L. Proust)归纳化合物组成测定的结果,提出定比定律,即每个化合物各组分元素的重量皆有一定比例。结合质量守恒定律,1803年,道尔顿提出原子学说,宣布一切元素都是由不能再分割、不能毁灭的称为原子的微粒所组成。并从这个学说引申出倍比定律,即如果两种元素化合成几种不同的化合物,则在这些化合物中,与一定重量的甲元素化合的乙元素的重量必互成简单的整数比。这个推论得到定量实验结果的充分验证。原子学说建立后,化学这门科学开始宣告成立。

19世纪后半叶,俄国化学家门捷列夫(D. L. Mendeleev)发现了元素周期律,并根据元素周期律编制了第一个元素周期表,把当时已经发现的63种元素全部列入表里,从而初步完成了使元素系统化的任务。他还在表中留下空位,预言了类似硼、铝、硅等未知元素,若干年后,他的预言都得到了证实。元素周期律的建立奠定了现代无机化学的基础。

20世纪以后,无机化学由单一的元素性质研究转向化合物的微观结构研究,借助于量子力学理论和先进的化学、电学、磁学、电子计算机等实验技术,人们对原子、分子微观结构有了进一步的了解,在原子和分子结构理论方面有了突破性的进展。建立了现代价键理论、分子轨道理论和配位键理论。随着原子能、电子、宇航、激光等新兴工业和尖端科学技术对具有特殊性能的无机材料的需求日益增多,为无机化学的发展提供了广阔的前景。当前无机化学正从描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性的科学向定量的科学发展、从宏观结构理论向微观结构理论深入,一个比较完整的理论化、定量化和微观化的现代无机化学体系正在迅速建立起来。

无机化学是化学科学中发展最早的一个分支。现代无机化学的研究内容非常广泛,除有机化合物以外,周期表中所有一百多种元素及其化合物的制备及性质都是无机化学的研究对象。无机化学有许多分支学科,如元素无机化学、制备无机化学、配位化学等。近20多年来,由于无机化学与其他学科之间的相互渗透,大大开拓了无机化学的研究内容,产生了一些新的边缘学科。如今,无机化学已经深入到固体无机化学、原子簇化学、新型材料无机化学、能源化学、金属有机化学、生物无机化学等各个领域。

1.2 化学与药学的关系

药学科学是生命科学的一部分,生命科学以人体为主要研究对象,探索疾病发生和发展的规律,寻找预防和治疗途径。这种预防和治疗主要依靠药物,用药物来调整因疾病而引起的种种异常变化。药学科需要以化学学科中的多门化学课程为基础,合成药物的研发、天然药物的提取以及药剂学、药理学、药用材料等研究都需要依靠化学知识。

1.2.1 化学与药物来源的关系

化学药物是药物的重要分支。化学药物按来源可分为天然药物、人工合成药物和半