



高等院校本科化学系列教材

Chemistry

无机及分析化学

(第三版)

武汉大学《无机及分析化学》编写组 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社



高等院校本科化学系列教材

Chemistry

无机及分析化学

(第三版)

武汉大学《无机及分析化学》编写组 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/武汉大学《无机及分析化学》编写组编著.
—3版.—武汉:武汉大学出版社,2008.2
高等院校本科化学系列教材
ISBN 978-7-307-06043-2

I. 无… II. 武… III. ①无机化学—高等学校—教材 ②分析化学—高等学校—教材 IV. O61 O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 195360 号

责任编辑:谢文涛

责任校对:王 建

版式设计:詹锦玲

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:wdp4@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:武汉凯威印务有限公司

开本:720×1000 1/16 印张:43.125 字数:867千字 插页:1

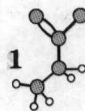
版次:1994年12月第1版 2003年8月第2版

2008年2月第3版 2008年2月第3版第1次印刷

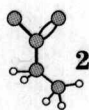
ISBN 978-7-307-06043-2/O·376 定价:48.00元

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

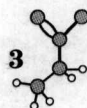
我们感谢广大师生曾提出的有益建议和修改意见,感谢武汉大学化学与分子科学学院和无机及分析化学教学组各位老师多年来的关心和支持,感谢武汉大学出版社编辑谢文涛同志仔细审阅和修改加工书稿。在本书的修改过程中,参考了国内外近期出版的有关教材或教学参考书,对这些作者深表谢意。



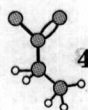
741			
421			
721			
721			
101			
201			
471			
181			
第一编 无机化学			
第1章 原子结构与元素周期律			3
1.1 核外电子的运动状态			3
1.2 原子核外电子的排布和元素周期系			21
1.3 元素某些性质与原子结构的关系			36
第2章 化学键与分子结构			47
2.1 离子键			47
2.2 经典 Lewis 学说			50
2.3 共价键的价键理论			53
2.4 杂化轨道理论			57
2.5 价层电子对互斥理论			64
2.6 分子轨道理论			67
2.7 共价键的极性和分子的极性			74
2.8 金属键理论			76
2.9 分子间力和氢键			78
2.10 离子的极化			84
2.11 晶体的结构			86
第3章 酸碱反应			91
3.1 酸碱理论概述			91
3.2 电解质溶液的离解平衡			96
3.3 酸碱平衡中有关浓度的计算			108
3.4 缓冲溶液			127
第4章 沉淀反应			140
4.1 微溶化合物的溶解度和溶度积			140



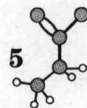
4.2	沉淀的生成和溶解	147
4.3	沉淀反应的某些作用	154
第5章	配位反应	157
5.1	配位化合物的基本概念	157
5.2	配合物的价键理论	161
5.3	晶体场理论	165
5.4	螯合物	174
5.5	配合物的离解平衡	181
5.6	配合物的重要性	191
第6章	氧化还原反应	195
6.1	氧化还原反应的基本概念	195
6.2	氧化还原反应方程式的配平	198
6.3	原电池和电极电位	202
6.4	氧化还原反应的方向和程度	209
6.5	氧化还原反应的速度	216
6.6	元素电位图及其用途	218
6.7	化学电源 (Battery)	221
第7章	主族元素	227
7.1	碱金属和碱土金属的化合物	227
7.2	卤素的化合物	231
7.3	氧族元素的化合物	233
7.4	氮族元素的化合物	239
7.5	碳族和硼族元素的化合物	244
第8章	副族元素	253
8.1	铜族和锌族元素的化合物	256
8.2	铬、钼的重要化合物	261
8.3	锰的重要化合物	264
8.4	铁、钴的重要化合物	267
8.5	镧系元素及其重要化合物	269
8.6	无机物的制备	271
8.7	新型无机材料	285



8.8	生物体内的元素化学	302
8.9	能源利用	325
第二编 化学分析		
第9章	定量分析化学概论	349
9.1	分析化学的任务和作用	349
9.2	分析方法的分类	349
9.3	定量分析过程和分析结果的表示	351
9.4	定量分析误差	353
9.5	有效数字及计算规则	358
9.6	分析数据的统计处理	360
9.7	滴定分析法概述	367
第10章	滴定分析法	376
10.1	酸碱滴定法	376
10.2	络合滴定法	397
10.3	氧化还原滴定法	410
10.4	沉淀滴定法	426
第11章	重量分析法	434
11.1	概述	434
11.2	影响沉淀溶解度的因素	435
11.3	沉淀的形成	437
11.4	影响沉淀纯度的因素	438
11.5	沉淀条件的选择	441
11.6	沉淀的灼烧	446
11.7	重量分析结果的计算	447
第12章	吸光光度法	451
12.1	光的基本性质和光吸收基本定律	451
12.2	分光光度法及仪器	455
12.3	显色反应及其影响因素	458
12.4	测量条件的选择和吸光光度分析误差控制	463
12.5	分光光度分析法的应用	468

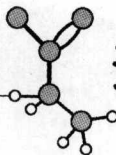


第 13 章 分析化学中常用的化学分离富集方法	476
13.1 概述	476
13.2 沉淀与过滤分离	476
13.3 液-液萃取分离法	481
13.4 离子交换分离法	487
13.5 经典色谱分离法	493
第三编 仪器分析	
第 14 章 原子发射光谱法	501
14.1 基本原理	501
14.2 仪器	502
14.3 分析方法	509
14.4 分析性能及应用	513
第 15 章 原子吸收与原子荧光光谱分析法	514
15.1 原子吸收光谱法(AAS)	514
15.2 原子荧光光谱法(AFS)	525
第 16 章 红外吸收光谱法	529
16.1 概论	529
16.2 基本原理	530
16.3 红外光谱仪	539
16.4 红外光谱法中的样品制备	541
16.5 红外光谱法的应用	542
第 17 章 核磁共振波谱	546
17.1 核自旋和共振	546
17.2 仪器和样品处理	549
17.3 化学位移	552
17.4 ^1H 核磁共振谱: 自旋耦合和裂分	560
17.5 ^{13}C 核磁共振谱	565
第 18 章 质谱法	571
18.1 质谱仪	571
18.2 原子质谱法	576



18.3 分子质谱法	579
第 19 章 电化学分析法	585
19.1 电位分析法	585
19.2 伏安分析法	596
19.3 库仑分析法	611
第 20 章 色谱分析	616
20.1 色谱法导论	616
20.2 气相色谱法	629
20.3 高效液相色谱法	634
20.4 毛细管电泳和毛细管电色谱	645
附录	651

第一编 无机化学



第1章 原子结构与元素周期律

物质在不同条件下表现出来的各种性质,包括化学性质和物理性质,都与它们的结构有关。原子是由原子核和电子构成的,但化学反应并不涉及原子核的变化,只是核外电子运动的变化。电子属于微观粒子,其体积、质量都很小而运动速度极快。微观粒子的运动特性及规律不同于宏观物体,经典力学无法描述,需用量子力学来描述。它的基础是微观世界的量子性和微观粒子运动规律的统计性。

近百年来,通过对原子结构的研究,新技术的发明、新材料的研制不断涌现,这极大地丰富了人类的物质生活,但人类能真正依赖的物质宝库只是周期表上的百来个化学元素及其化合物。

本章主要讨论核外电子运动和排布的规律,原子结构与元素周期律(atomic structure and periodic law of chemical elements)以及元素某些性质之间的关系。

1.1 核外电子的运动状态

1.1.1 氢原子光谱

氢原子是最简单的原子,由于它的原子核只含有1个质子,核外只有1个电子,因此人们研究核外电子运动的规律就从氢原子入手。由实验发现原子光谱中各谱线的波长都有一定的规律性,其中最简单的是氢原子光谱。如在抽成真空的放电管中充入少量氢气,并通过高压放电,则氢气放出玫瑰红色的可见光、紫外光和红外光。利用三棱镜,这些光线可以被分成一系列按波长次序排列的不连续的线状光谱(见图1-1)。

1885年瑞士的一位中学教师 Balmer 在观察氢原子的可见光谱数据时发现谱线的波长(wave length)符合下述经验公式^①:

① Balmer 最早得出的经验公式是 $\lambda = \frac{3646.00 \times n^2}{n^2 - 4}$, 后来 Rydberg 把此式整理成(1.1)式,成为更简单的经验公式。

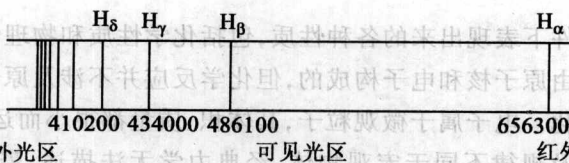
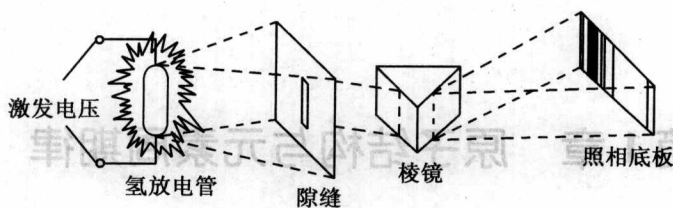
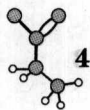


图 1-1 氢光谱仪示意图及氢原子可见光光谱

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1)$$

式中, $\tilde{\nu}$ 为波数, 即波长 (λ) 的倒数; n 为大于 2 的正整数; R_H 称为 H 原子 Rydberg 常数, 它等于 $1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。

继 Balmer 之后, Lyman 及 Paschen、Bracket、Pfund 等人又相继发现分布在图 1-1 氢可见光区左右侧的紫外及红外光谱区的若干谱线系, 它们也可以用下述公式来表示。

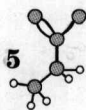
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.2)$$

式中, n_1 和 n_2 都是正整数, 而且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 1$ 时, 该谱线系称为紫外光谱区 Lyman 线系; $n_1 = 2$ 时, 即为可见光谱区 Balmer 线系; 而当 $n_1 = 3, 4, 5$ 时, 依次代表红外光谱区 Paschen 线系、Bracket 线系及 Pfund 线系。

如何解释氢原子线状光谱的实验事实呢? 按照经典电磁学理论: 电子绕核做圆周运动, 原子不断发射连续的电磁波, 原子光谱应是连续的; 而且由此电子的能量逐渐降低, 最后坠入原子核, 使原子不复存在。实际上原子既没有湮灭, 原子光谱不是连续的而是线状的。

1913 年丹麦青年物理学家 Bohr 在 Rutherford 核原子模型基础上, 根据当时刚刚萌芽的 Planck 量子论 (1900 年) 和 Einstein 的光子学说 (1905 年), 发表了自己的原子结构理论, 才从理论上解释了氢原子光谱的规律。

1905 年 Einstein 对光电效应的成功解释是证明能量量子化的另一个实例。19 世纪末人们发现, 光的照射可使电子从金属表面上逸出, 导致金属带正电而使验电器的金箔张开。逸出的电子称为光电子 (photoelectron)。Einstein 第一次应用 Planck



量子论概念解释了上述现象以及相关实验定律,并提出了光子学说。他认为:一束光是由具有粒子特征的光子(photon)所组成的,每一个光子的能量与光的频率成正比,即 $E_{\text{光子}} = h\nu$ 。一定频率光波的能量就集中在光子上。在光电效应中这些光子在与电子碰撞时传递能量,每一次碰撞,一个光子将其能量传给一个电子。下式可以表示电子吸收能量($h\nu$)后,一部分用于克服金属对它的束缚所需要的最小能量($h\nu_0$,又称脱出功 ω),其余部分则变为光电子的动能(E_k)。

$$h\nu = \omega + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

只有当光子能量 $h\nu > \omega$,即光的频率超过 ν_0 时才可以产生光电子;光子的能量越大(相应频率越高),则电子得到的能量也越大,发射出来的光电子能量也就越大。如某一定频率光的光子能量不够大,即当 $h\nu < \omega$ 时,即使增加光的强度(即增加光子的数目)也不能撞击出某特定金属中的电子。可见,电子能否逸出金属以及逸出的光电子动能大小,是依赖于光的频率大小,与光的强度无关。因此,只有把光看成是由光子组成、光的能量是量子化的,才能理解光电效应。

1.1.2 Bohr 氢原子理论

Bohr 理论从以下两个基本假设出发来建立他的原子结构模型。

1. 第一个假设

核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动,电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量,这种状态叫定态;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,设 m 为电子质量, v 为速度, r 为电子绕原子核做圆周运动的半径,其动量叫角动量等于 mvr ,即

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

式中, n 为量子数, h 为 Planck 常数。Bohr 又将这个轨道角动量子化条件与物体运动的经典力学公式相结合,计算出氢原子中电子运动的速度、轨道半径和能量。

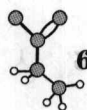
按经典力学理论,作圆周运动的物体的向心力等于 mv^2/r 。当电子绕原子核做圆周运动时,向心力也就是库仑力, Z 为原子核电荷数,则有

$$\frac{mv^2}{r} = K \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (1.3) \textcircled{1}$$

Bohr 将角动量 mvr 用下式表示:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (1.4)$$

① (1.3)式中 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = K$,为静电力恒量。



即角动量等于 $h/2\pi$ 的整数倍。由 (1.3)、(1.4) 式可求得电子的速度和轨道半径 (氢原子核电荷数 $Z=1$), 即

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 n h} = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) n}$$

$$= 2.187 \times 10^6 \times \frac{1}{n} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.5)$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} = \frac{(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2 n^2}{3.1416 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}$$

$$= 52.93 n^2 \text{ pm} \approx 53 n^2 \text{ pm} \quad (1.6)$$

由 (1.6) 式可知, 只有某些轨道是电子的允许轨道, 当

$n=1, r_1=53 \text{ pm}$ 最靠近核的轨道

$n=2, r_2=212 \text{ pm}$ 次靠近核的轨道

$n=3, r_3=477 \text{ pm}$ 再次靠近核的轨道

Bohr 又根据经典力学计算了电子能量。设电子的总能 E_t 等于其动能 E_k 与势能 E_p 之和, 即

$$E_t = E_k + E_p$$

氢原子核电荷 $Z=1$, (1.3) 式可写为

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

又知

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}, E_p = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

则

$$E_t = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{e^2}{2r} \quad (1.7)$$

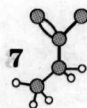
将 (1.6) 代入 (1.7) 式, 得到每个电子能量

$$E_t = - \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) = -B \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.8)$$

$$B = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{e}^{-1} = 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\approx 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{e}^{-1} \text{ 或 } 13.6 \text{ eV} \cdot \text{e}^{-1})$$

n	E_n	
1	$E_1 = -B$	氢原子基态能量
2	$E_2 = -B/4$	氢原子处于激发态
3	$E_3 = -B/9$	氢原子处于较高的激发态
4	$E_4 = -B/16$	氢原子处于更高的激发态



如量子数 n 继续增加,原子能量亦随之增加(负得更少);当 n 趋近无穷大(∞)时,则电子在无穷远处的能量等于零。将各轨道电子电离到无穷远所需之能量就是(1.8)式各相应轨道能量的正值。

$$E_n = B \frac{1}{n^2} \quad (1.9)$$

基态氢原子的电离能即为 $E = B = +13.6 \text{ eV}$

2. 第二个假设

电子在不同轨道之间跃迁时,原子会吸收或辐射出光子。吸收和辐射出光子能量的多少决定于跃迁前后的两个轨道能量之差,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.10)$$

应用上述 Bohr 原子模型,可以定量解释氢原子光谱的不连续性。氢原子如从外界获得能量,电子将由基态跃迁到激发态。因原子中两个能级间的能量差是确定的,当不稳定的激发态的电子自发地回到较低能级时,就以光能形式释放出有确定频率的光能,如可见光、Balmer 系谱线,就是电子从 $n=3, 4, 5, 6, \dots$ 轨道跃迁到 $n=2$ 轨道时所放出的辐射,其中最亮的一条红线(H_α)则是由 $n=3$ 能级跃迁到 $n=2$ 能级时所放出的,第二条(H_β)则是由 $n=4$ 能级跃迁到 $n=2$ 能级时所放出的。正是这种能级的不连续性,使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线。(1.10)式中 ν 是对应谱线的频率。

由 Bohr 模型不难直接导出 Balmer 等人的经验规律。将(1.8)式代入(1.10)式,可得

$$\Delta E = B \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

因为 $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$, 则

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{B}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.11)$$

比较(1.11)式和(1.12)式,两者几乎完全一致。其中 $B/hc = R_H$, 由 B/hc 中包含的基本常数 m, e, h, c 等计算得 $1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 并经质量修正后得到 R_H 为 $1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 与其实验值极为相近。

(1.11)式所代表的是一个普遍公式,根据这一公式 Lyman、Balmer 等线系的波数 $\tilde{\nu}$ 可分别表示为

$$\text{Lyman 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{紫外区})$$

$$\text{Balmer 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{可见区})$$