



高等院校化学化工类专业系列教材

Inorganic and Analytical Chemistry

# 无机及分析化学

■ 主 编 梁华定

副主编 王桂仙 李 芳 陈剑君 唐培松



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大学出版社



Chem

高等院校化学化工类专业系列教材

Inorganic and Analytical Chemistry

# 无机及分析化学

■ 主 编 梁华定

副主编 王桂仙 李 芳 陈剑君 唐培松



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社



## 图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/梁华定主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2010. 9

ISBN 978-7-308-07942-6

I. ①无… II. ①梁… III. ①无机化学—高等学校—教材②分析化学—高等学校—教材 IV. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 174928 号

## 无机及分析化学

梁华定 主编

---

丛书策划 樊晓燕 季 峥

责任编辑 季 峥 (really@zju.edu.cn)

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 26.25

插 页 1

字 数 710 千

版 印 次 2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-07942-6

定 价 47.00 元

---

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

# 前 言

近年来我国高等教育改革日益深入,许多普通本科院校都把培养应用型人才作为办学目标。但与此不相适应的是,作为知识传承载体的教材建设往往滞后于应用型人才培养的步伐。虽然有很多可选的高校教材,但大多数教材是偏重研究型的教材,这些教材往往过分强调知识的系统性和完整性,理论性太强,不适合应用型本科院校的教学实际。这也使得许多普通院校的教师在选教材组织教学时觉得很难找到一本适合的教材。为此,在浙江大学出版社的支持下,我们邀请了部分普通本科院校的教师,组织编写了这本适用于包括独立学院在内的普通高校应用型人才培养的,针对化学工程与工艺、制药工程、环境工程、生物工程、材料化学、高分子材料与工程等近化学类专业使用的“无机及分析化学”教材。

本教材以教育部高等学校化学和化工学科教学指导委员会提出的“化学化工类无机及分析化学课程教学基本要求”为依据,按照应用型本科院校对人才素质和能力的培养要求,以培养应用型人才为目标,遵循素质、知识、能力并重和少而精的原则,在不削弱基本原理、基本理论的前提下,充分考虑普通本科院校(包括独立学院)学生的可接受性,力图将基础化学的基本理论和基础知识进行系统的整合,构建全面、系统、完整、精炼的课程教学体系和内容。

本教材包含无机化学及化学分析的主要内容,以“绪论→化学反应基本原理→物质结构基础→元素化学(含常见离子的鉴定)→定量分析基础→溶液中的四大平衡和滴定分析→光度分析→分离和富集基础”构成教材体系结构。这种采用“合”与“分”结合,将无机化学和分析化学内容分段编写的教学体系,既能较全面、系统地反映无机化学及分析化学课程的教学内容,又能适合于仍以“无机化学”、“分析化学”两门课程设课或者分两学期组织教学的部分高校选用。考虑到仪器分析内容需要前期相关课程的基础知识,且近化学类专业大多在后续开设仪器分析课程,因此,我们在本教材中除光度分析独立设章外,对其他仪器分析方法只在“定量分析基础”一章中作概述性介绍。

在本教材编写时,我们参照现行教材的通用做法,将无机化学中的化学平衡原理和分析化学中的滴定分析方法有机结合,以原理说明应用,以应用支持原理,使教学内容更加紧凑合理、前后连贯,更具操作性。如何在教材和教学中更好地体现元素化学和定性分析的内容,一直以来都是教材编写者和教师遇到的棘手的问题。我们认为,元素化学是无机化学的主体和核心,如果抽掉元素化学内容,无机化学原理就成了空壳;定性分析是分析化学的重要组成部分,也是物质进行定量分析的基础,在教材中应有充分体现;元素化学的重要性还在于,按照课程设置,学生在大学阶段的学习中再也不会遇到系统地介绍元素化学的课程了,倘若一个近化学专业的毕业生欠缺了元素化学方面的知识,对于他的专业知识而言,将是一个缺陷;大学元素化学不仅是中学元素化学在深广度上的推进,更应该注重元素化学知识的系统化,要使学生学会应用理论知识来分析、总结、归纳各类元素和化合物的性质及其变化规律,同时强化实践与应用。基于上述认识,元素化学内容应包括元素周期表中一些常见元素及其化合物的存在、制备、性质、用途及分离鉴定等知识。我们经过教学实践发现,如果仍按“s区元素、p区元素、ds区元素、d区元素、f区元素”分区组织教学,其内容重复性很



多,势必导致在有限授课时数内难以完成教学任务,如果采用删减相关内容来保证教学时数,又将导致教学内容的深广度难以把握。为了优化组合元素化学和定性分析内容,使两者较好“融合”,教材将元素化合物分金属及其化合物、非金属及其化合物两章,按通性、单质、各类化合物(氢化物、氧化物、氢氧化物、盐)分节介绍物质的存在、制备、性质、用途,增加常见阳离子的基本反应与鉴定、阴离子的分别鉴定两节,特设分离和富集基础一章,介绍常见的分离与富集方法。通过这样的衔接和整合,既简洁又明了地介绍了定性分析的基本内容,避免了内容重复,又体现了教学内容的系统性和规律性,增加了元素化学教学的实用性,也便于教师根据教学时数对教材内容进行适当的取舍。

本教材在编写过程中注意突出应用,学以致用,渗透与化学密切相关的能源、材料、信息、环境等社会热点内容。在课后习题编写方面体现习题的多样性、新颖性,充分发挥其在复习、巩固知识和开发智力方面的作用。

参加本书编写工作的有台州学院梁华定(绪论和第4章)、陈素清(第5章)、杨敏文(第6章)、李芳(第7章)和赵松林(第12章),湖州师范学院杨金田(第2章)、唐培松(第8章)和陈海锋(第9章),丽水学院王桂仙(第3章),衢州学院王玉林(第10章)和陈剑君(第11章)。全书由梁华定统稿并担任主编。

由于编者水平有限,书中难免会有不当之处,敬请读者指正。本教材参考了国内外一些资料,在这里一并表示感谢。

编 者

2010年5月



# 目 录

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第 1 章 绪 论 .....              | 1   |
| 1.1 化学及其研究对象 .....           | 1   |
| 1.2 化学的主要分支学科 .....          | 5   |
| 1.3 无机化学的发展动向 .....          | 6   |
| 1.4 无机及分析化学课程的任务及内容 .....    | 11  |
| 第 2 章 化学反应的基本原理 .....        | 12  |
| 2.1 基本概念 .....               | 12  |
| 2.2 反应热和焓变 .....             | 19  |
| 2.3 化学反应方向的判据 .....          | 25  |
| 2.4 平衡状态和标准平衡常数 .....        | 31  |
| 2.5 化学反应速率 .....             | 39  |
| 2.6 化学反应一般原理在实际生产中的应用 .....  | 53  |
| 第 3 章 物质结构基础 .....           | 59  |
| 3.1 原子核外电子运动状态 .....         | 59  |
| 3.2 基态原子核外电子的排布 .....        | 66  |
| 3.3 元素性质的周期性 .....           | 72  |
| 3.4 化学键理论 .....              | 76  |
| 3.5 分子间作用力和氢键 .....          | 96  |
| 3.6 晶体结构基础 .....             | 101 |
| 第 4 章 元素化学(金属元素及其化合物) .....  | 113 |
| 4.1 元素概述 .....               | 113 |
| 4.2 金属的分类 .....              | 117 |
| 4.3 金属的冶炼 .....              | 120 |
| 4.4 金属键的强度和物理性质 .....        | 125 |
| 4.5 金属的化学性质 .....            | 131 |
| 4.6 合金 .....                 | 134 |
| 4.7 金属的化合物 .....             | 137 |
| 4.8 常见阳离子的基本反应与鉴定 .....      | 153 |
| 第 5 章 元素化学(非金属元素及其化合物) ..... | 164 |
| 5.1 非金属单质 .....              | 164 |



|               |                            |            |
|---------------|----------------------------|------------|
| 5.2           | 非金属氢化物 .....               | 176        |
| 5.3           | 非金属氧化物 .....               | 185        |
| 5.4           | 非金属含氧酸 .....               | 189        |
| 5.5           | 含氧酸盐的性质 .....              | 197        |
| 5.6           | 常见阴离子的基本反应与鉴定 .....        | 203        |
| <b>第 6 章</b>  | <b>定量分析基础 .....</b>        | <b>210</b> |
| 6.1           | 定量分析的方法 .....              | 210        |
| 6.2           | 定量分析的一般过程 .....            | 211        |
| 6.3           | 定量分析中的误差 .....             | 215        |
| 6.4           | 定量分析的数据处理 .....            | 220        |
| 6.5           | 滴定分析法 .....                | 225        |
| <b>第 7 章</b>  | <b>酸碱平衡与酸碱滴定 .....</b>     | <b>234</b> |
| 7.1           | 电解质的电离 .....               | 234        |
| 7.2           | 酸碱质子理论 .....               | 236        |
| 7.3           | 酸碱溶液的 pH 值的计算 .....        | 242        |
| 7.4           | 缓冲溶液 .....                 | 245        |
| 7.5           | 酸碱滴定原理 .....               | 248        |
| 7.6           | 酸碱滴定的方式及应用 .....           | 256        |
| <b>第 8 章</b>  | <b>沉淀溶解平衡与沉淀滴定 .....</b>   | <b>263</b> |
| 8.1           | 沉淀溶解平衡 .....               | 263        |
| 8.2           | 溶度积规则及其应用 .....            | 266        |
| 8.3           | 重量分析法 .....                | 272        |
| 8.4           | 沉淀滴定法 .....                | 277        |
| <b>第 9 章</b>  | <b>氧化还原平衡与氧化还原滴定 .....</b> | <b>284</b> |
| 9.1           | 氧化还原反应 .....               | 284        |
| 9.2           | 电极电势 .....                 | 287        |
| 9.3           | 氧化还原滴定法 .....              | 298        |
| 9.4           | 氧化还原滴定的方式及应用 .....         | 302        |
| <b>第 10 章</b> | <b>配位平衡与配位滴定 .....</b>     | <b>310</b> |
| 10.1          | 配位化合物的基本概念 .....           | 311        |
| 10.2          | 螯合物 .....                  | 314        |
| 10.3          | 配位化合物的价键理论 .....           | 319        |
| 10.4          | 配离子在溶液中的解离平衡 .....         | 322        |
| 10.5          | 配位滴定法 .....                | 331        |
| 10.6          | 配位滴定的方式及应用 .....           | 338        |

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| 第 11 章 光度分析 .....                              | 344 |
| 11.1 概述 .....                                  | 344 |
| 11.2 光吸收的基本定律 .....                            | 347 |
| 11.3 分光光度计 .....                               | 348 |
| 11.4 显色反应及其影响因素 .....                          | 351 |
| 11.5 分光光度法的灵敏度和准确度 .....                       | 356 |
| 11.6 分光光度法的应用 .....                            | 359 |
| 第 12 章 分离与富集基础 .....                           | 367 |
| 12.1 概述 .....                                  | 367 |
| 12.2 沉淀分离法 .....                               | 368 |
| 12.3 溶剂萃取分离法 .....                             | 371 |
| 12.4 离子交换分离法 .....                             | 375 |
| 12.5 液相色谱分离法 .....                             | 379 |
| 附录 I 常见物质的热力学函数(298.15 K, 100 kPa) .....       | 384 |
| 附录 II 常见弱酸、弱碱在水中的解离常数(298.15 K, $I=0$ ) .....  | 398 |
| 附录 III 常见物质的溶度积常数(298.15 K) .....              | 401 |
| 附录 IV 标准电极电势表(298.15 K) .....                  | 403 |
| 附录 V 常见配离子的稳定常数(293.15~298.15 K, $I=0$ ) ..... | 407 |
| 参考文献 .....                                     | 409 |
| 习题参考答案 .....                                   | 410 |
| 元素周期表                                          |     |



## 第 1 章

# 绪 论

## (Introduction)

### 学习要求

1. 了解化学学科的研究对象、研究内容、研究方法和研究目的。
2. 了解化学各分支学科的研究范围及无机化学发展方向。

### 1.1 化学及其研究对象

自从有了人类,化学便与人类结下了不解之缘。钻木取火、用火烧煮食物、烧制陶器、冶炼青铜器和铁器,都是化学技术的应用。正是这些应用,极大地促进了当时社会生产力的发展,成为人类进步的标志。

什么是化学? 化学的英文词为“chemistry”,在我国“化学”二字最早出现在英国传教士韦廉臣在 1856 年出版的《格物探原》一书中。自 1789 年拉瓦锡出版了《化学元素》,将化学定义为“研究元素性质的科学”以来,时至今日,对于“化学”一词的定义和化学研究的对象仍然没有达成共识。通常将化学定义为“研究物质的组成、结构、性质、变化和应用的科学”。为了进一步理解化学的定义,我们必须紧紧围绕化学学科的研究对象、研究内容、研究方法和研究目的四个侧面反映学科的实质特征。

#### 1.1.1 化学研究的对象

化学研究的对象是什么? 显然,“物质”的种类是极其繁多的,“物质”并非是化学学科所独有的研究对象,而是所有自然科学共有的研究对象。从总的方面来说,“物质”包括实物和场,场主要是物理学研究对象,而非化学的研究对象。对于实物来说,则包含了一切具有特定静止质量的物质形态,诸如电子、超子、层子、核子、夸克、质子、中子、原子核、原子、分子、物体(具体实物)、岩石、地球、太阳系、宇宙以及细胞、器官、动植物等不同的物质层次。显然,这些实物既包括化学研究的对象,也包括物理学、地质学、天文学研究的对象。化学研究的范畴主要是在分子、原子或离子等层次上,研究物质的性质、组成、结构、变化和应用。因此,有人把化学定义为“主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性能、相互变化(指化学变化)以及变化过程能量关系的科学”或“主要研究物质的分子

转变规律的科学”。

人类进入 21 世纪,化学发展在深度、广度、速度上都发生了根本变化,化学研究的对象不仅仅是“分子”层次,因其纵向拓展而显得丰富,既研究分子以下层次的元素原子或组成原子的基本粒子,又研究分子以上层次的凝聚态、生物大分子及超分子等实物。为此,上述关于化学的定义不能很好地反映现代化学的内涵与特色。我国学者徐光宪在本世纪初曾建议将化学定义为“研究原子,分子片,分子,原子分子团簇,原子分子的激发态、过渡态、吸附态,超分子,生物大分子,分子和原子的各种不同尺度和不同复杂程度的聚集态和组装态,直到分子材料,分子器件和分子机器的合成和反应,分离和分析,结构和形态,物理性能和生物活性及其规律和应用的自然科学”。

根据徐光宪对化学的定义,化学的研究对象可划分为十个层次。① 原子层次。② 分子片层次。分子片是指组成分子的碎片,例如  $\text{CH}_3$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})_5$  等一价分子片, $\text{CH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  等二价分子片等等。③ 结构单元层次,如芳香化合物的母核,高分子化学中的单体,蛋白质中的氨基酸,DNA 中的 4 种碱基等。④ 分子层次。研究分子层次的问题有分子周期律,单分子光谱,单分子监测和控制,分子的激发态、吸附态等。近 30 年来合成的众多化合物,如金属有机化合物、元素有机化合物、原子簇化合物、金属酶、金属硫蛋白、富勒烯、团簇、配位高分子等都属于分子的范畴。⑤ 超分子层次。超分子是两个或两个以上分子通过非共价键的分子间作用力结合起来的物质微粒。这种分子间的作用力包括范德华力、氢键、疏水—疏水基团相互作用、疏水—亲水基团相互作用、亲水—亲水基团相互作用、静电引力、极化作用、电荷迁移、分子的堆积和组装、位阻和空间效应等。如通常的液态水是聚合体  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,它是超分子,因为  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  之间是以氢键结合的;环糊精( $\gamma$ -CD)是一个分子,形似花盆,它的尺度略大于  $\text{C}_{60}$  的直径,可以把  $\text{C}_{60}$  包进去,生成 1:1 和 2:1 的超分子;环糊精分子还可作为主体,把其他小分子包在里面,又可作为客体,插入  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  晶体的结构层之间,组装成复杂的超分子体系;艾滋病毒 HIVP 是一个生物大分子,其活性部位形似环糊精,大小与  $\text{C}_{60}$  十分接近,它们可以形成超分子,达到抑制 HIVP 的目的。⑥ 高分子层次。⑦ 生物分子层次。⑧ 纳米分子和纳米聚集体层次,例如碳纳米管、纳米金属、微乳、胶束、反胶束、气溶胶、纳米微孔结构、纳米厚度的膜、固体表面的有序膜、单分子分散膜等。⑨ 原子和分子的宏观聚集体层次,如固体、液体、气体、等离子体、溶液、熔融体、胶体、表面、界面等。⑩ 复杂分子体系及其组装体的层次,包括复合和杂化分子材料,分子导线、分子开关、分子探针、分子芯片、分子晶体管等分子器件,分子机器,宏观组装器件。

### 1.1.2 化学研究的内容

化学研究的内容是什么?化学主要研究物质(严格来说是化学中讨论到的具体实物)的组成、结构、性质、变化。这里所指的变化就是物质的一种运动形式。物质运动的具体形式是多种多样的,按其发展的顺序和复杂的程度划分为机械运动(物体在空间位置的移动)、物理运动(分子、电子、基本粒子的运动)、化学运动(元素的化合和分解)、生物运动(新陈代谢、遗传变异、同化异化)和社会运动(生产力和生产关系、经济基础和上层建筑的矛盾运动)五种基本运动形式。显然,化学学科研究的主体内容是物质的化学运动,也就是化学变化。

化学变化就是包括原子、分子在内物质系统的物质转换运动,即从原子到分子、从分子到原子、从这种分子到那种分子的运动,一般表现为化合运动、分解运动,氧化运动、还原运动以及各种各样的复合运动。显然,化学变化的运动特点是在原子核组成不变的情况下,发



生了分子或原子、离子结合方式的质变,即分子、原子、离子等核外电子运动状态的改变而引起物质组成的质变。

归纳起来,化学变化有三大基本特征。① 化学变化是“质变”。化学变化是旧化学键破坏和新化学键形成的过程,其实质是化学键的重新改组。因而,原子结构、分子结构、晶体结构的内容是化学学科的基础。② 化学变化是“定量”的变化。化学变化过程中原子核并不发生变化,只涉及原子核外电子的重新组合,在化学变化前后服从质量守恒定律,而且参与反应的各种物质之间有确定的计量关系。因而,定量计算是化学学科的基本内容之一。③ 化学变化必伴随着能量变化。由于各种化学键的键能不同,所以当化学键发生改组时,必然伴随着能量的变化,伴随着体系与环境的能量交换。因而,化学热力学数据是判断化学反应方向和程度的重要依据。此外,对于一个化学变化,还需考虑变化的快慢及影响变化快慢的因素,化学动力学专门研究化学变化进程的快慢及反应机理。热力学、动力学是化学基础理论的两个重要方面。与此同时,化学在研究物质化学性质的同时,还要研究物质的物理性能、生理和生物活性及其输运和调控的作用机制。

合成和制备是化学的核心,这是化学区别于其他学科的特色。在19世纪和20世纪上半叶,发现新元素及其化合物是化学研究的前沿之一;从20世纪下半叶起,化学的主要任务不再是发现新元素,而是合成新分子。1900年在《化学文摘》(*Chemical Abstracts*, CA)上登录的从天然产物中分离出来或人工合成的已知化合物只有55万种,到1970年达到236.7万种,之后,为满足日益增长的对各种功能分子和材料的需求,新化合物增长的速度大大加快,到20世纪末已知化合物已达2340万种。进入21世纪,为满足人类生活和高新技术发展的需要,合成化学在研究内容、目标和思路上也有了较大的改变。合成化学工作者将根据需要和可能去设计、构思一系列新型结构,再建立方法去合成;将从化合物的经典合成方法扩展到包含组装等在内的广义合成。在合成化学领域已基本形成了以下新的发展趋势:① 从合成天然有机化合物到设计合成合乎人类需要的功能分子;② 计算机辅助合成的方法被广泛使用;③ 以可更换的分子片(合成子)为基础,从合成单个化合物到合成数以千百计的类似化合物的组合,从中筛选出我们需要的化合物或药物;④ 利用生物工程技术来进行化学合成,例如用大肠杆菌来生产胰岛素等药物;⑤ 发现和寻找新合成方法,如手性合成、自组装合成、相转移合成、模板合成、原子经济合成、环境友好合成、极端条件下的合成、太空无重力条件下的晶体生长等。

分离和分析一直以来是化学研究的主要内容和方法之一。化合物在合成以后,一定要和反应物及副产品进行分离。而分析是人们获得各种物质的化学组成和结构信息(结构和构象,粒度和形貌)的必要手段。分离和分析渗透到化学的各个领域。分离和分析学科的主要任务是大力发展现代分析方法和检测技术,以便对种类繁多、形态复杂、性质各异、含量极微的化学物质和活性化合物的组成和含量进行分析和检测,对其复杂的结构或形态、生物活性及其动态变化过程等进行有效和灵敏的追踪或监测。在分离和分析领域形成了以下发展趋势:① 提高现有各种分离方法(萃取化学、离子交换、色谱分离、电泳、离心分离、扩散分离、电磁分离、重力分离等)的效率,并发展新的分离方法,以实现高效高选择性的分离;② 把合成、分离和性能测定三者结合起来,变成一个过程,实现从静态分析到原位(*in situ*)、在体(*in vivo*)、实时(*real time*)、在线(*on line*)和高灵敏度、高选择性的新型动态分析,以实现高效高选择性的分离、高灵敏度分析鉴定和结构分析与功能筛选一体化;③ 发展研究各层次结构和各个尺度的物质的物理化学特性的测试技术;④ 为了适应各种复杂混合物(如中药复方、天然水、食物、生物材料等)成分分析的需要,要研究分离—活性检测联机技术,把

化学分析拓宽到生命科学中,实现活体分析、单细胞分析、单原子和单分子检测和分析等;  
⑤ 实现化学分析仪器的小型化、微型化、智能化。

### 1.1.3 化学研究的方法

化学研究的方法是什么?在19世纪,化学主要是实验的科学,它的研究主要采用宏观的实验方法。到了20世纪下半叶,随着量子力学在化学中的应用,微观方法开始和宏观方法相互结合,相互渗透。1998年,诺贝尔化学奖授予量子化学家科恩和玻普耳,宣告了“化学的两大支柱是实验和形式理论”的时代已经来临。正如瑞典皇家科学院1998年诺贝尔化学奖颁发公报所说:“量子化学已经发展成为广大化学家所使用的工具,将化学带入一个新时代,在这个新时代里实验和理论能够共同协力探讨分子体系的性质。化学不再是纯实验科学了。”现在,随着电子计算机发展的突飞猛进,电子计算机已经深入到化学的各个领域,化学又将增加第三种方法,即计算机模拟的方法。化学家们在研究中所需要获得的各种信息也逐渐通过电子计算机进行。如分子结构的测定可以通过计算机计算分子体系的能量和过渡态来判断;未知化合物的性能可通过计算机按结构和性能的关系进行预测,如药物设计、材料设计等;可在计算机上根据现有化学数据库的信息和量子化学理论来计算和预测实验的结果,用计算机记录所有的实验现象和数据,再用计算机来处理数据和得出结论。

### 1.1.4 化学研究的目的

化学研究的目的是什么?化学研究的目的和其他科学技术一样,是认识世界,改造世界和保护世界,以满足人类生存、生存质量和生存安全三方面的要求。化学作为一门与粮食、能源、信息、材料、国防、环境保护、医药卫生、资源利用等都有密切关系的学科,在保证人们衣食住行需求、提高人民生活水平和健康状态等方面都起了重大作用,为推动人类进步和科技发展起了核心的作用,被誉为是“一门中心的、实用的、创造性的学科”。20世纪初,为满足人类生存及迅速增长的衣食住行的基本需求,化学提供了肥料、合成纤维和其他高分子材料、石油化工产品等。其后,为满足不断提高生存质量的需要,化学又创造了许多种饲料和肥料的添加剂、食品添加剂,生产了更多更可口的食物;化学还创造了许多功能材料,以制造各种服装材料、高速交通工具、高效计算机和通信设备以及生活用具;化学创造了药物和诊断方法,使人类战胜和消灭某些疾病。

展望未来,人口、环境、资源和能源问题更趋严峻,虽然这些难题的解决要依赖各个学科,但无论如何总是要依靠物质基础,那就要优化资源利用,更有效地控制自然的和人为的过程,提供更有效、更安全的化学品。在这些方面,未来化学将以新的思路、观念和方式在人类生存、生存质量和生存安全方面继续发挥核心科学的作用。例如,从分子层次进一步阐明光合作用的机理和固氮酶的结构、作用机制,为人工模拟光合作用和化学模拟固氮创造条件;研制开发出更高效安全的复合肥料(包括生物肥料)、饲料和肥料添加剂、新农药(包括生物农药)、植物激素及生长调节剂、农用材料,从而解决食品问题。研究既能保护环境又能降低成本的高效洁净的转化技术和控制低品位燃料的化学反应;开发满足高效、洁净、经济、安全要求的新能源,如太阳能、化学电源与燃料电池等;研究重要矿产资源的分离和深加工技术,如研究稀土的分离和深加工、稀土的精细利用、稀土化合物的特种功能和应用等,以合理使用矿产资源。化学不仅要设计和合成分子,而且要把这些分子组装、构筑成具有特定功能



的材料,通过总结结构—性质—功能关系设计和寻找新材料(如微电子材料和器件、超导材料、新型纳米陶瓷、光纤通信材料、聚合物结构材料、生物医用材料)来继续推动材料科学的发展。通过研究各种物质和能的生物效应(正面的和负面的)的化学基础,有利于研究开发对环境无害的化学品、生活用品和生产方式,以及大环境和小环境(如室内环境)中不利因素的产生、转化和与人体的相互作用,从分子水平了解病理过程,提出预警生物标志物的检测方法等,为提高人类生存质量和生存安全提供有效保障。

## 1.2 化学的主要分支学科

化学一般被称为一级学科,其分支学科被称为二级学科。化学发展至今,从“波义耳时代”算起已有 350 年历史,渐渐形成无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四个传统的二级学科;自 20 世纪 50 年代合成尼龙以来,通过小分子加聚或缩聚形成的高分子化合物越来越多,又从有机化学中分离出来一门新的二级学科——高分子化学。

一方面,化学学科在其发展过程中随着研究的细化,分化成新的学科。另一方面,在解决科学发展中的重大问题时需要化学与其他学科相互渗透、交叉和融合,这种相互渗透和交叉逐渐产生各种新的交叉学科,例如化学与生物学融合产生了生物化学(生命化学),化学结构与量子力学融合产生量子化学,分析化学用于环境检测然后融入环境科学中产生环境分析化学,化学与计算相结合产生计算化学等,此外,如材料化学、环境化学、绿色化学、能源化学、纳米化学、药物化学、农业化学、工业化学、地质化学、天体化学、宇宙化学、放射化学、应用化学、激光化学、化学信息学、化学商品学、化学教育学、化学生物学等都可看作是化学与其他学科交叉而产生的交叉学科。凡以化学为主词的这些交叉学科的主体仍是化学;而以化学为修饰词的学科可认为是以化学为主要对象的其他相应学科的二级学科。化学与其他学科的相互渗透和交叉是 21 世纪科学发展的必然趋势,是未来化学新的生长点。

### 1.2.1 无机化学

无机化学是研究无机物的组成、结构、性质和反应的化学。它是最古老的一门化学分支学科。无机物种类繁多,包括在元素周期表上除碳以外的所有元素及由这些元素生成的各种不同类型的化合物。因此,无机化学的研究范围极其广阔,早期的化学研究基本属于无机化学范畴。当前无机化学主要形成了包括元素化学、无机固体化学、配位化学、无机合成化学、无机分离化学、生物无机化学、物理无机化学和核化学等学科分支。

### 1.2.2 有机化学

有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学分支,也有人称之为“碳化学”。世界上每年合成的近百万种新化合物中约 70% 以上是有机化合物。20 世纪的有机化学,从实验方法到基础理论都有了巨大的进展,显示出其强劲的势头和活力。有机化学发展产生了元素有机化学(包括金属有机化学)、天然产物有机化学、有机合成化学、有机固体化学、有机光化学、物理有机化学(包括理论有机化学、有机立体化学)、生物有机化学及有机催化、有机分析等分支学科。

### 1.2.3 分析化学

分析化学是测量和表征物质的组成和结构的分支学科,主要包括成分分析和结构分析。结构分析更多地涉及物理内容,故往往划归为物理化学的研究范畴。以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法,是分析化学的基础;利用特定仪器并以物质物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法。现代仪器分析化学正向快速、准确、灵敏、微量、微区、表面、自动等方向发展。分析化学主要分支学科包括光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析、核磁共振、表面分析、放射分析、单分子(原子)检测及生化分析等。

### 1.2.4 物理化学

物理化学是研究所有物质体系的化学行为的原理、规律和方法的学科,涵盖从微观到宏观对结构与性质的关系规律、化学过程机理及其控制的研究。它从物质的物理现象和化学现象的联系入手,用物理学的原理和方法研究化学变化基本规律,是化学学科的理论基础。物理化学在发展过程中逐渐形成了若干分支学科,包括化学热力学、化学动力学、结构化学、量子化学、电化学、催化化学、胶体与界面化学等。

### 1.2.5 高分子化学

高分子化学研究链状大分子的合成、大分子的链结构和聚集态结构,以及大分子聚合物作为高分子材料的应用。20世纪,该学科极大地推动了高分子材料工业的发展,其发展速度十分快速,以三大高分子合成材料——合成橡胶、合成塑料、合成纤维为代表的高分子材料已是人类社会文明的标志之一。高分子化学的分支学科包括高分子合成化学、高分子物理化学、功能高分子及器件、高分子加工与成型等。

### 1.2.6 化学工程学

化学不断发现和创造的新物质只有经过化工过程才能转化为产品,才能实现大规模生产,才能提供各种价廉适用的商品,从而产生巨大的工业价值和经济意义。化学工程学研究化学实验室得到的样品经过中试放大到工业化生产过程中出现的各种规律。该学科可认为是化学与工程学交叉而成的二级学科。

## 1.3 无机化学的发展动向

早期的无机化学的研究重点是分门别类地耕耘周期表。而当前无机化学的发展则有两个明显趋势:一个是在广度上的拓宽,另一个是在深度上的推进。在广度上的拓宽适应当前科学技术发展的高度综合的大趋势,表现在学科之间的交叉渗透并形成了新的学科生长点,这种交叉与渗透既表现在化学学科范围之内又表现在化学学科范围之外。例如,在化学学科范围内,无机化学与有机化学相互渗透形成元素有机化学(包括金属有机化学),无机化



学与物理化学学科大面积交叉而形成物理无机化学;在化学学科范围之外,无机化学与材料科学相结合形成固体无机化学和固体材料化学,无机化学向生物化学渗透形成了生物无机化学。因此,与20世纪上半叶相比,无机化学学科已有了较大发展,研究的范围极其广阔。下面简要从无机化学的九个领域的研究动向来展望现代无机化学发展趋势。

### 1.3.1 现代无机合成化学

无机化合物种类甚多,而且各种无机物的合成方法差别较大,无机合成化学的研究领域很多。新型无机物合成有很宽广的前途,发现一种新的合成方法或一种新型结构,就会有一系列新的无机化合物出现,如夹心式、笼状、簇状、穴状化合物等。

现代无机合成化学首先要创造新型结构,寻求分子多样性;同时应注意发展新合成反应、新合成路线和方法、新制备技术及对与此相关的反应机理的研究;注意复杂和特殊结构无机物的高难度合成,如团簇、层状化合物及其特定的多型体、各类层间的嵌插结构及多维结构的无机物;研究特殊聚集态的合成,如超微粒、纳米态、微乳与胶束、无机膜、非晶态、玻璃态、陶瓷、单晶、晶须、微孔晶体等。在极端条件下(如超高压、超高温、超高真空、超低温、强磁场、电场、激光、等离子体等),可能得到多种多样的在一般条件下无法得到的新化合物、新物相和新物态,如在高真空、无重力的宇宙空间条件下可能会合成没有位错的高纯度晶体。

### 1.3.2 配位化学

自1893年Werner提出配位理论以来,配位化学就成为无机化学研究的一个主要方向,有人研究配合物形成和它们参与的反应,有人则研究配位结合和配合物结构的本质。配位化学经过100多年的发展,已远远超出无机化学的范围,成为无机化学与物理化学、有机化学、生物化学、固体物理和环境科学相互渗透、交叉的一个新的二级化学学科,并且处于现代化学的中心地位。

近年来,配合物的类型迅速增加。从最初的简单配合物和螯合物发展到多核配合物、聚合配合物、大环配合物;从单一配体配合物发展到混合配体配合物;从研究配合物分子发展到研究由多个配合物分子构筑成的配合物聚集体。在20世纪中叶,Irving、Williams、Perrin创立了溶液配位化学,Sillen和Stumm由此延伸出了水化学、环境配位化学,而后,Perrin、Williams又建立了多金属多配体计算机模型。在对配位结构的微观研究中产生了配位场理论,丰富了量子化学理论,扩大了结构化学的领域。配位化学从20世纪60年代起就与生命科学结合,成为生物无机化学产生的基础。配合物的良好催化作用在有机合成、高分子合成中发挥了极大作用。配位化学最具有发展前景的领域是对具有特殊功能(如光、电、磁、超导、信息存储等)配合物的研究。

### 1.3.3 金属原子簇化学

金属原子簇化合物的发现开拓了一个新领域,其后逐渐形成了一门新兴的化学分支学科——金属原子簇化学。20世纪70年代后,由于化学模拟生物固氮、金属原子簇化合物的催化功能、生物金属原子簇、超导及新型材料等方面的研究需要,促使金属原子簇化学快速

发展。目前已建立了一些金属簇合物的合成方法,用结构化学和谱学等实验手段了解了一些金属簇合物结构与性能的关联,并在此基础上探求成簇机理,从理论上研究其成键能力和结构规律。目前已有多种学说,如 Lipscomb 的硼烷三中心键模型、Sidgwick 等的有效原子数(EAN)规则、Wade 的多面体骨架成键电子对理论、Cotton 的金属—金属多重键理论、Lauher 的金属原子簇的簇价轨道(CVMO)理论、Mingos 的多面体簇络电子对理论、张文卿的金属原子簇拓扑电子计算理论、唐敖庆的成键与非键轨道数的 $(9n-1)$ 规则、卢嘉锡的类立方烷结构规则、徐光宪的 $n \times c$   $\pi$  结构和成键规则及张乾二的多面体分子轨道理论等,从不同角度论述了金属原子簇的内在结构规律。但这些规律均存在一定的局限性,尚没有一个较为完善的理论来概括和解释金属原子簇化合物的实验结果。

### 1.3.4 超导材料

众所周知,超导现象是 1911 年由 H. K. Onnes 发现的。当汞冷却到 4K 时,其电阻突然消失。这种超导现象提供了十分诱惑的工业前景,但 4K 的低温让人们失去了应用的信心。直到 1986 年 IBM 公司瑞士苏黎世研究实验室的 J. G. Bednorz 和 K. A. Mueller 报道了一种铜、氧、钡和镧组成的陶瓷材料具有超导性能,转变温度为 30K,证实这是一种完全与过去已知超导体不同的新型材料时,才激起了当时世界的超导热。世界各国不少科学家相继投入到研制超导材料的热潮中,而后美国休斯顿大学的朱经武等很快研制成功一种含钇和钡的铜氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,其转变温度在 90K,进入了液氮温度区(氮在 77K 变为液体,所以可用液氮作为制冷剂使材料呈现超导性能)。1988 年又研制出了转变温度为 125K 的新型超导材料  $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 。但直至今日,与化学家期望得到的室温超导材料尚有很大距离,这是对化学家和物理学家提出的挑战。

问题的关键在于这些混合氧化物的超导机理至今尚未被科学家们认识和理解。混合氧化物的超导性一直是物理学家研究的课题,其现在所得到的一些认识和规律没有充分注意到化学结构基础。因而人们不能解释混合氧化物超导体为什么离不开 Cu、Ba、Y 和 Bi 这些元素,不能解释它们的组成为什么和超导性有关,也不能解释电子在这类材料结构中的运动和超导性的关系。

### 1.3.5 无机晶体材料

20 世纪 60 年代出现了激光技术,由于其在方向性、相干性、单色性和高储能性等方面的突出优点,引起了工业、农业、信息、军事等方面的极大兴趣。然而激光技术本身需要对激光光源进行变频、调幅、调相、调偏等处理后才能起到信息传递的媒介和能源的作用。这与晶体的非线性光学效应有关,要依靠非线性光学晶体来完成这一处理过程。这就给无机化学提供了一个研究具有非线性光学性质的无机晶体的极好机遇。目前已有优质紫外倍频材料低温偏硼酸钡(BBO)晶体,其空间群为  $R_{3c}$ ,这是目前输出相干光波长短、倍频效应大、抗光损伤能力高、调谐温度半宽度较宽的紫外非线性光学晶体。类似性能的晶体还有三硼酸锂(LBO)、硼酸钕铝(NAB)等。

另一类无机晶体是闪烁晶体,可作为高能粒子(如电子、 $\gamma$ -射线等)的探测器。如 BGO(锗酸铋,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )晶体具有发光性,当一定能量的电子、 $\gamma$ -射线、重带电粒子进入 BGO 时,它能发出蓝绿色的荧光。记录荧光的强度和位置,就能计算出入射粒子的能量和位置。



现已广泛应用在物理、核物理、核医学、核工业、地质勘探等方面。

具有特殊功能的无机晶体的合成和生长是固体无机化学研究的一个生长点。其他如人造水晶、金刚石、氟金云母晶体等各种无机功能晶体也是目前的研究重点。

### 1.3.6 稀土化学

稀土是中国的丰产元素,世界稀土资源的80%在中国。稀土包括原子序数57~71的15个元素和元素周期表同属Ⅲ副族的钪和钇,共计17个元素。稀土元素外层电子结构基本相同,而内层电子结构4f电子能级相近。经过大量的研究工作,发现稀土在光、电、磁、催化等方面具有独特的功能。如含稀土的分子筛在石油催化裂化中可使汽油产率大大提高;硫氧钇铕在电子轰击下产生鲜艳的红色荧光,可使彩电的亮度提高1倍;稀土永磁材料用于电机制造,可缩小体积,做到微型化和高效化;在高温超导材料中也少不了稀土元素;稀土元素在农业生产上有使粮食增产的作用等。因此,研究稀土元素的性质和功能在今后将具有重大的科学意义和应用前景。

稀土元素由于外层电子结构基本相同,要分离单一稀土元素就相当困难。目前虽有离子交换法、络合萃取法等分离方法,但生产单一稀土元素的成本是很高的,因此对稀土元素本身的化学工作还需深入,有待获得单一稀土元素的快速简易的好方法。同时,稀土元素作为材料研究,将会成为激光、发光、信息、永磁、超导、能源、催化、传感、生物等领域的主攻方向。

### 1.3.7 生物无机化学

生物无机化学酝酿于20世纪50年代,诞生于60年代,在短短的半个世纪中有了很大发展。生物化学研究的对象是各种生物功能分子,生物学家多注意其功能,但当化学进入这个领域之后,开始注意结构与功能的关系。当Perutz因对肌红蛋白和血红蛋白的结构和作用机理研究而获得1962年诺贝尔化学奖时,生物无机化学就开始萌芽。于是生物化学和结构化学开始结合,产生了一个以测定生物功能分子结构和阐明作用机理为内容的新领域。与此同时,在生物化学深入到涉及金属离子的生物过程时,必然与当时正在迅速发展起来的配位化学结合,研究生物配体和金属离子的溶液化学,探索含金属的生物大分子结构与功能关系,使之成为生物无机化学的另外一个分支。生物无机化学还有一个分支是通过合成模型化合物或结构修饰研究结构—机理关系,它是合成化学介入生物无机化学的结果。这三个分支构成了延续近40年的生物无机化学的主流。虽然研究思路和方法有所改变,但是这些研究都以认识含无机元素的生物功能分子的结构和功能关系为目的,大多采取分离出单一生物分子、测定其结构、研究有关反应机理以及结构与功能关系的研究模式。虽然这样的研究取得了许多重要成果,使人们对必需元素和含它们的生物分子的认识更加深入。但是近年来,这种传统生物无机化学研究受到一系列实际问题的挑战。归结起来,这些实际问题大都涉及无机物的生物效应,或者说生物体对无机物的应答问题。例如无机药物的作用机理、无机物中毒机理等。在这类问题的研究中,共同的核心是从分子、细胞到整体三个层次回答构成药理、毒理作用的基本化学反应和这些反应引起的生物事件。这类研究促使人们把生物无机化学提高到细胞层次,去研究细胞和无机物作用时细胞内外发生的化学变化。这些化学变化也是生物效应的基础。