

高等学校试用教材

# 无机及分析化学

陈荣三 黄孟健 钱可萍编

人民教育出版社

# 无机及分析化学

陈荣三 黄孟健 钱可萍编

\*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

\*

1978年2月第1版 1978年6月第1次印刷

书号 13012·0136 定价 0.84元

# 前 言

人类在地球上出现,就作为自然界的主人来认识自然和改造自然了。生产实践的需要推动了人们对自然界的研究,而对于自然规律的认识又反过来促进了生产的发展,正如马克思所说:“劳动生产力是随着科学和技术的不断进步而不断发展的”。生物学是研究生命现象的科学,它是从生产斗争、阶级斗争和科学实验中不断地发生和发展起来的。同时,生物学的发展和化学、物理、数学等基础学科的发展和渗入是不能分开的。

在生物学各个领域内,常常要接触到化学的基本理论、基本知识和实验技能。因此,生物工作者学习化学是十分必要的。

《无机及分析化学》是生物系各专业学生学习的的第一门基础化学课程。本课程在元素周期律、原子和分子结构理论和四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和络合离解平衡)原理的基础上,讨论重要元素及其化合物的结构、组成、性质、变化规律及其含量测定的一般方法。教材内容尽可能和生物系各专业对化学基础的要求相结合,为学习后继课程及从事专业实践打下必要的基础。

本教材在编写过程中,努力以马克思列宁主义、毛泽东思想为指导,以在本世纪内赶超世界先进水平为目标,并从目前实际情况出发,既要注意加强基础理论,又要紧密联系三大革命实践,力求在思想性、科学性、系统性和实践性等方面均有所体现。

本教材是按照1977年10月全国高等学校理科化学教材编写会议所拟定的《无机及分析化学》(生物系通用)编写大纲编写的,

它适用于全国高等院校生物系各专业一年级, 其中个别注上\*号的章节, 由各校自行选择。本教材也可供农医等院校的相近专业选用, 使用它的同志们可以根据专业要求、教学对象、学时数等具体情况灵活掌握。本教材一般需要 80 学时(不包括打\*内容), 并另编有《无机及分析化学实验》教材(100 学时)配合使用。

由于编写时间仓促以及限于编者水平, 错误不妥之处, 在所难免, 敬希同志们不吝指正。

本教材承南京大学化学系戴安邦教授审阅和指导, 兰州大学化学系张淑民同志和西北大学化学系刘翊纶同志也审阅了其中部分章节并提出宝贵意见, 特此致谢。

编 者

一九七八年元月

# 目 录

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 前 言                   | 1  |
| 第一章 原子结构              | 1  |
| § 1-1 原子的组成           | 1  |
| § 1-2 原子核外电子的运动状态     | 5  |
| 一、电子云                 | 5  |
| 二、电子层                 | 7  |
| 三、电子亚层                | 8  |
| 四、电子云的伸展方向            | 8  |
| 五、电子的自旋               | 10 |
| 六、不相容原理               | 10 |
| § 1-3 原子核外电子的排布与元素周期系 | 11 |
| 一、能量最低原理              | 11 |
| 二、能级交错                | 12 |
| 三、洪特规则                | 13 |
| 四、核外电子的排布             | 14 |
| 五、原子的电子层结构和元素周期系、周期表  | 18 |
| § 1-4 元素的性质和原子结构的关系   | 20 |
| 一、原子半径                | 20 |
| 二、金属性和非金属性            | 22 |
| 三、电负性                 | 26 |
| § 1-5 放射性同位素及其应用      | 27 |
| 一、同位素                 | 27 |
| 二、放射性同位素              | 28 |
| 三、放射性同位素的应用           | 29 |
| 本章小结                  | 31 |

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| 习 题                    | 82        |
| <b>第二章 分子结构</b>        | <b>35</b> |
| § 2-1 化学键              | 35        |
| § 2-2 离子键              | 36        |
| 一、离子键的形成               | 36        |
| 二、离子晶体                 | 37        |
| 三、离子化合物之间性质差异的原因       | 38        |
| § 2-3 共价键              | 40        |
| 一、共价键的形成               | 40        |
| 二、共价键的饱和性和方向性          | 42        |
| 三、杂化轨道                 | 43        |
| 四、共价键构成的物质             | 45        |
| § 2-4 化学键的极性和分子的极性     | 46        |
| 一、非极性共价键和极性共价键         | 46        |
| 二、键的极性和分子的极性           | 48        |
| § 2-5 配位键              | 49        |
| § 2-6 金属键              | 50        |
| § 2-7 分子极化、分子间力        | 51        |
| § 2-8 氢 键              | 54        |
| *§ 2-9 离子极化            | 57        |
| § 2-10 晶体的内部结构         | 60        |
| *§ 2-11 分子轨道理论简介       | 61        |
| 本章小结                   | 66        |
| 习 题                    | 67        |
| <b>第三章 化学反应速度和化学平衡</b> | <b>68</b> |
| § 3-1 化学反应速度           | 68        |
| 一、化学反应速度               | 68        |
| 二、影响化学反应速度的因素          | 69        |
| § 3-2 化学平衡             | 75        |
| 一、可逆反应和化学平衡            | 75        |

|               |    |
|---------------|----|
| 二、平衡常数        | 76 |
| 三、平衡常数的计算     | 78 |
| § 3-3 化学平衡的移动 | 80 |
| 一、浓度的影响       | 80 |
| 二、压力的影响       | 80 |
| 三、温度的影响       | 81 |
| 四、化学平衡移动原理    | 82 |
| 本章小结          | 83 |
| 习 题           | 84 |

## 第四章 电离平衡〔一〕

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| ——弱电解质的电离平衡和中和法                      | 86  |
| § 4-1 弱电解质的电离平衡                      | 87  |
| 一、强电解质和弱电解质                          | 87  |
| 二、弱电解质的电离平衡                          | 87  |
| 三、电离度, 稀释定律                          | 90  |
| 四、同离子效应和盐效应                          | 91  |
| 五、多元弱酸的电离平衡                          | 93  |
| 六、两性氢氧化物的电离                          | 96  |
| 七、强电解质溶液表现电离度与活度的概念                  | 96  |
| § 4-2 溶液的酸碱性                         | 97  |
| 一、水的电离                               | 97  |
| 二、溶液的酸碱性, $\text{pH}$ 和 $\text{pOH}$ | 98  |
| 三、酸碱指示剂                              | 101 |
| § 4-3 离子反应                           | 103 |
| 一、离子反应和离子方程式                         | 103 |
| 二、离子反应进行的条件                          | 104 |
| § 4-4 盐类水溶液的酸碱性                      | 105 |
| 一、盐的水解                               | 105 |
| 二、水解常数                               | 108 |
| 三、影响盐类水解的因素                          | 111 |
| § 4-5 缓冲溶液                           | 112 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 一、缓冲溶液的组成 .....            | 112 |
| 二、缓冲作用原理 .....             | 113 |
| 三、缓冲溶液的若干性质 .....          | 117 |
| 四、缓冲作用在生物、化学等方面的重要意义 ..... | 121 |
| § 4-6 酸碱中和法 .....          | 123 |
| 一、定量分析简介 .....             | 123 |
| 二、中和法概念 .....              | 126 |
| 三、中和法的操作程序 .....           | 128 |
| 四、滴定曲线及指示剂的选择 .....        | 129 |
| 五、中和法的应用 .....             | 133 |
| 本章小结 .....                 | 137 |
| 习 题 .....                  | 137 |

## 第五章 电离平衡(二)

|                      |     |
|----------------------|-----|
| ——沉淀溶解平衡和容量沉淀法 ..... | 140 |
| § 5-1 溶度积原理 .....    | 140 |
| § 5-2 沉淀的生成和溶解 ..... | 144 |
| 一、沉淀的生成 .....        | 146 |
| 二、沉淀的溶解 .....        | 147 |
| § 5-3 容量沉淀法 .....    | 149 |
| 一、铬酸钾法 .....         | 150 |
| 二、铁铵矾法 .....         | 152 |
| 三、标准溶液的制备 .....      | 153 |
| 四、银量法应用示例 .....      | 154 |
| 本章小结 .....           | 155 |
| 习 题 .....            | 156 |

## 第六章 氧化还原和氧化还原滴定法 .....

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| § 6-1 氧化还原反应 .....       | 157 |
| § 6-2 氧化数 .....          | 158 |
| § 6-3 氧化还原反应方程式的配平 ..... | 160 |
| 一、氧化数法 .....             | 160 |



|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 二、离子电子法 .....               | 163 |
| § 6-4 电极电势 .....            | 164 |
| 一、氧化剂和还原剂的强弱 .....          | 164 |
| 二、原电池 .....                 | 165 |
| 三、电极电势 .....                | 167 |
| 四、电极电势与浓度的关系 .....          | 169 |
| § 6-5 氧化还原反应的方向 .....       | 172 |
| § 6-6 浓度和介质对氧化还原反应的影响 ..... | 175 |
| § 6-7 氧化还原平衡 .....          | 176 |
| § 6-8 氧化还原滴定法 .....         | 179 |
| 一、高锰酸钾法 .....               | 180 |
| 二、碘 法 .....                 | 183 |
| 本章小结 .....                  | 190 |
| 习 题 .....                   | 190 |

## 第七章 络合物和络合滴定法 ..... 194

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| § 7-1 络合物的基本概念 .....        | 194 |
| § 7-2 络合物化学键理论简介 .....      | 198 |
| 一、价键理论 .....                | 198 |
| *二、静电理论和配体场论 .....          | 202 |
| *三、络合物的分子轨道理论 .....         | 210 |
| § 7-3 络合离解平衡和平衡常数 .....     | 213 |
| § 7-4 络离子的生成和破坏 .....       | 217 |
| § 7-5 螯合物 .....             | 221 |
| § 7-6 络合物在生物、医药等方面的应用 ..... | 225 |
| § 7-7 络合滴定法 .....           | 226 |
| 一、EDTA 及其分析特性 .....         | 227 |
| 二、酸度的影响 .....               | 228 |
| 三、其他络合剂的影响 .....            | 232 |
| 四、指示剂 .....                 | 232 |
| 五、标准溶液的配制 .....             | 234 |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 六、络合滴定法应用示例 .....                                                                         | 235        |
| 本章小结 .....                                                                                | 236        |
| 习 题 .....                                                                                 | 237        |
| <b>第八章 主族元素</b> .....                                                                     | <b>239</b> |
| § 8-1 卤族元素 .....                                                                          | 239        |
| 一、通性 .....                                                                                | 239        |
| 二、卤素的化合物 .....                                                                            | 241        |
| 三、卤素在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                                                 | 243        |
| 四、卤素离子的鉴定 .....                                                                           | 243        |
| § 8-2 氧族元素 .....                                                                          | 245        |
| 一、通性 .....                                                                                | 245        |
| 二、氧族元素的化合物 .....                                                                          | 246        |
| 三、氧、硫在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                                                | 248        |
| 四、硫酸盐和硫化物的鉴定 .....                                                                        | 249        |
| § 8-3 氮族元素 .....                                                                          | 250        |
| 一、通性 .....                                                                                | 250        |
| 二、氮族元素及其化合物 .....                                                                         | 251        |
| 三、氮、磷、砷在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                                              | 254        |
| 四、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的鉴定 ..... | 255        |
| § 8-4 碳族元素 .....                                                                          | 257        |
| 一、通性 .....                                                                                | 257        |
| 二、碳族元素及其化合物 .....                                                                         | 258        |
| 三、碳、硅在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                                                | 262        |
| 四、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 的鉴定 .....                  | 263        |
| § 8-5 硼族元素 .....                                                                          | 264        |
| 一、通性 .....                                                                                | 264        |
| 二、硼、铝及其化合物 .....                                                                          | 266        |
| 三、硼、铝在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                                                | 267        |
| 四、 $\text{BO}_3^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 的鉴定 .....                                           | 269        |
| § 8-6 碱土金属 .....                                                                          | 270        |
| 一、金属的通性 .....                                                                             | 270        |

|                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 二、碱土金属的通性 .....                                                       | 272        |
| 三、镁、钙的化合物 .....                                                       | 273        |
| 四、镁和钙在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                            | 274        |
| 五、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的鉴定 .....                      | 275        |
| § 8-7 碱金属 .....                                                       | 276        |
| 一、通性 .....                                                            | 276        |
| 二、钠、钾的化合物 .....                                                       | 278        |
| 三、钠和钾在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                            | 278        |
| 四、 $\text{K}^{+}$ 和 $\text{Na}^{+}$ 的鉴定 .....                         | 280        |
| 本章小结 .....                                                            | 281        |
| 习 题 .....                                                             | 281        |
| <b>第九章 过渡元素</b> .....                                                 | <b>282</b> |
| § 9-1 过渡元素的通性 .....                                                   | 282        |
| 一、过渡元素都是金属,并且它们的金属性差别不大 .....                                         | 282        |
| 二、过渡元素具有可变的氧化数 .....                                                  | 283        |
| 三、过渡元素水合离子大多具有颜色 .....                                                | 284        |
| 四、过渡元素容易形成络合物 .....                                                   | 285        |
| § 9-2 铜、银 .....                                                       | 285        |
| 一、铜的重要化合物 .....                                                       | 285        |
| 二、银的重要化合物 .....                                                       | 286        |
| 三、铜、银在生物界的作用和它们的一些用途 .....                                            | 287        |
| 四、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 的鉴定 .....                       | 288        |
| § 9-3 锌、镉、汞 .....                                                     | 288        |
| 一、锌、镉的重要化合物 .....                                                     | 289        |
| 二、汞及汞的重要化合物 .....                                                     | 289        |
| 三、锌在生物界的作用及镉、汞的毒性 .....                                               | 290        |
| 四、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的鉴定 ..... | 291        |
| § 9-4 钒 .....                                                         | 292        |
| § 9-5 铬、钼 .....                                                       | 293        |
| 一、铬的重要化合物 .....                                                       | 293        |
| 二、钼的重要化合物 .....                                                       | 295        |

|                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 三、铬和钼在生物界的作用 .....                                                                 | 295        |
| 四、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的鉴定 ..... | 295        |
| § 9-6 锰 .....                                                                      | 296        |
| 一、锰的重要化合物 .....                                                                    | 296        |
| 二、锰在生物界的作用 .....                                                                   | 298        |
| 三、 $\text{Mn}^{2+}$ 的鉴定 .....                                                      | 298        |
| § 9-7 铁、钴 .....                                                                    | 298        |
| 一、铁的氧化物和氢氧化物 .....                                                                 | 298        |
| 二、亚铁盐和铁盐 .....                                                                     | 299        |
| 三、铁的络合物和 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的鉴定 .....                             | 300        |
| 四、钴的重要化合物 .....                                                                    | 300        |
| 五、 $\text{Co}^{2+}$ 的鉴定 .....                                                      | 301        |
| 六、铁、钴在生物界的作用 .....                                                                 | 302        |
| § 9-8 铜系 .....                                                                     | 303        |
| 一、铜系收缩 .....                                                                       | 303        |
| 二、铜系元素的性质和用途 .....                                                                 | 304        |
| 本章小结 .....                                                                         | 305        |
| 习 题 .....                                                                          | 306        |
| <b>第十章 比色分析</b> .....                                                              | <b>308</b> |
| § 10-1 比色分析概述 .....                                                                | 308        |
| § 10-2 基本原理 .....                                                                  | 309        |
| 一、光的吸收定律(朗伯-比耳定律) .....                                                            | 309        |
| 二、光和颜色 .....                                                                       | 310        |
| 三、单色光的选择和获得 .....                                                                  | 312        |
| § 10-3 比色方法和仪器 .....                                                               | 313        |
| 一、比色分析的种类 .....                                                                    | 313        |
| 二、72 型分光光度计的使用 .....                                                               | 314        |
| § 10-4 显色反应和显色剂 .....                                                              | 316        |
| 一、显色反应的种类 .....                                                                    | 316        |
| 二、影响显色反应的因素 .....                                                                  | 316        |
| 三、显色剂的选择 .....                                                                     | 317        |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| § 10-5 比色分析中的误差 .....      | 319 |
| 一、溶液不遵守朗伯-比耳定律所引起的误差 ..... | 319 |
| 二、主观误差 .....               | 319 |
| 三、仪器误差 .....               | 319 |
| § 10-6 应用实例 .....          | 320 |
| 一、铁的比色测定 .....             | 320 |
| 二、灰黄霉素癣药水中灰黄霉素含量的测定 .....  | 321 |
| 本章小结 .....                 | 323 |
| 习 题 .....                  | 324 |
| 附录一、重要物理常数 .....           | 325 |
| 附录二、摩尔 .....               | 325 |
| 附录三、广义酸碱理论 .....           | 330 |
| 附录四、标准电极电势 .....           | 336 |
| 附录五、溶解性表 .....             | 344 |
| 附录六、对数表和反对数表 .....         | 348 |
| 附录七、元素周期表 .....            | 352 |

# 第一章 原子结构

## 学习要求:

1. 掌握组成原子的三种主要微粒的基本性质。逐步树立“物质是无限可分的”这一辩证唯物主义的观点。
2. 理解电子、电子层、电子亚层、原子轨道和电子自旋等的物理概念。懂得近似能级图的意义。
3. 能够应用不相容原理、能量最低原理, 以及洪特规则写出若干常用元素的原子的电子排布式。
4. 理解原子结构和元素周期律、周期表间的联系。
5. 理解元素若干性质与原子结构的关系。
6. 了解放射性同位素及其应用。

## § 1-1 原子的组成

世界是物质的, 是由多种多样、性质各不相同的物质组成的。各种物质的性质, 特别是化学性质都有所差别, 例如在空气中有  $O_2$ 、 $N_2$  和 Ne 等气体,  $O_2$  很活泼, 能和许多物质发生化学反应;  $N_2$  很不活泼, 只能和少数物质发生反应; 而 Ne 极不活泼, 目前尚未制得化合物。

“事物发展的根本原因, 不是在事物的外部而是在事物的内部, 在于事物内部的矛盾性。”物质进行化学反应的基本微粒是原子, 因此, 要研究物质的性质和它们的化学反应, 必先研究原子内部结构的矛盾性。原子结构主要讨论两个问题:

(1) 原子是由哪些粒子所组成的?

(2) 原子中电子的运动状态和排布方式是怎样的?

本节着重讨论原子的组成。关于原子组成的研究, 首先发现的是电子。在一个内部接近真空、两端封有金属电极的玻璃管通上高压直流电, 阴极会发出一种“阴极射线”。由荧光屏可显示出这种射线的方向, 若外加电场, 阴极射线会偏向外加电场的阳极(图 1-1)。

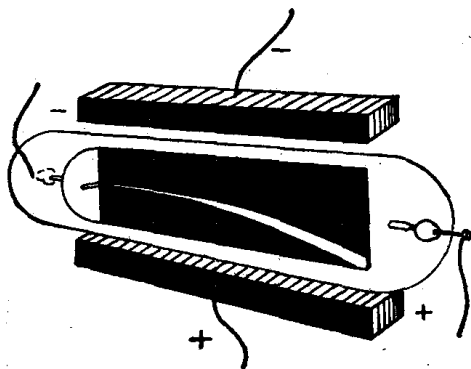


图 1-1 阴极射线在电场中偏转

又若在管内装有转轮, 射线可使转轮转动。由此证明阴极射线是一群带有负电荷的高速质点。经测定: (1) 质点的电荷是电量的最小单位(即  $4.8 \times 10^{-10}$  静电单位或  $1.60 \times 10^{-19}$  库仑), 叫“单位电荷”。(2) 质点的质量是最轻原子——氢原子的  $\frac{1}{1837}$ 。这种质点, 称为电子。

进一步实验证明: 无论那一种金属做阴极, 都有阴极射线放出, 而且放出电子的电荷和质量都相同, 证明任何原子中都有电子存在。

一切事物都是对立的统一。原子是不带电的, 而原子中有带

负电的电子，则原子内部必然包含有与电子相对立的带正电的部分，其电量和电子总电量相等。这个带正电的部分是什么？

$\alpha$  粒子散射实验结果证明，这个带正电部分是原子核。由图 1-2 可见，一束高速  $\alpha$  粒子（每粒子带两个单位正电荷，质量为 4，

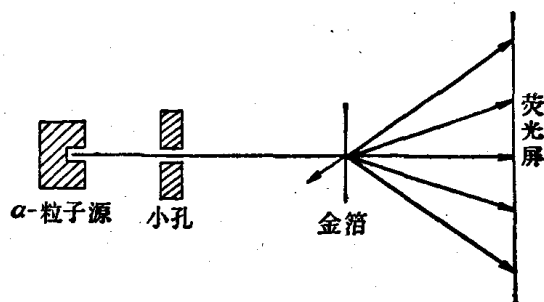


图 1-2  $\alpha$  粒子的散射

即是  $\text{He}^{2+}$ ），打在金属箔上，从后面的荧光屏上可见绝大部分  $\alpha$  粒子能自由通过金属箔，只有个别粒子（八千到一万分之一）碰上坚硬东西而弹回去，这种现象说明个别  $\alpha$  粒子遇到金属中的原子核。因为  $\alpha$  粒子的质量是氢原子的四倍，氢原子是电子的 1837 倍，即  $\alpha$  粒子是电子的七千多倍。 $\alpha$  粒子在真空中以 2 万公里/秒高速前进，小小的电子怎能改变它的前进方向呢？它被弹回去，必定是遇到了体积小、集中原子质量和正电荷的粒子，即原子核。同时，大部分  $\alpha$  粒子穿过金属箔，也证明原子中有着很大的空隙。进一步实验证明，原子直径约为  $10^{-8}\text{cm}$ ，原子核直径约为  $10^{-13}\text{cm}$ ，后者仅前者的十万分之一。原子核，就好比礼堂中间的一粒芝麻一样。

由此可见，科学实验证明，原子由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成。

例如氢原子，由带一个单位正电荷的原子核和一个核外电子



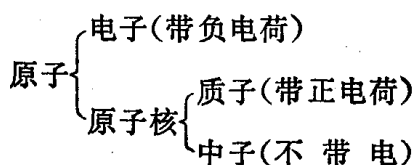
组成。整个原子是电中性的。原子核位于整个原子中心，只占很小体积，电子以高速度在核周围运动着。这样，原子核和电子之间既存在着静电引力，又存在着因电子高速运动产生的排斥力。原子核和电子间的互相吸引和排斥的斗争，使这一对矛盾共处于原子这一个统一体之中。

原子核很小，但还可再分。核反应的实践进一步证明原子核还可分为更小的粒子——质子和中子等。

质子带一个正电荷，所以原子核的核电荷数等于质子数。它的质量约等于氢原子的质量，即一个碳单位。中子电中性，质量与质子相近，也为一个碳单位。

原子质量主要集中在原子核上(电子质量可忽略不计)，所以质子加中子的总量相当该原子的原子量。如 Na 原子，11 个质子，12 个中子，原子量为 23。它有 11 个质子，带 11 个正电荷，核外就有 11 个电子带 11 个负电荷围绕原子核运动着，整个原子是电中性的。

原子的组成可小结如下：



在原子中：电子数 = 质子数 = 核电荷数

质子数 + 中子数  $\approx$  原子量

关于原子结构，十九世纪有人曾断言，“原子是物质的始原”，“原子绝对不可分的”。辩证唯物主义者认为：物质是无限可分的。分子可分，原子也是可分的。自从放射性元素发现以后，人们知道原子可以蜕变和分裂，因此，原子不是不可分的。原子虽很小，近代实验证明可以分成电子、质子、中子、介子、超子和光子等等。虽