



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材

基础化学

(无机及分析化学)

(第三版)

刘霞 主编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材

基础化学

(无机及分析化学)

(第三版)

刘 霞 主编

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书在第二版的基础上对内容进行了修订,调整了部分章节,知识更加系统、先进和科学。全书内容包括原子结构,分子结构,气体、溶液和胶体,化学反应速率,化学热力学基础,四大化学平衡及四大滴定分析法,重量分析法,吸光光度法和电位分析法等。

本书可供高等农林院校非化学专业本科生使用,也可供理科和师范类相关专业本科生使用。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学. 无机及分析化学/刘霞主编. —3 版. —北京:科学出版社, 2018. 9
普通高等教育“十一五”国家级规划教材 普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-03-058630-8

I. ①基… II. ①刘… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 199384 号

责任编辑:赵晓霞 宁 倩 / 责任校对:张小霞
责任印制:吴兆东 / 封面设计:迷底书装

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 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: 787×1092 1/16
2007 年 7 月第 二 版 印张: 21 1/2 插页:1
2018 年 9 月第 三 版 字数: 515 000
2018 年 9 月第十七次印刷

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《基础化学(无机及分析化学)》

编写委员会

主 编 刘 霞

编 者(按姓名汉语拼音排序)

揭念芹 林 毅 刘 霞

彭庆蓉 王红梅 张 莉

郑卫战 朱志伟

第三版前言

本书第二版自 2007 年出版使用迄今已有十余年,被多所高校使用,受到广大师生和读者的一致好评。根据新的培养方案和教学需要,编者对第二版再次进行修订。

本次修订在保持前两版重基础理论及应用的基础上,调整了部分章节结构,对部分内容作了删减。紧密跟踪化学学科的发展,及时对知识进行了更新,并增加了前沿知识。特别重视基本概念和基础理论的阐述,做到言简意赅,深入浅出,力求修订成集先进性、系统性和科学性于一体的教材,以适应高校培养创新人才的教学需要。

本书由中国农业大学刘霞担任主编。参加本次修订的有中国农业大学刘霞(第一、二、三、四、六、七、八、九、十四、十六、十七章),中国农业大学王红梅(第三、五章),中国农业大学彭庆蓉(第四章),中国农业大学揭念芹(第十章),中国农业大学张莉(第十二、十三章),武汉大学林毅(第十一章),北京大学朱志伟(第十五章),四川大学郑卫战(第十七章)。全书由刘霞统稿。

本次修订参考和引用了参考文献中的有关内容,在此对文献作者表示衷心的感谢。本次修订得到了科学出版社的大力支持,在此表示谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏,恳请广大读者批评指正。

编 者

2018 年 3 月于北京

第二版前言

本书第一版自 2000 年发行以来,受到校内外师生的广泛支持和欢迎,2006 年,《基础化学(无机及分析化学)》(第二版)被列入“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”。根据几年来的教学体会及当前形势的需要,我们对第一版教材进行了修订。

本书除保持第一版深入浅出、简介前沿的特色外,根据当前形势,对经典内容进行了精简,增加了仪器分析的内容,第二版扩充为十九章。在第一版的第十八章中增加了荧光分析法、原子吸收光谱法和原子发射光谱法等内容的介绍。新增加的第十九章主要介绍色谱分析法,即气相和液相色谱法的原理及分析应用等。我们在修订中对第一版的例题和习题进行了调整。另外,第二版涉及的物理量单位符号均采用现行国际单位制。

参加本书编写的有刘霞(第一、二、八章),孙英(第三、四、六、七章),任丽萍(第五章),张春荣(第九章),王红梅(第十章),揭念芹(第十一、十二章),袁德凯(第十三、十四章),张曰秋(第十五章),张莉(第十六、十七章),周文峰(第十八、十九章)。全书由揭念芹和刘霞统稿。

北京大学江林根教授对本书书稿进行了精心审阅,并提出了宝贵意见。科学出版社为本书的顺利出版给予了大力支持并付出了辛勤的劳动,在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,这次修订仍会有不尽如人意之处,恳请读者批评指正。

编 者

2007 年 6 月 18 日

第一版前言

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

目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

第一章 原子结构与元素周期系	1
第一节 核外电子的运动特性	1
一、核外电子的量子化特性——氢原子光谱	1
二、核外电子运动的波粒二象性	2
第二节 核外电子运动状态的描述	4
一、波函数	4
二、描述核外电子运动状态的量子数	5
三、波函数和电子云图形	7
第三节 原子核外电子排布和元素周期律	11
一、原子的能级	12
二、原子核外电子的排布	14
三、原子的电子结构和元素周期系	16
第四节 原子结构与元素周期性	22
一、有效核电荷 Z^*	22
二、原子半径 r	22
三、电离能 I	24
四、电子亲和能	26
五、电负性	27
习题	28
第二章 化学键和分子结构	30
第一节 离子键理论	30
一、离子键的形成	30
二、离子键的特点	30
三、离子键的强度	32
四、离子特征	32
第二节 共价键理论	34
一、共价键的本质	34
二、共价键的特征	35
三、共价键的类型	36
四、键参数	38
第三节 杂化轨道理论	40
一、杂化轨道概念及其理论要点	40

二、sp 等性杂化与分子几何构型	41
三、sp 不等性杂化与分子几何构型	43
第四节 分子间力和氢键	45
一、分子间力	45
二、氢键	50
第五节 晶体结构	54
一、晶体的基本概念	54
二、离子晶体	56
三、原子晶体	57
四、分子晶体	58
五、金属晶体	58
六、混合型晶体	61
习题	63
第三章 气体、溶液和胶体	65
第一节 气体	65
一、理想气体状态方程	65
二、道尔顿理想气体分压定律	65
三、实际气体	66
第二节 液体和溶液	66
一、液体的蒸发和沸腾	66
二、溶液的基本概念和溶液浓度的表示方法	67
第三节 稀溶液的依数性	68
一、溶液的蒸气压下降	68
二、溶液的沸点升高	69
三、溶液的凝固点下降	70
四、渗透压	70
第四节 电解质溶液	72
第五节 胶体	72
一、胶体的性质	73
二、胶体的结构	73
三、胶体的稳定性和聚沉	74
习题	75
第四章 化学反应速率	77
第一节 基本概念	77
一、反应速率	77
二、基元反应、非基元反应	78
第二节 化学反应速率理论简介	78
第三节 影响化学反应速率的因素	80
一、浓度对化学反应速率的影响	80
二、压力对化学反应速率的影响	82

三、温度对化学反应速率的影响	82
四、催化剂对化学反应速率的影响	83
习题	83
第五章 化学热力学基础及化学平衡	85
第一节 热力学及热力学第一定律	85
一、热力学中的常用术语	85
二、热力学第一定律	87
第二节 热化学	87
一、化学反应热	87
二、反应热的计算	88
第三节 化学反应的自发性	91
一、自发过程	91
二、熵的初步概念	91
三、吉布斯自由能	92
四、标准摩尔吉布斯自由能变的计算	93
五、吉布斯-亥姆霍兹公式的应用	95
第四节 化学平衡	96
一、化学平衡状态	96
二、标准平衡常数 $K^{\ominus}(T)$	96
三、范特霍夫等温方程式	98
四、非标准状态下化学反应方向的判断	99
五、多重平衡	100
六、化学平衡的移动	101
习题	104
第六章 酸碱反应及酸碱平衡	107
第一节 酸碱概念的发展过程	107
第二节 酸碱质子理论	107
一、酸碱概念	107
二、酸碱反应	108
三、酸碱的强弱	109
第三节 水的自偶解离平衡	110
一、溶剂自偶解离平衡	110
二、溶液的 pH	110
第四节 弱酸、弱碱的解离	110
一、一元弱酸、弱碱的解离	110
二、多元弱酸、弱碱的解离	112
三、两性物质的酸碱性	113
四、离子酸、离子碱的混合液	113
五、高价金属离子的水解	114
第五节 酸碱平衡的移动	114

一、同离子效应和盐效应	114
二、同离子效应的应用	115
第六节 缓冲溶液	116
一、缓冲溶液概念	116
二、缓冲原理	116
三、缓冲溶液 pH 计算	116
四、缓冲容量	117
五、缓冲溶液的选择和配制	117
习题	118
第七章 沉淀溶解平衡	120
第一节 溶度积原理	120
一、溶度积	120
二、溶度积和溶解度的换算	120
第二节 沉淀的生成	121
一、溶度积规则	121
二、影响沉淀生成的因素	122
第三节 沉淀的溶解	123
一、酸溶法	123
二、通过氧化还原使沉淀溶解	124
三、生成配合物使沉淀溶解	124
第四节 分步沉淀	125
一、分步沉淀概述	125
二、分步沉淀的应用	126
第五节 沉淀的转化	126
一、沉淀转化概述	126
二、沉淀转化的应用	127
习题	128
第八章 配位化合物	129
第一节 配合物的基本概念	129
一、配合物的定义	129
二、配合物的组成	129
三、配合物的命名和化学式的书写	132
四、配合物的分类	133
第二节 配合物的价键理论	137
一、价键理论的要点	137
二、配合物的空间构型	137
三、外轨型配合物和内轨型配合物	140
第三节 配位平衡	142
一、配位平衡及配位化合物的稳定常数	142
二、配位平衡的移动	144

第四节 螯合物	148
一、螯合物概述	148
二、螯合物的稳定性	150
第五节 配合物的应用	151
一、配合物在分析化学中的应用	151
二、配合物在生物化学中的应用	152
三、配合物在其他方面的应用	152
习题	153
第九章 氧化还原反应	155
第一节 基本概念	155
一、氧化数	155
二、氧化与还原	155
三、氧化还原反应类型	156
四、氧化还原电对	156
第二节 氧化还原反应方程式的配平	157
第三节 原电池和电极电势	158
一、原电池及表示方法	158
二、电极电势	159
第四节 原电池电动势和反应自由能变	160
第五节 电极电势的影响因素及应用	161
一、能斯特公式	161
二、影响电极电势的因素	162
三、电极电势的应用	163
第六节 元素标准电极电势图及应用	166
一、元素标准电极电势图	166
二、元素标准电极电势图的应用	166
习题	167
第十章 定量分析化学概论	169
第一节 概述	169
一、分析化学的任务	169
二、分析方法	169
三、定量分析过程	170
第二节 滴定分析法	171
一、滴定分析法对化学反应的要求	171
二、滴定分析法的滴定方式	171
三、基准物质和标准溶液	172
四、滴定分析的计算	173
五、滴定分析法中的测量误差	175
第三节 定量分析误差	176
一、准确度及其表征——误差	176

二、精密度及其表征——偏差	178
三、准确度和精密度	180
四、异常值的取舍	181
第四节 有限数据的统计处理	182
一、基本概念	182
二、 t 分布曲线	182
三、置信区间	184
四、显著性检验	184
第五节 提高分析结果准确度的方法	186
一、选择合适的分析方法	186
二、减少随机误差	186
三、消除系统误差	186
第六节 有效数字及运算规则	187
一、有效数字	187
二、数据运算规则	188
习题	189
第十一章 酸碱滴定法	191
第一节 酸碱组分的平衡浓度与分布分数	191
一、一元酸溶液	191
二、多元酸溶液	192
第二节 酸碱指示剂	194
一、常见酸碱指示剂的变色原理	194
二、酸碱指示剂的变色点及变色范围	195
三、影响指示剂变色范围的主要因素	196
四、混合指示剂	197
第三节 酸碱滴定曲线与指示剂的选择	197
一、强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	197
二、强碱滴定一元弱酸或强酸滴定一元弱碱	200
三、多元酸碱的滴定	205
第四节 酸碱滴定法的应用	206
一、常用酸碱标准溶液的配制与标定	207
二、酸碱滴定中 CO_2 的影响	207
三、酸碱滴定法应用实例	208
习题	210
第十二章 配位滴定法	212
第一节 概述	212
第二节 EDTA 的分析特性	213
一、EDTA 的性质	213
二、EDTA 与金属离子形成配合物的特点	214
第三节 副反应系数和条件稳定常数	215

一、配位反应的副反应及副反应系数	215
二、EDTA 的酸效应系数	217
三、条件稳定常数	218
第四节 配位滴定法基本原理	219
一、配位滴定曲线	219
二、单一金属离子配位滴定的条件	222
三、单一离子滴定的适宜酸度范围	223
第五节 金属指示剂	224
一、金属指示剂的性质和作用原理	224
二、金属指示剂必须具备的条件	225
三、指示剂的封闭、僵化及变质现象	225
四、金属指示剂的变色点和选择	225
五、常用金属指示剂	226
第六节 混合离子的滴定	227
第七节 配位滴定法的应用	229
一、配位滴定方式	229
二、EDTA 标准溶液的配制和标定	231
习题	231
第十三章 氧化还原滴定法	233
第一节 氧化还原滴定基本知识	233
一、氧化还原反应进行的程度及条件平衡常数 $K^{\ominus'}$	233
二、条件电极电势	234
三、影响条件电极电势的因素	235
四、氧化还原反应的速率	237
第二节 氧化还原滴定基本原理	238
一、氧化还原滴定曲线	238
二、氧化还原滴定中的指示剂	241
第三节 重要的氧化还原滴定法及应用	242
一、高锰酸钾法	242
二、重铬酸钾法	244
三、碘量法	246
习题	249
第十四章 沉淀滴定法	251
第一节 沉淀滴定法的滴定曲线	251
一、化学计量点前	251
二、化学计量点时	251
三、化学计量点后	251
第二节 莫尔法	252
一、滴定原理	253
二、滴定条件	253

第三节 福尔哈德法	253
一、直接滴定法	254
二、返滴定法	254
第四节 法扬斯法	255
一、滴定原理	255
二、使用吸附指示剂的注意事项	256
习题	256
第十五章 重量分析法	258
第一节 重量法的分类	258
第二节 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求	258
第三节 影响沉淀溶解度的因素	259
一、盐效应	259
二、同离子效应	259
三、酸效应	260
四、配位效应	260
第四节 沉淀的形成和纯度	260
一、沉淀的类型和形成过程	260
二、影响沉淀纯度的因素	262
三、提高沉淀纯度的方法	263
第五节 沉淀条件的选择	264
一、晶形沉淀的沉淀条件	264
二、无定形沉淀的沉淀条件	265
第六节 称量形式的获得	265
习题	267
第十六章 吸光光度法	269
第一节 吸光光度法的基本原理	269
一、光的基本性质	269
二、物质对光的选择性吸收	270
三、吸收曲线	271
第二节 光吸收定律	271
一、透光率和吸光度	271
二、光吸收定律	272
第三节 光度分析的方法和仪器	272
一、目视比色法	272
二、光电比色法	273
三、分光光度法	273
第四节 显色反应和显色条件的选择	275
一、对显色反应要求	275
二、显色条件的选择	275
第五节 吸光度测量误差和测定条件的选择	276

一、吸光度测量误差	276
二、测定条件的选择	277
第六节 吸光光度法的应用	278
一、单一组分的测定	278
二、多组分的测定	279
习题	280
第十七章 电位分析法	282
第一节 电位分析法基本原理	282
一、指示电极	282
二、参比电极	283
三、电池电动势的测量	284
第二节 直接电位法	285
一、离子选择性电极	285
二、膜电位	286
三、离子选择性电极电势的测量	287
四、离子选择性电极类型	287
五、离子选择性电极的选择性	290
六、直接电位测量方法	291
第三节 电位滴定法	294
一、 ϵ -V 曲线法	296
二、 $\Delta\epsilon/\Delta V$ -V 曲线法	296
三、 $\Delta^2\epsilon/\Delta V^2$ -V 曲线法	296
习题	297
参考文献	298
附录	299
附录一 一些重要的物理常数	299
附录二 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	299
附录三 弱酸、弱碱在水中的解离常数 $K^\ominus$ (25°C, $I=0$)	304
附录四 常用缓冲溶液的 pH 范围	307
附录五 难溶电解质的溶度积常数 (18~25°C)	308
附录六 元素的原子半径 (单位: pm)	309
附录七 元素的第一电离能 (单位: kJ · mol ⁻¹)	310
附录八 一些元素的电子亲和能 (单位: kJ · mol ⁻¹)	311
附录九 元素的电负性	312
附录十 一些化学键的键能 (单位: kJ · mol ⁻¹ , 298.15K)	313
附录十一 鲍林离子半径 (单位: pm)	313
附录十二 配离子的稳定常数	314
附录十三 标准电极电势 (298.15K)	315
附录十四 条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 值	319
附录十五 一些化合物的摩尔质量	320

第一章 原子结构与元素周期系

物质是由分子组成的,物质的性质是由组成该物质的分子性质决定的。分子是由原子组成的,因此要了解物质的性质,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。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,然后用量子力学进一步描述核外电子的运动状态,阐述核外电子的分布规律,最后揭示原子结构与元素周期律及元素性质的关系。

第一节 核外电子的运动特性

一、核外电子的量子化特性——氢原子光谱

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。这种由原子激发产生的光谱为原子光谱,又称线状光谱。每种元素原子都有其特定的线状光谱,可作为现代光谱分析的基础。根据谱线的波长进行定性分析,以确定样品中的组成元素;根据谱线的相对强度进行定量分析,以确定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,氢分子解离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_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 、 H_{δ} ,它们的波长依次为 656.3nm、486.1nm、434.0nm、410.2nm。

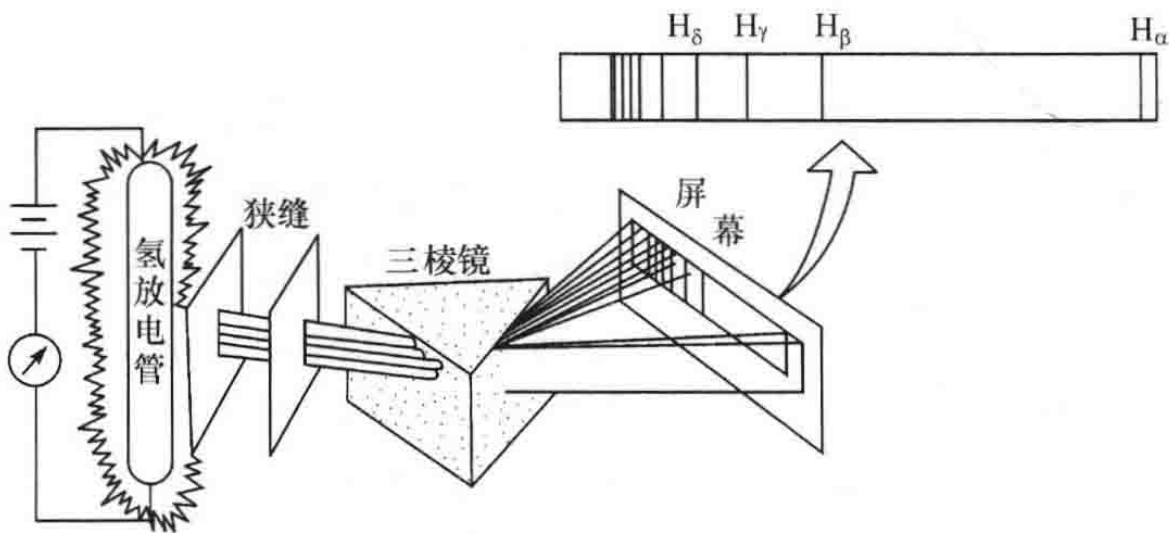


图 1.1 氢原子光谱实验示意图

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,电子绕核做圆周运动时,要连续发射电磁波,因此得到的原子光谱应该是连续的,随着电磁波的发射,电子的能量将逐渐减小,电子运动的轨道半径也逐渐变小,最后电子坠落到原子核上,从而导致原子的毁灭。这些显然和事实不符,实际上原子既没有毁灭,原