



世纪高职高专精品书系

无机及分析 化 学

WUJI JI FENXI HUAXUE

主 编 程 建 国
副主编 林 鸿

浙江科学技术出版社



世纪高职高专精品书系
浙江省普通高校精品课程

无机及分析化学

主 编 程建国

副主编 林 鸿

江苏工业学院图书馆
藏书章

浙江科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 程建国主编. —杭州:浙江科学技术出版社, 2006. 9

(世纪高职高专精品书系)

ISBN 7-5341-2913-3

I. 无... II. 程... III. ①无机化学—高等学校: 技术学校—教材②分析化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 100593 号

世纪高职高专精品书系

无机及分析化学

主 编 程建国

副主编 林 鸿

*

浙江科学技术出版社出版发行

杭州大漠照排印刷有限公司制作

千岛湖环球印务有限公司印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 17.75 字数: 390000

2006 年 9 月 第 1 版

2006 年 9 月 第 1 次印刷

ISBN 7-5341-2913-3

定价: 32.00 元

责任编辑 章建林 詹 喜

封面设计 金 晖

《无机及分析化学》 编写人员

主 编 程建国

副主编 林 鸿

编 者 (按姓氏笔画排序)

肖珊美 何海华 周光理

林忠华 洪庆红 施林妹

姚超英 谢咏梅

顾 问 吴爱耐

编者的话

无机及分析化学是高等职业技术学院化工类专业学生必修的重要基础课程,是本专业高职学生学习的第一门基础化学课,并为后续专业课程的学习打下基础。

本教材的编写是以化学的物质结构基本理论(原子结构、分子结构)为基础,以化学基本原理,如:化学热力学、化学动力学以及酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位解离平衡为主线,将难度较大的理论知识和枯燥的元素化学知识交叉,重点介绍定量化学分析基本原理及吸光光度分析的基本原理和方法,简要介绍色谱分析等仪器分析的基础知识。注重培养学生动手能力、科学的思维方法和分析解决问题的能力,并考虑浙江省工业企业对化学检验工的理论知识要求,对知识块进行了编排。相关专业可对用“*”标注的内容根据需要进行取舍。

本教材由杭州职业技术学院、金华职业技术学院和丽水职业技术学院三所院校的教师联合编写,在教材编写过程中得到了评审专家的大力支持和帮助,在此表示感谢!

限于编写水平,教材中难免存在诸多不足之处,敬请各位同仁、读者批评指正。

编 者

2006 年 8 月

目 录

第一章 物质结构基础	1
1.1 原子核外电子的运动状态	1
1.1.1 电子云	1
1.1.2 核外电子的运动状态	2
1.2 原子核外电子的排布	4
1.2.1 保利不相容原理	4
1.2.2 能量最低原理	4
1.2.3 洪德规则	5
1.3 原子结构和元素周期律	7
1.3.1 周期与能级组	7
1.3.2 族与价层电子构型	8
1.3.3 周期表元素分区	9
1.4 原子结构与元素性质	9
1.4.1 原子半径(r)	9
1.4.2 电离能和电子亲合能	11
1.4.3 电负性(X)	12
1.4.4 元素的氧化值	12
习 题	14
第二章 分子结构	17
2.1 共价键理论	17
2.1.1 价键理论	17
2.1.2 共价键的特征	18
2.1.3 共价键的类型	20
2.2 键参数	21
2.2.1 键长	22
2.2.2 键能	22
2.2.3 键角	22
2.3 分子的几何构型	23
2.3.1 杂化轨道理论	23
2.3.2 杂化轨道类型与分子几何构型	24

2.4	分子间力和氢键	25
2.4.1	分子的极性和变形性	25
2.4.2	分子间力	28
2.4.3	氢键	29
2.5	热化学	30
2.5.1	反应热的概念及产生的原因	30
2.5.2	热化学反应方程式	31
2.5.3	热化学定律	31
2.5.4	生成热(生成焓)	33
	习 题	35
* 第三章	元素综述	37
3.1	元素概述	37
3.1.1	元素分布	37
3.1.2	元素分类	38
3.2	<i>s</i> 区元素	39
3.2.1	<i>s</i> 区元素概述	39
3.2.2	重要的元素和化合物用途简介	41
3.3	<i>p</i> 区元素	41
3.3.1	<i>p</i> 区元素的通性	41
3.3.2	重要元素及其化合物用途简介	49
3.4	<i>d</i> 区元素	50
3.4.1	<i>d</i> 区元素的通性	50
3.4.2	重要元素及其化合物用途简介	51
3.5	<i>ds</i> 区元素	51
3.5.1	<i>ds</i> 区元素的通性	51
3.5.2	重要化合物用途简介	57
	习 题	59
第四章	化学反应速度和化学平衡	60
4.1	气体	60
4.1.1	理想气体状态方程式	60
4.1.2	气体分压定律	61
4.1.3	气体分体积定律	62
4.2	化学反应速度和化学平衡	63
4.2.1	化学反应速率的定义及其表示方法	63
4.2.2	碰撞理论与活化能	64

4.2.3 影响化学反应速率的因素	66
4.2.4 化学平衡	68
4.2.5 化学平衡的移动	73
习 题	79
第五章 滴定分析法及数据处理	83
5.1 概述	83
5.1.1 滴定分析基本概念	83
5.1.2 滴定分析对化学反应的要求	83
5.1.3 滴定方式	84
5.2 标准溶液和基准物质	84
5.2.1 标准溶液的配制	84
5.2.2 标准溶液浓度的表示方法	85
5.2.3 滴定分析的计算	87
5.3 误差与数据处理	89
5.3.1 误差产生的原因及分类	89
5.3.2 误差表示方法	90
5.3.3 误差的减免	91
5.3.4 正确记录测量数据	92
5.3.5 有效数字的运算规则	92
习 题	94
第六章 酸碱平衡	96
6.1 电解质溶液	96
6.2 酸碱理论	96
6.2.1 酸碱离解理论	96
6.2.2 酸碱质子理论	97
6.3 水的离解平衡	99
6.3.1 水的离解平衡	99
6.3.2 水溶液的酸碱性和 pH 值	100
6.3.3 酸碱指示剂	101
6.4 弱酸、弱碱的离解平衡	101
6.4.1 一元弱酸、弱碱的离解平衡	101
6.4.2 多元弱酸的离解平衡	103
6.5 缓冲溶液	104
6.5.1 缓冲溶液的概念	104
6.5.2 缓冲溶液 pH 值的计算	105

6.5.3 缓冲溶液的选择与配制	106
习 题	109
第七章 酸碱滴定法	112
7.1 酸碱平衡体系中浓度及酸度的计算	112
7.1.1 分析浓度和平衡浓度	112
7.1.2 酸的浓度和酸度	112
7.1.3 质子条件式	113
7.1.4 不同溶液的 pH 值计算	114
7.2 酸碱指示剂	117
7.2.1 酸碱指示剂变色原理	117
7.2.2 指示剂的变色范围	117
7.2.3 混合指示剂	119
7.3 一元酸碱的滴定	119
7.3.1 强碱滴定强酸	119
7.3.2 强碱滴定弱酸	122
7.3.3 强酸滴定弱碱	124
7.4 多元酸碱的滴定	124
7.4.1 多元酸的滴定	124
7.4.2 多元碱的滴定	126
7.5 酸碱标准溶液的配制和标定	127
7.5.1 酸标准溶液的标定	127
7.5.2 碱标准溶液的标定	127
7.6 酸碱滴定法的应用和计算示例	128
习 题	133
第八章 沉淀溶解平衡及在分析化学中的应用	135
8.1 沉淀溶解平衡	135
8.1.1 溶解度与溶度积	135
8.1.2 溶度积和溶解度的相互换算	136
8.1.3 溶度积规则及应用	137
8.1.4 影响沉淀溶解度的因素	139
8.2 沉淀滴定法	141
8.2.1 莫尔法——以铬酸钾为指示剂	141
8.2.2 佛尔哈德法——以铁铵矾为指示剂	143
8.2.3 吸附指示剂法——法扬司法	144
8.2.4 应用示例	145

8.3 重量分析法	145
8.3.1 重量分析法概述	145
8.3.2 沉淀法	146
8.3.3 重量分析结果的计算	149
习 题	152
第九章 氧化还原反应	154
9.1 氧化还原反应	154
9.1.1 基本概念	154
9.1.2 氧化还原反应方程式的配平	155
9.2 氧化还原反应与电极电势	157
9.2.1 原电池	157
9.2.2 电极电势和能斯特方程	158
9.3 电极电势的应用	160
9.3.1 判断氧化剂和还原剂的相对强弱	160
9.3.2 判断氧化还原反应进行的方向	161
9.3.3 选择氧化剂和还原剂	162
9.3.4 元素电势图及其应用	162
习 题	164
第十章 氧化还原滴定	166
10.1 概述	166
10.2 氧化还原平衡	166
10.2.1 条件电极电势	166
10.2.2 氧化还原平衡与条件平衡常数	166
10.3 氧化还原滴定法	167
10.3.1 氧化还原滴定曲线	167
10.3.2 氧化还原滴定终点的确定	168
10.4 氧化还原滴定法示例	168
10.4.1 高锰酸钾法	168
10.4.2 重铬酸钾法	170
10.4.3 碘量法	172
习 题	175
第十一章 配位化合物	176
11.1 配合物的基本概念	176
11.1.1 配合物及其组成	176
11.1.2 配合物的命名	177

11.2	配合物的稳定性	178
11.2.1	配离子的配位平衡和稳定常数	178
11.2.2	配离子的逐级稳定常数与累积常数	179
11.3	配位平衡的移动及其应用	179
11.3.1	配位平衡与酸碱平衡	180
11.3.2	配位平衡与沉淀溶解平衡	180
11.3.3	配位平衡与氧化还原平衡	181
11.3.4	配位平衡之间的转化	181
11.3.5	配合物稳定常数的应用	182
11.4	配合物的分类及螯合物	182
11.4.1	配合物的分类	182
11.4.2	螯合物的性质	183
11.5	配合物形成体在周期表中的分布	183
习 题		185
第十二章	配位滴定法	186
12.1	概述	186
12.1.1	配位滴定剂(EDTA)	186
12.1.2	配合反应的副反应系数	188
12.1.3	配合物的条件稳定常数	190
12.2	配位滴定基本原理	190
12.2.1	配位滴定曲线	190
12.2.2	滴定突跃的影响因素	192
12.2.3	终点误差	192
12.2.4	配位滴定中酸度的控制	192
12.2.5	金属离子指示剂	194
12.3	提高配位滴定选择性的方法	196
12.4	配位滴定的方式和应用	197
12.4.1	配位滴定方式	198
12.4.2	配位滴定的应用	199
习 题		203
第十三章	吸光光度法	205
13.1	光吸收基本原理和分光光度计	205
13.1.1	物质对光的选择性吸收	205
13.1.2	目视比色法和分光光度计	206
13.1.3	吸光光度法的特点	207

13.2	光的吸收定律——朗伯-比耳定律	208
13.2.1	朗伯定律	208
13.2.2	比耳定律	208
13.2.3	朗伯-比耳定律	208
13.3	偏离朗伯-比耳定律的原因	209
13.3.1	朗伯-比耳定律的局限性	210
13.3.2	非单色入射光引起的偏离	210
13.3.3	由于溶液本身发生化学变化的原因而引起的偏离	210
13.4	显色反应及其影响因素	210
13.4.1	显色反应的要求	211
13.4.2	影响显色反应的因素	211
13.5	仪器测量误差和测量条件的选择	213
13.5.1	入射光波长的选择	213
13.5.2	光度计读数范围的选择	213
13.5.3	参比溶液的选择	214
13.6	吸光光度法应用	215
13.6.1	单一组分的测定	215
13.6.2	多组分的测定	215
13.6.3	应用计算示例	216
	习 题	217
* 第十四章	现代仪器分析法简介	219
14.1	电位分析法	219
14.1.1	概述	219
14.1.2	离子选择性电极	222
14.1.3	直接电位法	225
14.1.4	电位滴定法	230
14.2	原子吸收分光光度法	232
14.2.1	概述	232
14.2.2	原子吸收的基本原理	233
14.2.3	原子吸收分光光度计	234
14.2.4	定量分析方法	237
14.3	色谱分析法	238
14.3.1	概述	238
14.3.2	色谱分析法的原理	239
14.3.3	色谱定性和定量分析	241

14.3.4 气相色谱仪及气相色谱法的特点	243
14.3.5 高效液相色谱仪及高效液相色谱法的特点	245
习 题	247
* 第十五章 定量分析的一般过程	248
15.1 取样	248
15.1.1 气体试样的采取	248
15.1.2 固体试样的采取	249
15.1.3 水样的采集与制备	249
15.2 样品的处理	249
15.2.1 样品的初步处理	249
15.2.2 试样的溶解和熔融	250
15.2.3 有机试样的消化	250
15.3 干扰物质的分离与测定方法的选择	251
15.3.1 干扰物质的分离	251
15.3.2 测定方法的选择原则	252
15.3.3 共存组分的影响	253
15.3.4 实验室的条件	253
习 题	254
附 录	255
附录一 弱酸、弱碱在水中的电离常数	255
附录二 常见难溶化合物的溶度积(18~25℃)	257
附录三 标准电极电势(18~25℃)	259
附录四 常见氧化还原电对的电极电势	263
附录五 常用混合指示剂	264
附录六 金属配合物的稳定常数	265
附录七 国际相对原子质量表(1997)	268
参考文献	269
元素周期表	封三

第一章 物质结构基础

学习指导

1. 了解电子云概念,熟悉核外电子运动状态的描述。
2. 熟悉原子半径、电离能、电子亲合能、电负性及主要氧化值的周期性变化。
3. 掌握原子核外电子排布的一般规律和各区元素原子价、电子层结构的特点。
4. 学会从原子半径、电子层构型了解元素的性质。

元素、化合物的性质跟它们的微观结构有密切的关系,只有了解了它们的结构才能深刻地认识其性质和变化规律。本章将在高中所学的物质结构初步知识的基础上,更深一步地认识原子,了解原子核外电子运动的规律,从而找出元素内在联系。

1.1 原子核外电子的运动状态

电子带负电荷,质量很小($9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$),它在原子大小的空间(直径约 10^{-10} m)内运动,速度接近光速($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。电子的运动状况和质量大、速度小的普通物体的运动状况是否相同? 是否有其特殊的运动规律?

1.1.1 电子云

行星(如地球)以固定轨道绕着太阳运转,月球和人造卫星等以固定轨道绕着地球运转,这些大物体的运动(宏观运动)有着共同的规律,可以随时准确地测出它们的位置和速度。但电子的质量极小,运动速度很快,只能在原子范围内运动,因此,电子运动有其自身的特殊性,与常见的宏观物体运动不同。它不是沿着一定的轨道绕核运转,而是在原子核周围空间的各区域里运动着,并且在不同的区域出现的可能性大小不同。在一定时间内,有些区域出现的机会(称几率)较大,而在另一些区域出现机会较小,其形象犹如笼罩在核外周围的一层带负电的云雾,称电子云。电子云出现机会最大的区域,就是电子云密度最大的地方。

氢原子核外只有一个电子,这个电子在核外一定范围内的各处出现的几率不同,如果用小黑点表示该电子出现过的地方,小黑点的疏密表示该电子在核外出现几率的大小,那么小黑点的分布就是该电子在核外的运动形象。氢原子电子云是呈球形对称分布的,图 1-1 是球形电子云的一个切面示意图。

图中小黑点比较密集的地方,表示电子出现几率大,小黑点疏的地方就是电子出现几率小。氢原子在离核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$

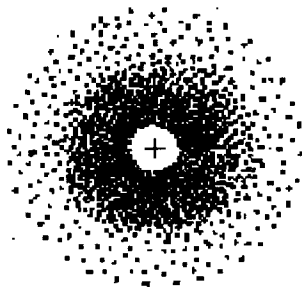


图 1-1 氢原子的电子云

的球壳上电子出现的几率最大,而在球壳以外的地方,电子云的密度就极其微小。因此,把电子出现几率相等的地方连结起来,作为电子云的界面,这个界面所包括的空间范围,称为原子轨道。事实上,一个原子总是被其他许许多多的原子包围着。原子在每一秒钟要受到其他原子几亿次甚至几十亿次的作用,因而在原子中运动着的电子也会经常受到其他原子的原子核或电子所形成的电场影响,使它离开固定的轨道。不仅如此,在多电子原子中,某一电子还经常受到本原子中其他电子的影响,而使电子不严格地沿着固定的轨道运动,时而偏向一方,时而偏向另一方。因此,在原子结构中应用“轨道”这一习惯用语和宏观物体的轨道有着不同的含义。例如,在一般的情况下,氢原子的原子轨道界面是一个球面,通常就用一个圆来表示,电子经常在此界面空间区域内运动。

1.1.2 核外电子的运动状态

电子在原子核外一定区域内作高速运动,具有一定的能量。实验证明,电子离核的远近反映出电子能量的高低。电子离核愈近,其能量愈低;离核愈远,其能量愈高。氢原子核外只有一个电子,它在离核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处出现几率最大,此时电子具有的能量最低,通常我们把能量最低的状态称为基态。处于基态的电子最稳定。如果给氢原子增加能量,电子就会移动到离核较远的区域运动。由此可知,核外电子由于能量不同表现为分层运动。对于其他元素的原子,电子比氢原子的电子多得多,这些电子在核外运动状态比较复杂,需要从四个方面来描述,即电子层、电子亚层、电子云的伸展方向和电子自旋方向。

1. 电子层

在多电子原子中,各电子的能量并不相同。能量低的电子,通常在离核近的区域运动;能量高的电子,通常在离核远的区域运动。根据电子的能量差异和运动区域离核的远近不同,可以将核外电子分成不同的电子层,常用“ n ”表示,各电子就在这些不同的电子层上运动着。

电子层按离核由近到远的顺序,依次称第一电子层、第二电子层……习惯上常用 K、L、M、N、O、P、Q 等字母来表示。离核最近的电子层称为第一电子层($n=1$)或 K 层,其次是第二电子层($n=2$)或 L 层,依次类推。现在已知的最复杂的原子的电子层不超过七层。

$$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

电子层: K、L、M、N、O、P、Q

显然, n 的数值越小,表示电子离核越近,受核的引力越大,电子的能量越小;当 n 增大时,表示电子离核较远,受核的引力较小,电子的能量较大。显然, n 不仅表示离核距离的远近,也是反映电子能量高低的主要因素。

必须指出,电子层并不是指电子固定地在某些地方运动,而是指电子在某些地方出现的几率较大。

2. 电子亚层和电子云的形状

科学研究发现,在同一电子层中,电子的能量还稍有差别,电子云的形状也不相同。根据这个差别,又可以把一个电子层分成一个或几个亚层,分别用 s 、 p 、 d 、 f 等符号表示。K 层只包含一个亚层,即 s 亚层;L 层包含两个亚层,即 s 亚层和 p 亚层;M 层包括 3 个亚层,即 s 、 p 、 d 亚层;N 层包括 4 个亚层,即 s 、 p 、 d 、 f 亚层。不同亚层的电子云形状不同。 s 亚层的电子云是以原子核为中心的球形, p 亚层的电子云是纺锤形, d 亚层、 f 亚层的电子云形状比较复杂,这里

不作介绍。

在同一电子层里,亚层电子的能量是按 s 、 p 、 d 、 f 的次序递增的。为了清楚地表示某个电子处于核外哪个电子层和亚层,可将电子层的序数 n 标在亚层符号的前面。如处于 K 层的 s 亚层的电子标为 $1s$; 处于 L 层的 s 亚层和 p 亚层的电子标为 $2s$ 和 $2p$; 处于 M 层的 d 亚层的电子标为 $3d$; 处于 N 层的 f 亚层电子标为 $4f$ 。图 1-2 就是氢原子的 $1s$ 电子云。

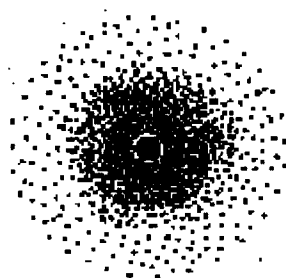


图 1-2 氢原子 $1s$ 电子云

3. 电子云的伸展方向

电子云不仅有确定的形状,而且有一定的伸展方向。 s 电子云是球形对称的,在空间各个方向上伸展的程度相同。 p 电子云如图 1-3 所示,在空间可有三种互相垂直的伸展方向, d 电子云可以有 5 种伸展方向, f 电子云可以有 7 种伸展方向。

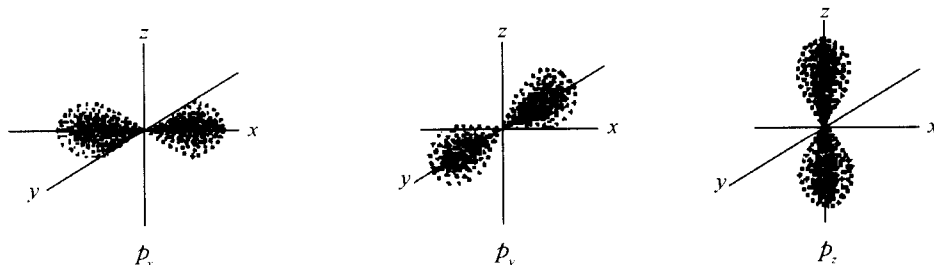


图 1-3 p 电子云的 3 种伸展方向

把在一定电子层上,具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的空间称一个原子轨道,那么 s 、 p 、 d 、 f 4 个亚层就分别有 1、3、5、7 个原子轨道。这样,各电子层可能有的最多原子轨道数如下:

电子层	(n) 亚层	原子轨道
$n=1$	s	$1=1^2$
$n=2$	s, p	$1+3=4=2^2$
$n=3$	s, p, d	$1+3+5=9=3^2$
$n=4$	s, p, d, f	$1+3+5+7=16=4^2$
n		n^2

即每个电子层可能有的最多原子轨道数应为 n^2 。

4. 电子的自旋

电子不仅在核外空间不停地运动,而且还作自旋运动。电子自旋有两种状态,类似于顺时针和逆时针两种方向。一般用向上箭头 $\uparrow$ 和向下箭头 $\downarrow$ 来表示不同的自旋状态。

实验证明,电子自旋方向相同的两个电子相互排斥,不能在同一个原子轨道内运动。而电子自旋方向相反的两个电子相互吸引,能在同一个原子轨道内运动。这是因为电子自旋时能产生磁场,而自旋方向相反的两个电子所产生的磁场方向正好相反,因而可以互相吸引,共处于一个原子轨道中。反之,自旋方向相同的两个电子所产生的磁场方向相同,同性相斥,因此不能在同一个原子轨道中运动。

电子在原子核外的运动状态是相当复杂的,必须由它所处的电子层、电子亚层、电子云的空间伸展方向和自旋状态 4 个方面来决定。前 3 个方面跟电子在核外空间的位置有关,体现了电子在核外空间的运动状态,确定了电子的轨道。因此当要说明一个电子运动状态时,必须同时指明它所处的轨道及其自旋状态。

1.2 原子核外电子的排布

核外电子的排布服从以下三大原则:

1.2.1 保利不相容原理

先讨论锂的核外电子排布。锂原子有 3 个电子。实验证明,有 2 个在 $1s$ 轨道上,1 个在 $2s$ 轨道上。在 $1s$ 轨道上的 2 个电子自旋方向相反。在 $2s$ 轨道上的那个电子虽然自旋方向跟 $1s$ 轨道上一个电子相同,但它们分别处于两个不同的原子轨道。其他元素的原子核外电子的排布也有类似的情况。

在原子核外电子的排布中,排在同一个原子轨道上的 2 个电子,自旋方向必然相反;而自旋方向相同的电子,必然处于不同的原子轨道上。一个原子轨道是由电子层、电子亚层和电子云的伸展方向三方面确定的,因此,得出一个结论:在同一个原子中,没有运动状态 4 个方面完全相同的电子存在。这个结论是保利提出来的,称为保利不相容原理。

根据这个原理,可以推算出各电子层可以容纳的最多电子数。每个电子层可能有的最多原子轨道数为 n^2 ,而每个原子轨道又只能容纳 2 个电子,因此,各电子层可能容纳的电子总数就是 $2n^2$ 。现将 1~4 电子层可容纳电子的最大数目列于表 1-1 中。

表 1-1 1~4 电子层可容纳电子的最大数目

电子层	K(1)			L(2)			M(3)			N(4)			
电子亚层	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f			
亚层中的原子轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7			
亚层中的电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14			
每个电子层中可容纳电子的最大数目($2n^2$)	2	8			18			32					

1.2.2 能量最低原理

通常在核外电子的排布中,电子总是先占有能量较低的原子轨道,只有当能量较低的原子轨道占满后,电子才依次进入能量较高的原子轨道,这个规律称能量最低原理。

由于不同电子层具有不同的能量,而每个电子层中不同亚层的能量也不同。为了表示原子中各电子层和亚层电子能量的差异,把原子中不同电子层亚层的电子按能量高低排序,像台阶一样,称为能级。例如, $1s$ 能级、 $2s$ 能级、 $2p$ 能级等等。在一个原子中,离核越近、 n 越小的电子层能量越低。在同一电子层中,各亚层的能量是按 s 、 p 、 d 、 f 的次序增高的。因此, $2s$ 能级高