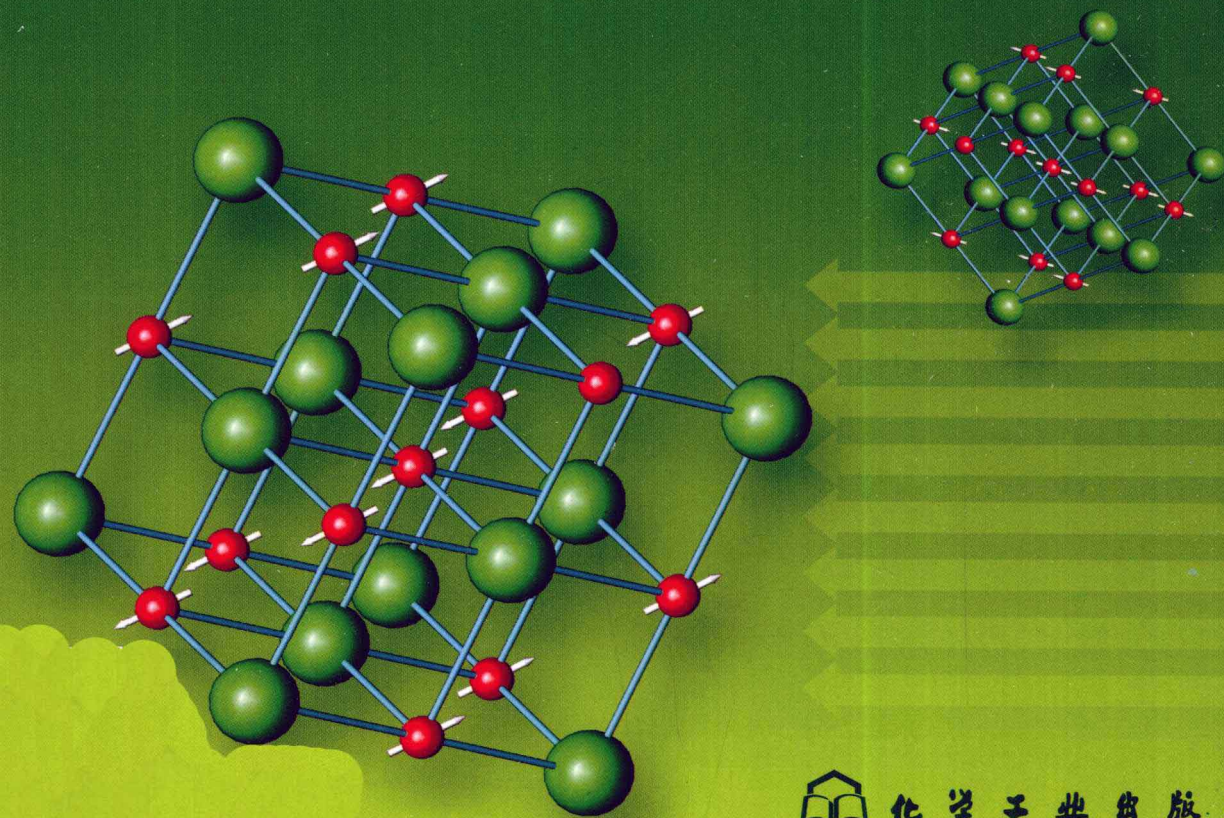


高等学校“十二五”规划教材

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

刘玉林 刘宜树 王传虎 主编



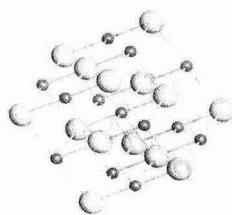
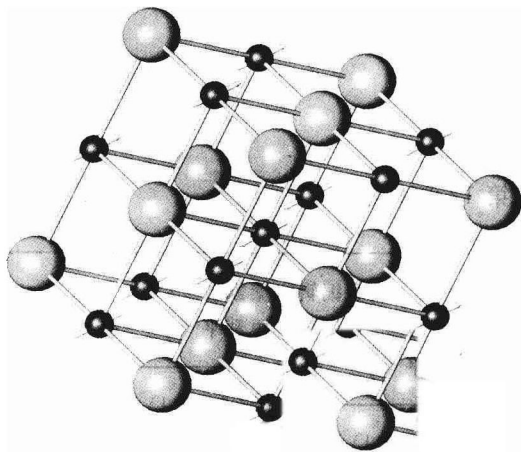
化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

刘玉林 刘宜树 王传虎 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材是以工科化学课程教学指导委员会修订的无机化学和分析化学的基本要求为依据,对两门课程的教学内容进行重新组织和整体架构,对基本理论和基础知识进行了系统的调整、取舍,有机整合而成。全书共分十二章,介绍了原子结构和元素周期律、分子结构和晶体结构、配位键和配位化合物、化学热力学和化学动力学基础、定量分析化学概述、水溶液中的解离平衡、氧化还原反应、化学分析法(四大滴定分析法和重量分析法)、吸光光度法、无机及分析化学中常用的分离和富集方法等。本教材各章均附有大量精选练习题,方便教学和自学。

本书适合作为高等院校化工、制药、材料、环境、轻工、生物、食品等相关专业的无机及分析化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/刘玉林,刘宜树,王传虎主编.

北京:化学工业出版社,2011.7

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-11611-6

I. 无… II. ①刘…②刘…③王… III. ①无

机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材

IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 122899 号

责任编辑:宋林青 江百宁

文字编辑:糜家铃

责任校对:蒋 宇

装帧设计:史利平

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张21 字数536千字 2011年8月北京第1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:35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《无机及分析化学》是由独立的“无机化学”和“分析化学”优化整合而成的新教学体系的一门基础课程。本教材以工科化学课程教学指导委员会修订的“无机化学”和“分析化学”教学基本要求为依据，对两门课程的教学内容进行重新组织和整体架构，对基本理论和基础知识进行了系统的调整、取舍、有机整合，减少了重复，节省了学时，使教学内容更切合工科院校化工、制药、材料、环境、轻工、生物、食品等不同专业的化学基础教学的要求。

参加本书编写的作者均是长期从事无机及分析化学教学和科研的一线教师，具有丰富的教学实践经验和较高的学术水平。为保证教材编写质量，使概念阐述得准确，参编教师参阅了大量国内外相关教材文献，做出了辛苦的努力。

全书共分十二章，分别介绍了原子结构和元素周期系、分子结构和晶体结构、配位键和配位化合物、化学热力学和化学动力学基础、定量分析化学概论、水溶液中的解离平衡、氧化还原反应、化学分析法（四大滴定分析法和重量分析法）、吸光光度法、无机及分析化学中常用的分离和富集方法等。教材各章均附有大量精选练习题，方便教学和自学。

本课程是化工及相关各专业的第一门基础化学课程。编写时注重以中学化学为基础，循序渐进，内容编排的深度、广度和知识的连贯性等方面力争符合学生的认知规律。本着理论“必需、够用”为度，结合各相关专业特点和后续课程需要，将原属于两门课程的基本内容进行精选，突出重点，加强基础。精简复杂公式和烦琐计算的推导，删除了过深的理论分析和阐述，力求做到言简意赅、通俗易懂。同时，注重基础理论和生产实际相联系，元素化学精选有实用价值的常见重要元素及其化合物，简明阐述其重要特性及变化规律。

参加本书编写的有皖西学院刘宜树（第4、8章）、吴平（第5、7章），蚌埠学院王传虎、吴景梅（第9章）、史宜望（第11章），安徽理工大学马家举（第3章）、黄若峰（10、12章）、刘玉林（第1、2、6章、附录）。全书由主编们共同负责统稿、修改和定稿。

在本书的编写过程中，我们参考了国内外教材，在此对这些教材的作者表示衷心的感谢。限于编者水平及时间仓促，难免有疏漏及不妥之处，恳请读者批评指正。

编者
于安徽理工大学
2011年4月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 无机及分析化学课程的地位和作用	1
1.2 无机及分析化学课程的基本内容和教学基本要求	2
1.2.1 近代物质结构理论	2
1.2.2 化学平衡理论	2
1.2.3 元素化学	3
1.2.4 物质组成的化学分析法及有关理论	3
1.2.5 紫外-可见分光光度法	3
1.3 定量分析方法简介	4
1.3.1 化学分析法	4
1.3.2 仪器分析法	4
第 2 章 原子结构和元素周期律	6
2.1 氢原子光谱和玻尔理论	6
2.1.1 氢原子光谱	6
2.1.2 原子的玻尔模型	7
2.2 原子的量子力学模型	7
2.2.1 微观粒子的运动特征	7
2.2.2 波函数和原子轨道	9
2.2.3 四个量子数	11
2.3 多电子原子核外电子的分布	13
2.3.1 多电子原子轨道的能级	13
2.3.2 基态原子中电子分布的原理	13
2.3.3 基态原子中电子的分布	14
2.3.4 简单基态阳离子中电子的分布	14
2.4 元素周期系和元素基本性质的周期性	16
2.4.1 原子的电子层结构与元素周期系	16
2.4.2 元素基本性质的周期性	17
习题	21
第 3 章 分子结构和晶体结构	24
3.1 离子键理论与离子晶体	24
3.1.1 离子键的形成和特征	25
3.1.2 离子的性质	25
3.1.3 离子晶体	27
3.2 共价键理论	29
3.2.1 经典共价键理论	29
3.2.2 现代价键理论	30
3.2.3 杂化轨道理论	34
3.2.4 价层电子对互斥理论	38
3.2.5 分子轨道理论	41
3.2.6 键参数	44
3.3 分子间力与氢键	47
3.3.1 分子的极性和分子的变形性	47
3.3.2 分子间作用力的种类	48
3.3.3 分子间作用力与物质性质的关系	49
3.3.4 氢键	50
3.4 原子晶体和分子晶体	52
3.4.1 分子晶体	52
3.4.2 原子晶体	53
3.5 金属键和金属晶体	54
3.5.1 改性共价键理论	54
3.5.2 金属能带理论	54
3.5.3 金属晶体	56
3.5.4 晶体类型小结	56
3.6 离子的极化	58
3.6.1 离子极化	58
3.6.2 离子极化对物质结构和性质的影响	59
习题	60
第 4 章 配位键和配位化合物	63
4.1 配位化合物的基本概念	63
4.1.1 配位化合物的定义	63

4.1.2 配位化合物的组成	64	4.3 配位化合物的应用	76
4.1.3 配位化合物的命名	65	4.3.1 在分析化学中的应用	76
4.1.4 配位化合物的类型	66	4.3.2 在工业生产中的应用	76
4.2 配位化合物的化学键理论	68	4.3.3 在生命科学中的应用	77
4.2.1 价键理论	68	习题	78
4.2.2 晶体场理论	72		
第5章 化学热力学和化学动力学基础	80		
5.1 基本概念	80	5.4.3 化学反应方向的判据	91
5.1.1 化学计量系数和化学反应进度	80	5.5 化学平衡	95
5.1.2 系统和环境	81	5.5.1 可逆反应和化学平衡	95
5.1.3 状态与状态函数	82	5.5.2 平衡常数及其相关计算	96
5.1.4 过程与途径	82	5.5.3 多重平衡规则	97
5.2 热力学第一定律	82	5.5.4 影响化学平衡的因素	98
5.2.1 热和功	82	5.6 化学反应速率	101
5.2.2 热力学能	83	5.6.1 化学反应速率及其表示法	101
5.2.3 热力学第一定律	83	5.6.2 浓度对反应速率的影响	102
5.3 热化学	83	5.6.3 温度对反应速率的影响	105
5.3.1 反应热和反应焓变	83	5.6.4 反应物浓度和反应时间的关系 (速率方程的积分形式)	107
5.3.2 热化学方程式	85	5.6.5 反应速率理论简介	108
5.3.3 反应热的计算	86	5.6.6 催化剂对反应速率的影响	110
5.4 化学反应的方向	88	习题	111
5.4.1 化学反应的自发性	89		
5.4.2 化学反应的熵变	89		
第6章 定量分析化学概述	116		
6.1 定量分析的一般过程	116	6.3.4 误差、准确度和精密度的关系	121
6.2 有效数字及其应用	116	6.3.5 提高分析结果准确度的方法	121
6.2.1 有效数字的概念	116	6.4 有限实验数据的统计处理	122
6.2.2 有效数字的修约规则	117	6.4.1 平均值的置信区间	122
6.2.3 有效数字的运算规则	117	6.4.2 可疑数据的取舍	123
6.3 定量分析中的误差问题	118	6.4.3 显著性检验	124
6.3.1 误差产生的原因	118	6.4.4 分析结果的数据处理和报告	126
6.3.2 误差与准确度	119	习题	127
6.3.3 精密度与偏差	120		
第7章 水溶液中的解离平衡	129		
7.1 酸碱平衡	129	7.3.1 溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$	141
7.1.1 酸碱质子理论	130	7.3.2 溶解度和溶度积的换算	142
7.1.2 酸碱溶液的 pH 计算	133	7.3.3 影响难溶电解质溶解度的因素	143
7.1.3 同离子效应与缓冲溶液	138	7.3.4 溶度积规则及其应用	145
7.2 强电解质溶液	140	7.4 配位平衡	149
7.2.1 离子氛的概念	140	7.4.1 配位平衡常数	149
7.2.2 活度和活度系数	141	7.4.2 配离子溶液中相关离子浓度 的计算	150
7.3 沉淀溶解平衡	141		

7.4.3 配位平衡的移动	151	习题	157
7.4.4 EDTA 及其配合物的稳定性	154		
第 8 章 氧化还原反应	160		
8.1 氧化还原的基本概念和反应方程式 的配平	160	8.3 电极电势的应用	169
8.1.1 氧化数	160	8.3.1 判断原电池的正、负极, 计算 原电池的电动势	169
8.1.2 氧化和还原	160	8.3.2 判断氧化还原反应的方向	170
8.1.3 氧化还原反应方程式的配平	161	8.3.3 比较氧化剂和还原剂的相对 强弱	171
8.2 原电池和电极电势	162	8.3.4 判断氧化还原反应的限度	172
8.2.1 原电池	162	8.3.5 测定某些化学平衡常数	173
8.2.2 电极电势的产生	165	8.4 元素电势图及其应用	175
8.2.3 电极电势的确定和标准电极 电势	165	8.4.1 元素的标准电极电势图	175
8.2.4 电极电势的理论计算	167	8.4.2 元素电势图的应用	175
8.2.5 影响电极电势的因素——能斯 特方程	167	习题	176
第 9 章 化学分析法	180		
9.1 滴定分析法概论	180	9.3.3 金属指示剂	208
9.1.1 滴定方法分类	180	9.3.4 混合离子的分别滴定	209
9.1.2 滴定分析法对化学反应的要求 和滴定方式	181	9.3.5 配位滴定的方式和应用	213
9.1.3 标准溶液的配制法和浓度表 示法	181	习题 9-3	215
9.1.4 滴定分析中的基本计算	183	9.4 氧化还原滴定法	216
习题 9-1	185	9.4.1 条件电极电势及其影响因素	216
9.2 酸碱滴定法	186	9.4.2 氧化还原准确滴定条件和反 应速率	219
9.2.1 酸碱指示剂	186	9.4.3 氧化还原滴定曲线和终点的 确定	222
9.2.2 酸碱溶液中各组分的分布	187	9.4.4 氧化还原预处理	225
9.2.3 一元酸碱的滴定	189	9.4.5 常用的氧化还原滴定法	227
9.2.4 多元酸(碱)、混合酸(碱) 的滴定	194	9.4.6 电势滴定法简介	231
9.2.5 酸碱滴定法的应用	196	习题 9-4	233
9.2.6 终点误差	200	9.5 沉淀溶解平衡在无机及分析化学 中的应用	234
9.2.7 非水溶液中的酸碱滴定简介	201	9.5.1 影响沉淀纯度的因素	235
习题 9-2	203	9.5.2 沉淀的形成和沉淀条件	236
9.3 配位滴定法	205	9.5.3 重量分析法	239
9.3.1 配位滴定曲线	205	9.5.4 沉淀滴定法	240
9.3.2 配位滴定中酸度条件的控制	206	习题 9-5	244
第 10 章 吸光光度法	246		
10.1 概述	246	10.1.3 紫外-可见吸收光谱的形成	247
10.1.1 光的基本性质	246	10.1.4 物质有色的原因	248
10.1.2 分光光度法的特点	247	10.2 光吸收的基本定律	249

10.2.1 透光度和吸光度	249	10.5.1 入射光波长的选择	254
10.2.2 朗伯-比尔定律	249	10.5.2 参比溶液的选择	255
10.2.3 吸光度的加和性	250	10.5.3 吸光度测量范围的选择	255
10.2.4 对朗伯-比尔定律的偏离	250	10.6 分光光度法的应用	256
10.3 分光光度计的基本部件	251	10.6.1 定性分析	256
10.4 显色反应和显色反应条件的选择	252	10.6.2 定量分析	256
10.4.1 对显色反应的要求	252	10.6.3 酸碱解离常数的测定	258
10.4.2 显色反应条件的选择	253	10.6.4 配合物组成的测定	259
10.5 吸光度测量条件的选择	254	习题	259

第 11 章 元素化学	261		
11.1 元素概述	261	11.4.1 d 区元素的通性	279
11.1.1 化学元素的自然资源	261	11.4.2 d 区重要元素及其化合物	280
11.1.2 化学元素与生命	262	11.5 ds 区元素	283
11.1.3 化学元素与环境	262	11.5.1 ds 区元素的通性	283
11.2 s 区元素	264	11.5.2 ds 区元素的重要化合物	284
11.2.1 s 区元素的通性	264	11.6 f 区元素	286
11.2.2 s 区元素的重要化合物	265	11.6.1 镧系元素的通性	287
11.3 p 区元素	267	11.6.2 铜系元素概述	288
11.3.1 p 区元素的通性	267	11.6.3 钪和铀的化合物	288
11.3.2 p 区重要元素及其化合物	268	复习思考题	289
11.4 d 区元素	278	习题	289

第 12 章 无机及分析化学中常用的分离和富集方法	291		
12.1 分离程序的意义	291	12.4.1 柱上色谱分离法	298
12.2 沉淀分离法	291	12.4.2 纸上色谱分离法	299
12.2.1 无机沉淀剂沉淀分离法	292	12.4.3 薄层色谱分离法	300
12.2.2 有机沉淀剂沉淀分离法	293	12.5 离子交换分离法	301
12.2.3 共沉淀分离法	294	12.5.1 离子交换树脂的种类和性质	301
12.3 萃取分离法	295	12.5.2 离子交换亲和力	302
12.3.1 萃取分离的基本原理	296	12.5.3 离子交换分离过程	303
12.3.2 重要的萃取体系	297	12.5.4 离子交换分离法的应用	303
12.4 色谱分离法	298	习题	304

部分习题参考答案	305
-----------------------	-----

附录	315
-----------------	-----

附录 1 一些重要的物理常数	315	附录 5 常见难溶和微溶电解质的溶度积 常数 (18~25℃, $I=0$)	319
附录 2 某些物质的标准摩尔生成焓、标准 摩尔生成吉布斯函数 (25℃, 标准 态压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$)	315	附录 6 标准电极电势 (298.15K)	320
附录 3 常见弱酸和弱碱的标准解离常数	317	附录 7 条件电极电势 (298.15K)	321
附录 4 常见配离子的稳定常数 (298.15K)	318	附录 8 常见的指示剂	322
		附录 9 常见化合物的相对分子质量	324

参考文献	327
-------------------	-----

第 1 章 绪 论

1.1 无机及分析化学课程的地位和作用

无机化学是化学发展最早的一门分支学科，它承担着研究所有元素的单质和化合物（碳氢化合物及其衍生物除外）的组成、结构、性质和反应的重大任务。19 世纪 60 年代元素周期律的发现，奠定了现代无机化学的基础。20 世纪 40 年代以后，随着原子能工业、电子工业、宇航、激光等新兴工业和尖端科学技术的发展，对有特殊性能的无机材料的需求日益增多，使无机化学得到很快的发展。特别是量子力学理论和先进的光学、电学、磁学等测试技术应用到无机化学研究，建立了化学键理论，确定了原子、分子的微观结构，并使物质的微观结构与宏观性质联系起来。尤其是近代，随着电子计算机技术的发展，人们可利用一些实验数据来估计和预测某些生物大分子的结构及其随着生物功能的完成所产生的一系列高级结构的变化。可以说，无机化学正从描述性的科学向推理性科学过渡，从定性向定量过渡，从宏观向微观深入，一个比较完整、理论化、定量化和微观化的现代无机化学新系统正在建立起来。

无机化学在继续发展本身学科的同时，也同其他学科进行交叉渗透，形成了诸如生物无机化学、无机材料化学、无机高分子化学、有机金属化学等学科，这些学科为无机化学的发展开辟了新的途径，也给无机化学带来了无限潜力。

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学，是研究物质及其变化规律的重要方法之一，是化学学科的一个重要分支。分析化学包括成分分析和结构分析两个方面。成分分析主要可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素或离子所组成，对于有机物还需确定其官能团及分子结构；定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。在实际工作中，首先必须了解物质的定性组成，然后根据测定要求和实验条件选择适当的定量分析方法。定量分析方法分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法；仪器分析法则利用特定仪器，以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。在化学学科的发展及与化学有关的各科学领域中，分析化学都有着举足轻重的地位。几乎任何科学研究，只要涉及化学现象，分析化学就要作为一种手段被运用其中。

无机及分析化学课程是立足于新的一门课程系统基础之上，对原来无机和分析化学课程的基本理论、基本知识进行优化组合、有机结合而成的一门课程。无机及分析化学课程是高等工科院校化工、制药工程、应用化学、环境工程、轻工、生物工程、食品等类中有关专业及农林医院校相近专业必修的第一门化学基础课。它是培养上述几类专业工程技术人才整体知识结构及能力结构的重要组成部分，同时也是后续化学课程和专业实践的基础。

学习无机及分析化学课程的目的是通过本课程的学习，使学生获得物质结构的基础理

论、化学反应和分析化学的基本原理、元素化学的基本知识，以及获得应用这些原理和知识进行定量分析的基本操作技能。树立“量”的概念，养成良好的实验习惯和严格求实的科学作风。独立进行实验，初步达到分析处理一般化学问题、选择分析方法及正确判断和表达分析结果的能力。

1.2 无机及分析化学课程的基本内容和教学基本要求

1.2.1 近代物质结构理论

这部分教学内容主要是通过研究原子结构、分子结构和晶体结构，了解物质的性质、化学变化与物质结构之间的关系。

通过氢原子光谱和玻尔理论的讨论建立近代微观粒子结构的初步概念；了解微观粒子的波粒二象性、能量量子化和统计解释。掌握四个量子数的量子化条件及其物理意义；掌握波函数、原子轨道、电子云、电子层、电子亚层、能级等概念的含义。理解 s、p、d 原子轨道和电子云的角度分布图。了解原子轨道的能级组，掌握核外电子的分布原则，能写出一般元素的原子核外电子分布式。理解原子结构和元素周期系的关系，元素若干性质（原子半径、电离能、电子亲和能、电负性）与原子结构的关系。

掌握离子键的形成及其特征。掌握共价键的形成条件、本质以及现代价键理论的要点；理解共价键的类型；了解键能、键长及键角等键参数。掌握杂化轨道理论的相关概念、杂化轨道的基本类型及其与空间构型的关系。了解分子轨道理论的基本要点，能用其解释第一、第二周期同核双原子分子或离子的结构和性质。理解价层电子对互斥理论的基本要点，能用其解释多原子分子或离子的空间构型。理解分子间作用力和氢键及其对物质某些性质的影响。了解金属键的形成、特性和金属键理论要点。理解晶体的基本类型、性质和特点；了解离子极化对晶体性质的影响。

掌握简单配合物的定义、组成、命名和结构特点。理解配合物价键理论的基本要点，并能用其解释配合物的磁性、杂化类型及空间构型等；了解晶体场理论的基本内容。了解配合物的一些实际应用。

1.2.2 化学平衡理论

这部分内容主要是研究化学平衡原理以及平衡移动的一般规律，具体讨论酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

掌握热力学能、焓、熵和吉布斯函数等状态函数的概念。掌握用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 计算化学反应的热效应。会用 $\Delta_r G_m$ 判断化学反应的方向，并了解温度对 $\Delta_r G_m$ 的影响。掌握化学平衡的概念、化学平衡移动的规律及标准平衡常数的相关计算。了解化学反应速率的表示方法及基元反应、复杂反应等基本概念。了解浓度、温度、催化剂等对反应速率的影响；理解质量作用定律；掌握阿伦尼乌斯公式的应用。

掌握酸碱质子理论：质子酸碱的定义，共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$ 关系，能用解离常数判断弱酸（碱）的相对强弱。了解缓冲作用原理以及缓冲溶液的组成和性质，掌握缓冲溶液 pH 值的计算。了解活度、活度系数概念。理解同离子效应和盐效应对解离平衡的影响。掌握配位平衡，能计算配体过量时配位平衡的组成。掌握沉淀溶解平衡、溶度积规则，会运用溶度积规则判断沉淀的产生、溶解及相关计算。

了解原电池的组成，会用原电池符号表示原电池；掌握离子-电子法配平氧化还原反应

方程式。理解氧化数、氧化还原反应、电极电势等概念。了解电极电势和电池电动势的概念,能用能斯特方程计算原电池的电动势及氧化还原电对的电极电势。理解电池电动势与氧化还原反应的吉布斯函数变、电极的标准电极电势与标准吉布斯函数变及氧化还原反应标准平衡常数之间的关系,并掌握有关的基本计算。掌握电极电势及电池电动势的基本应用:判断氧化还原反应进行的方向和程度、判断氧化剂和还原剂的相对强弱及计算相关反应的标准平衡常数。理解元素电势图及其相关应用。

1.2.3 元素化学

这部分内容主要是在元素周期律的基础上,研究重要元素及其化合物的结构、组成、性质的变化规律,了解常见元素及其化合物在相关领域中的应用。

掌握碱金属、碱土金属元素性质递变规律及重要化合物的性质和用途。掌握卤素的单质、卤化物、含氧酸等重要化合物的性质,掌握氯的含氧酸的酸性递变规律;熟悉卤素及其化合物各氧化态间的转化关系。掌握氧、硫的氢化物和硫的氧化物、含氧酸及含氧酸盐的性质和用途。掌握氮、磷、碳、硅、硼重要化合物的性质和用途;熟悉硅酸盐的结构特征;熟悉对角线规则及硼的缺电子性。掌握铜族元素和锌族元素重要化合物的性质和用途。熟悉d区元素单质及其化合物;了解f区元素单质及其化合物。

通过学习元素化学,应会判断一般化学反应的产物,并能正确书写化学反应方程式。

1.2.4 物质组成的化学分析法及有关理论

这部分内容是应用平衡原理和物质的化学性质,确定物质的化学成分,测定各组分的含量,即通常所说的定性分析和定量分析。

要求了解一般分析过程的基本步骤(取样、处理、测量、计算结果等)。明确有效数字的基本概念,掌握有效数字的修约规则和运算规则。掌握准确度与误差、精密度与偏差、平均偏差、标准偏差等基本概念。明确误差、精密度与准确度之间的关系。明确误差的来源及分类,了解提高分析结果准确度的方法。掌握分析数据的统计处理方法,明确分析数据统计处理的一般步骤。

掌握滴定分析中的基本概念、分类、滴定方式、滴定分析对滴定反应的要求。掌握标准溶液浓度的表示方法、标准溶液的配制及标定方法和滴定分析计算。了解各类指示剂的变色原理,掌握常用指示剂变色范围和变色点,掌握指示剂的选择与使用方法。了解各类滴定曲线的特征,掌握影响各类滴定突跃范围的因素。掌握滴定可行性判断方法及指示剂的选择方法。熟悉各类滴定法的应用,掌握相关计算。

了解重量分析法的特点、基本理论和步骤。了解沉淀形式和称量形式的概念,以及晶形沉淀和无定形沉淀的沉淀条件。

了解复杂物质的分离和富集的目的和意义。掌握各种常用的分离和富集方法的基本原理。

1.2.5 紫外-可见分光光度法

掌握分光光度法的基本概念和基本原理。了解分光光度计的构造。掌握朗伯-比尔定律及其应用。理解显色反应条件和光度测量条件的选择。掌握定量分析的基本方法。

无机及分析化学课程的基本内容可以用“结构”、“平衡”、“性质”、“应用”来表达。该课程无论对化学学科本身的发展还是对其他与化学有关的科学领域的发展都是十分重要的。因为,几乎任何科学研究,只要涉及化学现象与化学变化,无机及分析化学课程的基本理论、基本知识以及基本实验技能就都必须被运用到具体研究工作中去。可以说对该课程基本内容的掌握程度,将直接影响到后续化学课程及其他相关课程的学习。

1.3 定量分析方法简介

由于学时数和原有知识水平的限制,本课程主要讨论定量分析的各种方法。定量分析方法分为两大类,即化学分析法和仪器分析法。

1.3.1 化学分析法

化学分析法就是以化学反应为基础的分析方法,主要有重量分析法和滴定分析法两大类。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再称量该化合物的重量(严格地讲,应该是质量),从而计算该待测组分的含量,这样的分析方法称为重量分析法。

用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液,滴加到待测溶液中,直到待测组分恰好完全反应为止(这时加入标准溶液的物质的量与待测组分的物质的量符合反应式的化学计量关系),然后根据标准溶液的浓度与所消耗的体积,算出待测组分的含量,这一类分析方法统称为滴定分析法(或称容量分析法)。依据不同的反应类型,滴定分析法可分为酸碱滴定法(又称中和法)、沉淀滴定法(又称容量沉淀法)、配位滴定法和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中等含量组分的测定,即待测组分的含量一般在1%以上。重量分析法的准确度比较高,至今还有一些测定是以重量分析法为标准方法的,但分析速度较慢。滴定分析法操作简便、快速,测定结果的准确度也较高(在一般情况下相对误差为0.2%左右),所用仪器设备又很简单,是重要的例行测试手段之一,因此滴定分析法在生产实践和科学实验上都具有很大的实用价值。

1.3.2 仪器分析法

仪器分析法将待测物质的光、电、热、声、磁等物理量或物理化学量最终转换为电信号,再与已知量的标准物质在相同条件下得到的电信号作比较,从而实现测量。这些物理量或物理化学量的测定一般都需要用专门的仪器设备。

利用物质的光学性质建立的测定方法称为光学分析法;利用物质的电学性质建立的测定方法称为电化学分析法。随着当代科学技术的迅速发展,新成就被不断应用于分析化学,新的测试方法及测试仪器日益增多,在此仅作简单介绍。

(1) 光学分析法

吸光光度法:基于物质对光选择性吸收而建立起来的分析方法。近年来各种光度法如双波长、三波长、示差等方法应用更多,且可在一定程度上消除杂质干扰,免去分离步骤。

红外、紫外吸收光谱分析法:用红外光或紫外光照射不同的试样,如有机化合物,可得到不同的光谱图,根据图谱能够测定有机物的结构及含量等,这类方法称为红外吸收光谱分析法和紫外吸收光谱分析法。

发射光谱分析法:利用不同的元素可以产生不同光谱的特性,通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线(“最后线”)可进行定性分析。此外,还可根据谱线的强度进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析法。

原子吸收光谱分析法:是利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质建立起来的分析方法。

荧光分析法:某些物质在紫外线照射下可产生荧光,在一定条件下,荧光的强度与物质

的浓度成正比，用这一性质所建立的测定方法，称为荧光分析法。

(2) 电化学分析法

电重量分析法：该法是使待测组分借电解作用，以单质或氧化物形式在已知质量的电极上析出，通过称量，求出待测组分的含量。电重量分析法是最简单的电化学分析法。

电容量分析法：该法的原理与一般滴定分析法相同，但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定，而是借溶液电导、电流或电势的改变找出，如电导滴定、电流滴定和电势滴定。

电势分析法：该方法是电化学分析法的重要分支，它的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电势差来进行分析测定的。从 20 世纪 60 年代开始在电势测定法的领域内研制出一类新的电极，就是“离子选择性电极”，由于这类电极对待测离子具有一定选择性，使测定简便快速。近年来修饰电极引起了人们很大的兴趣，这一类电极是用化学方法使电极表面改性，或在电极表面涂覆一层能引起某种特殊反应或功能的聚合物，以利于分析测定。

极谱分析法：该方法也属于电化学分析法。它是利用对试液进行电解时得到的电流-电压曲线（极谱图）来确定待测组分及其含量的方法。

(3) 色谱分析法

色谱法又名色层法（主要有气相色谱法和液相色谱法），是一种用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。这一方法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。具有高效能的毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来还发展了一些新的仪器分析方法，如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等。

仪器分析法的优点是操作简便而快速，最适用于生产过程中的控制分析，尤其在组分的含量很低时，更加需要用仪器分析法。但有的仪器价格较高，日常维护要求高，维修也比较困难。在实际工作中，一般在进行仪器分析之前，时常要用化学方法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）；在建立测定方法过程中，要把未知物的分析结果和已知的标准作比较，而该标准则常需以化学法测定。所以化学分析法与仪器分析法是互为补充、相辅相成的。

第 2 章 原子结构和元素周期律

迄今为止，人类已发现 112 种元素。正是这些元素的原子组成了千千万万种具有不同性质的物质，而物质的物理性质和化学性质均取决于物质的组成和结构。物质进行化学反应的基本微粒是原子。在化学反应中，原子核并不发生变化，而只涉及核外电子运动状态的改变。因此，要了解物质的性质、化学反应以及性质和结构之间的关系，首先必须了解原子内部的结构，尤其是核外电子的运动状态。本章从微观的角度来讨论物质的结构及其性质的关系。

2.1 氢原子光谱和玻尔理论

2.1.1 氢原子光谱

日光或白炽灯发出的光是一种复合光，其经过棱镜折射后，可分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等连续分布的彩色光谱，这种光谱称为连续光谱。若将一支充有低压氢气的放电管通过高压电流，氢原子受激发后发出的光通过棱镜，即可得到氢原子光谱，如图 2.1 所示。氢原子光谱是由一系列不连续的光谱线所组成，在可见光区可得到四条比较明显的特征谱线： H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ ，它们的波长分别为 656.2nm、486.1nm、434.0nm、410.2nm。

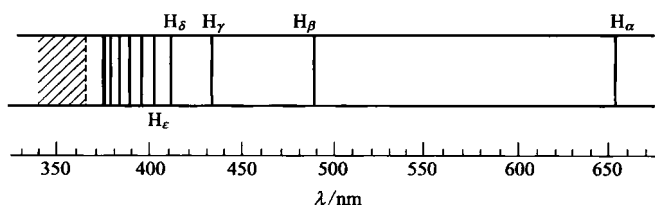


图 2.1 氢原子的特征线状光谱

实际上，任何原子被火花、电弧或其他方法激发时，都可发射线状光谱，并且每种原子都具有自己的特征线状光谱，这种光谱称为原子光谱 (atomic spectra)，元素的原子光谱都很复杂，氢原子光谱是最简单的。

19 世纪末，当人们企图从理论上解释氢原子光谱现象时，发现古典电磁理论与原子光谱的实验事实发生了尖锐的矛盾。因为根据经典电磁学理论，电子绕核旋转时必然会发射电磁波，这样，电子的能量越来越低，电子逐渐向核靠近，最后落到核上，原子毁灭；此外，绕核旋转的电子不断放出能量，因此发射出电磁波的频率应该是连续的，即产生的应是连续光谱。事实上原子既没有毁灭，产生的光谱也不是连续的，而是线状光谱。直到 1913 年，丹麦物理学家玻尔 (N. Bohr) 引用了德国物理学家普朗克的量子论，提出了玻尔原子结构理论，初步解释了原子线状光谱产生的原因和氢原子光谱的规律性。

2.1.2 原子的玻尔模型

在普朗克 (M. Planck) 量子理论的基础上, 受卢瑟福 (E. Rutherford) 带核原子模型的启发, 1913 年, 玻尔提出了基于能量量子化的第一个原子模型, 并成功地解释了氢原子结构和氢原子光谱, 其要点如下:

① 定态轨道的概念 原子中, 电子不是在任意轨道上绕核运动, 而是在一些符合一定条件 (从量子论导出的条件) 的轨道上运动, 即电子运动的角动量 P 必须是 $h/2\pi$ 的整数倍:

$$P = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.1)$$

式中, h 为普朗克常数; n 为正整数。

这些轨道的能量状态不随时间而改变, 因而称为定态轨道 (stable orbital)。电子在定态轨道上运动时, 既不吸收能量, 也不发射能量。

② 轨道能级的概念 电子在不同轨道上运动时具有不同的能量, 通常把这些具有不连续能量的状态称为能级 (energy level)。玻尔推算出氢原子的允许能量 E 只限于下式给出的数值:

$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2} \quad (2.2)$$

式中, n 称为量子数 (quantum number), 其值可取 1, 2, 3 等正整数。

在正常状态下, 电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上, 这时原子所处的状态称为基态。在高温火焰、电火花或电弧作用下, 基态原子中的电子因获得能量, 能跃迁到离核较远、能量较高的空轨道上运动, 这时原子所处的状态称为激发态。氢原子处于基态时, $n=1$; 激发态时, $n \geq 2$ 。

③ 激发态原子发光的原因 当电子从能量较高 (E_2) 的轨道跃迁到能量较低 (E_1) 的轨道时, 原子才会以光子形式释放能量。光子能量的大小取决于两个能级间的能量之差:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{或} \quad \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2.3)$$

玻尔理论成功地解释了氢原子和类氢离子 (如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等) 的光谱现象, 提出的原子轨道能级的概念仍沿用至今。但玻尔理论有着严重的局限性, 其缺点在于未能完全冲破经典物理的束缚, 在经典力学连续概念的基础上勉强引入了一些人为的量子化条件和假定。由于没有考虑电子运动的另外一个重要特性——波动性, 因此玻尔理论无法解释多电子原子光谱, 也不能说明氢原子光谱的精细结构和强磁场下某些谱线的分裂现象等。

2.2 原子的量子力学模型

电子等微观粒子的运动状态必须用量子力学理论来描述。量子力学是建立在微观世界的量子性和微粒运动规律的统计性这两个基本特征基础上的, 能正确地反映微观粒子的运动规律。

2.2.1 微观粒子的运动特征

(1) 量子性

如果某一物理量的变化是不连续的, 以某一最小单位作跳跃式变化, 这一物理量就是量

子化的，其最小单位被称为这一物理量的量子 (quantum)。例如，电量的最小单位是一个电子的电量。宏观物体所带的电量通常以库仑为单位，1 库仑的电量为 6.022×10^{23} 个电子的电量，因此当宏观物体的电量从 Q 增加到 $Q + dQ$ 时，尽管 $dQ \ll Q$ ，但 dQ 所包含的电子数是很大的，即从 Q 到 $Q + dQ$ 的变化可以认为是连续的。但在微观领域里，一个粒子如果是离子，离子所带的电荷只相当于一个或几个电子的电荷，即一个离子所带的电荷只能是电子电荷的整数倍。因此离子所带电荷的变化，如 $A^- \rightarrow A^{2-} \rightarrow A^{3-}$ ，就不能认为是连续变化，而是跳跃式地变化，呈量子化的。

对宏观物体，物理量往往是最小单位的极大倍数，因而量子化特征极不明显。而对微观粒子，量子化是其运动的一个基本特征。

(2) 波粒二象性 (wave-particle duality)

1924 年，法国物理学家德布罗依 (L. de Broglie) 在光的波粒二象性的启发下，大胆地提出了电子、原子等实物微粒都具有波粒二象性的假设。即实物微粒除具有粒子性外，还具有波的性质，这种波称为德布罗依波或物质波 (matter wave)。他预言高速运动电子的波长 λ 符合下式：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.4)$$

式中， m 是电子的质量； v 是电子运动的速率； h 是普朗克常数。

1927 年，戴维逊 (C. T. Davisson) 和革麦 (L. H. Germeer) 做了电子衍射实验，证实了电子具有波动性的假设。实验是将一束电子流通过衍射光栅 (薄晶片) 投射到有感光底片的屏幕上，得到一系列明暗相间的衍射环纹——电子衍射图，如图 2.2 所示，说明电子运动确有波动性。事实上不仅光子、电子等运动具有波动性，任何微观粒子的运动都具有波动性，即波粒二象性是微观粒子运动的基本特征。

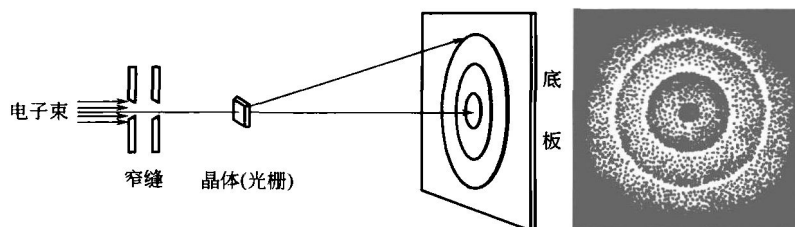


图 2.2 电子衍射实验图

(3) 微观粒子运动的统计性

由于具有波动性，微观粒子运动没有固定的轨迹，但具有按概率分布的统计性规律。微观粒子运动的统计性规律可用慢射电子衍射实验验证。

刚开始时电子的着落点毫无规律，如图 2.3(a) 所示，表明个别电子运动的轨道无法确定 (波动性)。但经过一段时间后，这些逐渐增多的斑点最后就会形成和一般电子衍射实验一样的衍射环纹，如图 2.3(b) 所示。衍射强度大的地方，电子出现的概率大，而衍射强度小的地方，电子出现的概率小。衍射强度大小表示波的强度大小，即电子出现概率的大小。所以，电子运动虽然没有确定的轨道，但是它在空间运动也是遵循一定规律的——具有按概率分布的统计性。

微观粒子在空间出现的概率可以由波的强度表现出来，因此微观粒子波 (物质波) 又称概率波 (probability waves)。

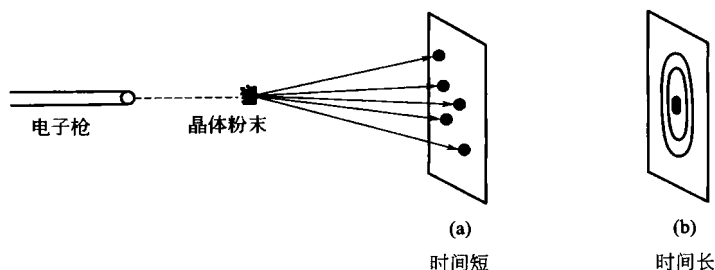


图 2.3 慢射电子衍射实验

2.2.2 波函数和原子轨道

(1) 波函数和原子轨道

电磁波可用波函数 (wave function) ψ (psai) 来描述。1926 年奥地利物理学家薛定谔 (E. Schrödinger) 根据微观粒子波粒二象性的概念, 首先提出了描述核外电子运动状态的数学表达式, 建立了著名的微观粒子运动方程——薛定谔方程。它是一个二阶偏微分方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2.5)$$

式中, E 是系统的总能量; V 是系统的势能; m 是微观粒子的质量; h 是普朗克常数; x, y, z 为微观粒子的空间坐标。

有了薛定谔方程, 原则上讲, 任何系统的电子运动状态都可以求解得到。将系统的势能表达式代入薛定谔方程中, 求解方程即可得到波函数 ψ 及对应的能量 E 。在量子力学中, 用波函数及其对应的能量来描述电子的运动状态。但是薛定谔方程很难求解, 即便是单电子系统, 解薛定谔方程也很复杂。至今人们也只能精确求解单电子系统的薛定谔方程, 稍微复杂系统的就只能近似处理了。由于薛定谔方程的求解涉及较深的数学知识, 在此仅要求了解量子力学处理原子结构问题的大致思路和求解方程得到的一些重要结论。

为求解方便, 需要将直角坐标变换为球坐标, $\psi(r, \theta, \varphi)$ 是球坐标 r, θ, φ 的函数。变换关系如图 2.4 所示。

变换后的波函数 ψ 仍含有三个变量, 再利用数学上的分离变量法将 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 表示成为 $R(r)$ 和 $Y(\theta, \varphi)$ 两部分。令:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$ 只与电子离核半径 r 有关, 称为波函数的径向部分 (radial part of wave function), 它表明 θ, φ 一定时, 波函数随 r 变化的关系。 $Y(\theta, \varphi)$ 只与角度 θ, φ 有关, 称为波函数的角度部分 (angular part of wave function), 它表明 r 一定时, 波函数随 θ, φ 变化的关系。

波函数 ψ 是量子力学中描述核外电子在空间运动状态的数学函数式, 即一定的波函数表示电子的一种运动状态, 量子力学常借用经典力学中描述物体运动的“轨道”概

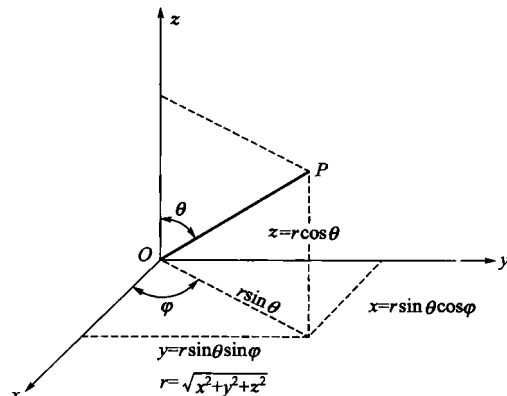


图 2.4 球坐标与直角坐标的关系