

北京市高等学校教育
教学改革试点项目

基础化学 I

(无机及分析化学)

主编 揭念芹

科学出版社

北京市高等学校教育教学改革试点项目

基础化学 I

(无机及分析化学)

主 编	揭念芹		
编 委	任丽萍	蔡亚岐	
	刘 霞	孙 英	
审 稿	江林根		

科学出版社

2000

DU85/29
内 容 简 介

本教材是编者根据当前形势的需要结合多年的教学实践而编写的. 主要内容包括: 原子结构和元素周期系; 化学键和分子结构; 溶液和胶体; 四大化学平衡及四种化学滴定分析法; 化学热力学基础; 吸光光度分析法和电势分析法等.

本教材适用于农业院校非化学专业学生使用, 也可作为林业院校相近专业的教材.

图书在版编目(CIP)数据

基础化学 I / 揭念芹主编, -北京: 科学出版社, 2000.9

北京市高等学校教育教学改革试点项目

ISBN 7-03-008376-8

I. 基… II. 揭… III. 无机及分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 06475 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

北京双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 9 月第 一 版 开本: 787×960 1/16

2000 年 9 月第一次印刷 印张: 35

印数: 1—4 000 字数: 640 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

《中国农业大学基础课系列教材》编辑委员会

主 任:江树人

副主任:谭向勇 李绍华

委 员:(以姓氏笔画为序)

司宗兴	乔惠理	李国辉	杨世杰
杨苏生	陈 薇	武维华	郑 行
金仲辉	阎隆飞	揭念芹	曾善玉
戴景瑞			

序

我国的高等教育正在进入一个迅速发展的时期,我们要在扩大办学规模,提高办学效益的同时,加快教育教学改革的步伐,培养高质量的人才。

近年来,我校坚持以研究促教改,通过采取立项研究的方式,调动了广大教师投身教学改革的积极性,将转变教师的教育思想观念与教学内容、教学方法改革紧密结合起来,取得了实效。这次推出的农科主要基础课系列教材,就是基础课教师长期钻研课程体系和教学内容的重要成果。他们从转变教育思想入手,站在面向21世纪科技、社会发展趋势的高度,对农科主要基础课的教学内容进行“精选”、“重组”和“拓宽”,将现代科学理论的观点和方法引入基础课,强调学生思维能力等综合素质的培养。

与我校过去编写的基础课教材相比,这套教材以“整体优化”和“内容更新”为出发点,强化了基础课在传授基础知识、培养基本能力和提高综合素质方面的作用,它的出版,将对提高农科主要基础课的教学质量做出贡献。

在科学出版社的大力支持下,我校组织编写了农科类大学生适用的《大学基础物理》、《大学数学》、《大学数学(续)》、《应用概率统计》、《基础化学I》、《基础化学II》、《基础化学实验I》、《生物化学》、《植物生物学》、《动物生物学》、《植物生理学》、《微生物生物学》、《动物生理学》、《普通遗传学》等14种教材。建设农科主要基础课系列教材的设想也得到了北京市教委的重视和支持,列入了北京市教育教学改革试点项目。

当前,以“统编教材”或“规划教材”为核心的教材建设机制面临转变,这套教材是我校加强自身教材建设的一次尝试,目的是以教材建设来推动学校基础课教学内容和课程体系的整体改革。

江树人

前 言

随着人类社会向信息和经济时代迈进,科学技术的综合化加速,教学改革势在必行.课程结构、教学体系及内容方法的改革,是改革人才培养模式的具体体现,是教学改革的核心.化学课程体系同样需要改革,旧课程体系的弊端在于经典内容较多;重复内容较多.为克服这些弊端,我们将无机化学和定量分析化学融合在一起,减少了重复,节省了学时.同时对经典内容有所删减,对某些前沿领域及边缘学科的内容进行了简单介绍,这样有利于开阔学生的眼界,启迪他们的思维,加深对本课程的理解.我们这种尝试有待实践检验,对于在使用中发现的问题要不断地修改,也希望广大读者批评指正.

本教材是为中国农业大学动物学院、食品学院和资源环境学院等专业的学生开设的第一门化学课程.我们是本着“精减经典、简介前沿、重基础理论、重实际应用”的原则编写的.本教材首先介绍了原子结构和分子结构,元素周期系,四大化学平衡,化学热力学基础及元素化学.作为四大化学平衡的延续,重点介绍了四种化学滴定分析法(酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法)的基础理论和应用实例.对分光光度法和电势分析法也作了简要介绍.

本教材可以满足非化学专业学生对化学知识的需求,为学习后续课程和从事科学研究工作打下坚实的基础.

参加本书编写工作的有刘霞(第一、二、八章),孙英(第三、四、六、七章),任丽萍(第五、九、十章),揭念芹(第十一、十二、十五章),蔡亚岐(第十三、十四、十六、十七、十八章).全书由揭念芹统稿.

北京大学江林根教授仔细审阅了全稿,并提出许多宝贵意见.同时,本教材的编写得到中国农业大学教务处领导和有关同志的支持,编者在此一并致以衷心的感谢.

编 者

2000年3月于北京

符 号 表

(一)英文符号

A	吸光度
a	活度
b	质量摩尔浓度
c	物质的量浓度;光速
$c^{\ominus}$	物质的标准浓度
E	光子的能量;键能
E_a	活化能
E_{ea}	电子亲合能
F	化学因子
f	能量因子;自由度;原子轨道亚层符号
ΔG	吉布斯自由能变
$\Delta_r G_m^{\ominus}$	反应的标准摩尔自由能变
$\Delta_f G_m^{\ominus}$	物质的标准摩尔生成吉布斯自由能变
ΔH	焓变
$\Delta_f H_m^{\ominus}$	物质的标准摩尔生成焓变
$\Delta_r H_m^{\ominus}$	反应的标准摩尔焓变
I	离子强度;电离能;光强度
K	比例常数
$K_a^{\ominus}$	弱酸的解离常数
$K_b^{\ominus}$	弱碱的解离常数
$K_f^{\ominus}$	配合物的稳定常数
$K_d^{\ominus}$	配合物的不稳定常数
k_b	溶剂沸点升高常数

k_f	溶剂凝固点下降常数
$K_{sp}^{\ominus}$	溶度积常数
$K_w^{\ominus}$	水的质子自递常数
K_t	滴定反应的平衡常数
l	角量子数
m	磁量子数;溶液的质量
m_B	溶质的质量
m_s	自旋量子数
n	主量子数;物质的量;测定次数
p	原子轨道亚层符号;置信度
$P_A^{\ominus}$	纯溶剂的蒸气压
$P^{\ominus}$	标准压力
Q	反应熵;热
Q_c	离子积
Q_p	定压热
Q_v	定容热
q	电量
R	理想气体常数;径向分布函数
r	半径
s	原子轨道亚层符号;标准偏差
ΔS	熵变
$\Delta_r S_m^{\ominus}$	反应的标准摩尔熵变
$S_m^{\ominus}$	物质的标准摩尔熵
T	热力学温度
Δt_b	溶液沸点上升度数
Δt_f	溶液凝固点下降度数
U	热力学能
V	体积;微粒势能
v	反应速率
W	功
W'	非体积功

w	质量分数
X	电负性
Y	角度分布函数
Z	核电荷数
Z^*	有效核电荷数
Z_i	离子的电荷数

(二) 希文符号

α	离解度
β	配合物的累积稳定常数
δ	分布系数
σ	屏蔽常数
γ	活度系数
ψ	波函数
ϵ	原电池电动势;摩尔吸收系数
φ	电极电势
λ	波长
π	渗透压
μ	偶极矩;磁矩;总体平均值

目 录

序

前言

第一章 原子结构和元素周期系	1
第一节 核外电子的运动特性.....	1
第二节 核外电子运动状态的描述.....	6
第三节 原子核外电子排布和元素周期律	16
第四节 原子结构与元素周期性	30
习题	38
第二章 化学键和分子结构	42
第一节 离子键理论	42
第二节 共价键理论	49
第三节 杂化轨道理论	56
第四节 价层电子对互斥理论	63
第五节 分子间力和氢键	70
第六节 晶体结构	82
习题	95
第三章 溶液和胶体	98
第一节 分散系及其分类	98
第二节 溶液	99
第三节 胶体溶液.....	109
习题.....	114
第四章 化学反应速率	116
第一节 化学反应速率.....	116
第二节 化学反应速率理论简介.....	117
第三节 影响化学反应速率的因素.....	120
习题.....	130
第五章 化学热力学基础及化学平衡	132
第一节 热力学第一定律.....	132

第二节 热化学·····	135
第三节 化学反应的自发性·····	140
第四节 化学平衡·····	147
习题·····	158
第六章 酸碱反应及酸碱平衡·····	162
第一节 质子酸碱理论·····	162
第二节 酸碱平衡·····	167
第三节 酸碱平衡的移动·····	176
第四节 缓冲溶液·····	179
第五节 非水溶剂的酸碱度·····	184
第六节 路易斯酸碱·····	186
第七节 软硬酸碱·····	187
习题·····	188
第七章 沉淀反应及沉淀溶解平衡·····	190
第一节 溶度积原理·····	190
第二节 沉淀的生成·····	193
第三节 分步沉淀·····	197
第四节 沉淀的转化·····	199
第五节 沉淀的溶解·····	200
习题·····	204
第八章 配位化合物·····	205
第一节 配合物的基本概念·····	205
第二节 配合物的化学键理论·····	215
第三节 配位平衡·····	228
第四节 螯合物·····	237
第五节 配合物的应用·····	240
习题·····	243
第九章 氧化还原反应·····	246
第一节 基本概念·····	246
第二节 氧化还原反应方程式的配平·····	249
第三节 原电池和电极电势·····	252
第四节 电动势与吉布斯自由能变·····	261
第五节 影响电极电势的因素·····	265
第六节 电势图解及应用·····	275

第七节 化学电源和金属腐蚀与防护·····	282
习题·····	287
第十章 元素化学 ·····	292
第一节 元素概述·····	292
第二节 s 区元素 ·····	295
第三节 p 区元素 ·····	299
第四节 ds 区元素 ·····	322
第五节 d 区元素 ·····	325
习题·····	334
第十一章 定量分析化学概论 ·····	337
第一节 概述·····	337
第二节 滴定分析法·····	339
第三节 定量分析误差·····	346
第四节 有限数据的统计处理·····	354
第五节 提高分析结果准确度的方法·····	358
第六节 有效数字·····	360
习题·····	362
第十二章 酸碱滴定法 ·····	365
第一节 酸度对弱酸(碱)型体分布的影响·····	365
第二节 酸碱指示剂·····	369
第三节 酸碱滴定曲线·····	373
第四节 酸碱滴定法的应用·····	384
习题·····	391
第十三章 配位滴定法 ·····	394
第一节 配位滴定法概述·····	394
第二节 EDTA 及其与金属离子形成的配位化合物·····	396
第三节 副反应系数和条件稳定常数·····	398
第四节 配位滴定的基本原理·····	402
第五节 金属指示剂·····	407
第六节 提高配位滴定选择性的途径·····	411
第七节 配位滴定的方式及应用·····	413
习题·····	416
第十四章 氧化还原滴定法 ·····	419
第一节 条件电极电势和氧化还原反应的程度·····	419

第二节 氧化还原反应的速度·····	426
第三节 氧化还原滴定基本原理·····	428
第四节 常用的氧化还原滴定法·····	433
习题·····	441
第十五章 沉淀滴定法 ·····	445
第一节 沉淀滴定法的滴定曲线·····	445
第二节 莫尔法·····	446
第三节 佛尔哈德法·····	447
第四节 法杨司法·····	450
习题·····	451
第十六章 重量分析法 ·····	453
第一节 概述·····	453
第二节 影响沉淀溶解度的因素·····	455
第三节 沉淀的形成过程和纯度·····	457
第四节 沉淀条件的选择·····	460
第五节 重量分析法中的计算·····	462
习题·····	464
第十七章 吸光光度法 ·····	466
第一节 吸光光度法原理·····	466
第二节 吸光光度分析方法和仪器·····	471
第三节 显色反应及显色反应条件的选择·····	475
第四节 光度分析中的测量误差和测量条件的选择·····	478
第五节 吸光光度法的应用·····	481
习题·····	487
第十八章 电势分析法 ·····	489
第一节 电势分析法概述·····	489
第二节 电势分析法基本原理·····	489
第三节 直接电势法·····	493
第四节 电势滴定法·····	504
习题·····	507
主要参考文献 ·····	510
附录 ·····	511
附录一 一些重要的物理常数·····	511
附录二 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ ·····	511

附录三	弱酸、弱碱在水中的离解常数 $K^{\ominus}$	516
附录四	常用缓冲溶液的 pH 范围	519
附录五	难溶电解质的溶度积	520
附录六	元素的原子半径	521
附录七	元素的第一电离能	522
附录八	一些元素的电子亲合能	523
附录九	元素的电负性	524
附录十	一些化学键的键能	525
附录十一	鲍林离子半径	525
附录十二	配离子的稳定常数	526
附录十三	软硬酸碱分类	526
附录十四	标准电极电势	527
附录十五	金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	531
附录十六	一些配位滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	532
附录十七	金属羟基配合物的稳定常数	533
附录十八	一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	533
附录十九	条件电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 值	534
附录二十	一些化合物的摩尔质量	535
附录二十一	元素周期表	538

第一章 原子结构和元素周期系

随着科学技术的突飞猛进,当今的世界正发生着日新月异的巨大变化.从利用原子核能的释放建立原子核电站,到利用计算机网络建立信息高速公路,以及 20 世纪 70 年代“基因克隆”技术的兴起等等,这些巨变都源于微观粒子原子的发现.众所周知,世界是物质的,物质的性质是由组成该物质的分子的性质所决定的.分子是由原子组成的,因此要认识物质世界,研究物质的性质,首先必须了解原子的内部结构.原子是由原子核和电子组成的,在化学反应中,原子核并不发生变化,只是核外电子的运动状态发生变化.可见,电子在原子核外如何运动和该原子的化学性质是紧密相关的.了解原子核外电子的分布和运动规律是深入认识物质性质及其变化规律必不可少的理论知识.

本章首先介绍原子核外电子的运动特性,核外电子的分布规律,然后用量子力学进一步描述核外电子的运动状态,最后揭示原子结构与元素周期律和元素性质的关系.

第一节 核外电子的运动特性

一、核外电子的量子化特征——氢原子光谱(hydrogen atomic spectrum)

任何原子受高温火焰、电弧等激发时都会发出特定波长的明线光谱称为发射光谱(emission spectra).这种由原子态激发产生的光谱为原子光谱,它由许多分立的谱线组成,又称线状光谱(line spectra).每一元素原子都有其特征的线状光谱,可作为现代光谱分析的基础.根据谱线的位置(波长)做定性分析(确定样品中含有哪些元素),根据谱线的相对强度做定量分析(确定样品中各组成元素的相对含量).

原子光谱中以氢原子光谱最简单.当高纯的低压氢气在高压下放电时,氢分子离解为氢原子并激发而发光,光通过狭缝再由三棱镜分光后得到不连续的线状谱线,即氢原子光谱(见图 1-1).氢原子光谱在可见光区有四条比较明显的谱线,标记为 $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$, 它们的波长依次为: 656.3nm, 486.1nm, 434.0nm, 410.2nm.

如何解释氢原子线状光谱的实验事实呢? 根据卢瑟福(E. Rutherford)有核原子模型,按照经典电磁学理论,电子绕核作圆周运动时,要连续发射电磁波,因此得到的原子光谱应是连续的,随着电磁波的发射,电子的能量将逐渐减小,电子运动

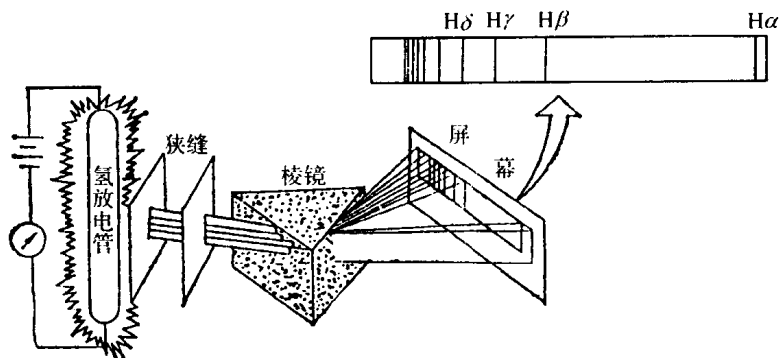


图 1-1 氢原子光谱实验示意图

的轨道半径也将逐渐变小,最后电子坠落到原子核上,导致原子的毁灭.这些显然和事实不符,实际上原子既没有毁灭,原子光谱也不是连续的而是线状的.1913年,丹麦物理学家玻尔(N. Bohr)根据氢原子光谱实验事实,在卢瑟福有核原子模型的基础上结合普朗克(M. Planck)的量子论和爱因斯坦(A. Einstein)的光子学说,提出了氢原子的结构理论,才从理论上解释了氢原子光谱.

玻尔提出了关于原子结构的两个基本假设如下:

(1)原子中的电子不能沿着任意轨道绕核旋转,只能在有确定半径和能量的特定轨道上旋转,电子在这些轨道上旋转时并不辐射能量,是处于一种稳定状态,而且每一个稳定轨道的角动量(L)是量子化的,它等于 $h/2\pi$ 的整数倍,即

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-1)$$

式中, m 和 v 分别为电子的质量和速度, r 为轨道半径, h 为普朗克常量 $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$, n 为量子数(quantum number),其值可取 1, 2, 3...等正整数.玻尔将轨道角动量子化条件与物体运动的经典力学公式相结合,推导氢原子中电子的轨道半径和能量.

$$r_n = 53 \frac{n^2}{Z} (\text{pm}) \quad (1-2)$$

$$E_n = - \frac{13.6Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (1-3)$$

电子在轨道上旋转时所具有的能量也是量子化的.当 $n=1$ 时,轨道离核最近,能量最低,此时的状态称氢原子的基态(ground state),根据式(1-2), (1-3)得 $r_1 = 53 \text{pm}$ (玻尔半径), $E_1 = -13.6 \text{eV}$ (基态能量).当 $n=2, 3, 4 \dots$, 轨道依次离核渐远,能量升高,这些状态称氢原子的激发态(excited state).

(2)电子在不同轨道之间跃迁时,就要吸收或放出能量.吸收或放出能量的多

少决定于跃迁前后的两个轨道能量之差,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-4)$$

应用上述玻尔假设可以解释氢原子光谱. 如果电子从 $n = 3, 4, 5, 6$ 等轨道上跃迁到 $n = 2$ 的轨道上, 按式(1-4)计算出来的波长分别等于 $656.3\text{nm}, 486.1\text{nm}, 434.0\text{nm}, 410.2\text{nm}$, 即为氢原子光谱中可见光部分的 $H\alpha, H\beta, H\gamma, H\delta$ 的波长, 计算值和实验值惊人地符合. 在可见光区得到的氢原子光谱系, 称巴尔麦系 (Balmer 系); 若电子从 $n = 4, 5, 6, 7$ 等轨道上跃迁到 $n = 3$ 的轨道上, 就得到红外区的帕邢系 (Paschen 系); 当电子从 $n = 5, 6, 7$ 等轨道跃迁到 $n = 4$ 的轨道上, 得到远红外区的布莱克特系 (Brackett 系); 当电子从 $n = 6, 7$ 等轨道上跃迁到 $n = 5$ 的轨道上, 得到远红外区的芬得系 (Pfund 系); 当电子从 $n = 2, 3, 4$ 等轨道上跃迁到 $n = 1$ 的轨道上, 得到紫外光区的赖曼系 (Lyman 系), 氢原子光谱就是由上述五组线系组成的 (见图 1-2).

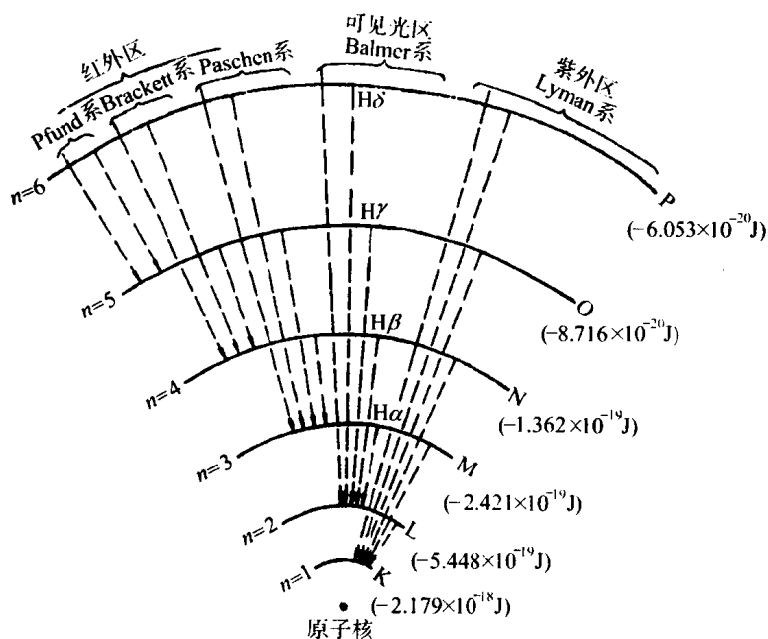


图 1-2 氢原子光谱的产生与氢原子能级

玻尔理论圆满地解释氢原子及一些单电子离子(或称类氢离子, 如 $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}, \text{B}^{4+}, \text{C}^{5+}, \text{N}^{6+}, \text{O}^{7+}$ 等)的光谱. 其成功之处在于冲破经典物理中能量是连续变化的束缚, 用量子化概念解释了经典物理学无法解释的氢光谱的不连续性, 指出原子结构量子化的特性. 但玻尔理论在解释氢光谱的精细部分以及多电子原子光