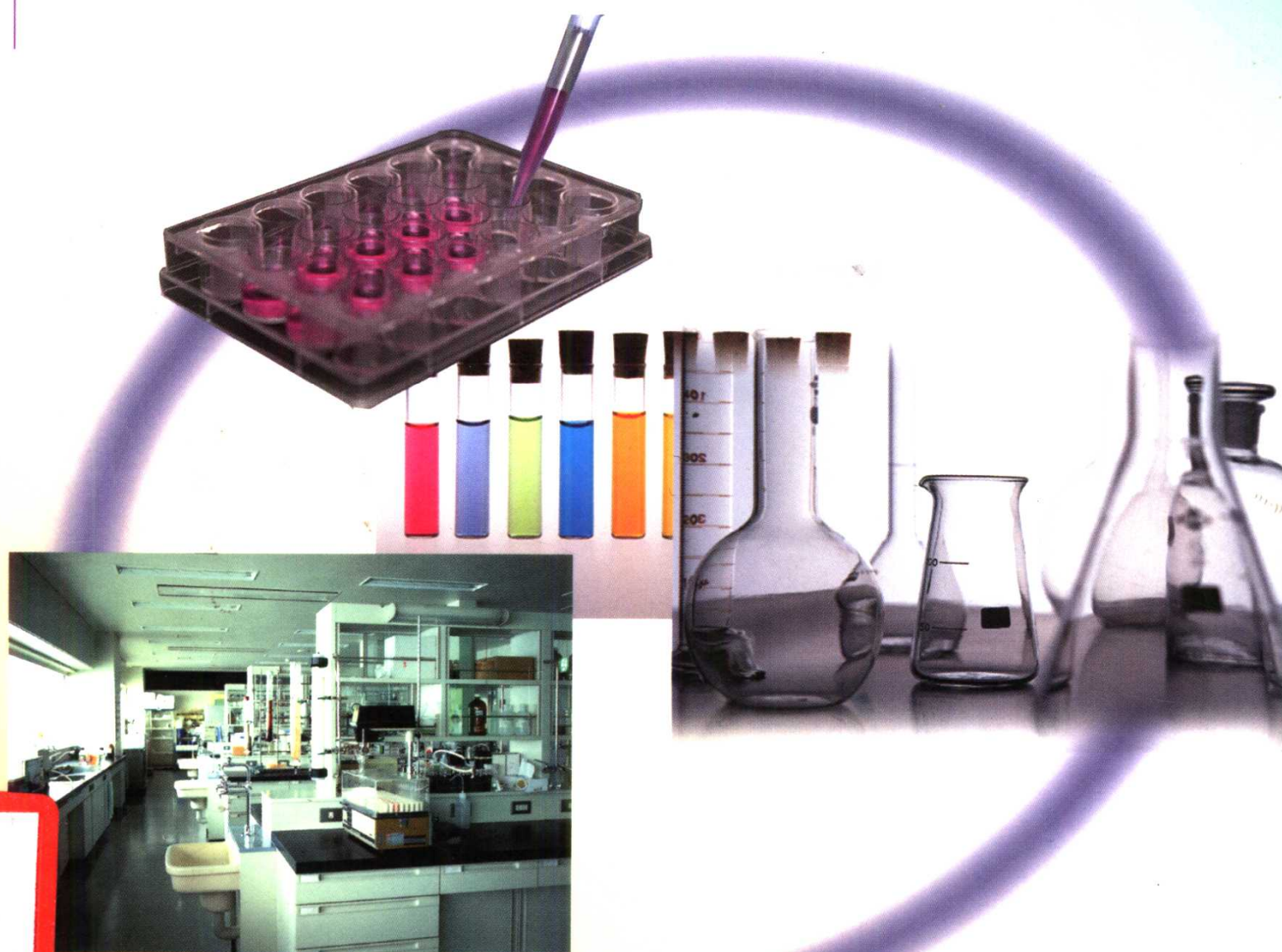


农林类高职高专基础课系列教材

无机及分析化学

刘修堂 褚有明 主编



中国林业出版社

农林类高职高专基础课系列教材

无机及分析化学

刘修堂 褚有明 主编

中国林业出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/刘修堂,褚有明主编. - 北京:中国林业出版社,2002.6

农林类高职高专基础课系列教材

ISBN 7-5038-3136-7

I. 无… II. ①刘…②褚… 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(2002)第 049442 号

主 编 刘修堂 褚有明

副主编 马俊吉 司秀云

编 者 (以姓氏笔划为序)

马俊吉 司秀云 关小变 刘修堂

刘荣森 张中一 张宇飞 武戊良

苗延虹 黄华娜 韩桂芹 褚有明

主 审 张金桐

出版 中国林业出版社(100009 北京西城区刘海胡同 7 号)

E-mail cfphZ@public. bta. net. cn 电话 66184497

发行 中国林业出版社

印刷 北京林业大学印刷厂

版次 2002 年 6 月第 1 版

印次 2002 年 8 月第 2 次印刷

开本 787mm×960mm 1/16

印张 19 插页 1 页

字数 335 千字

印数 5 001~10 000 册

定价 25.00 元

自 1998 年我国高等教育体制改革以来,农、林高等职业教育有了迅猛的发展,改变了我国农、林高等教育中高职教育严重失衡的状况。但在教材建设方面却与农、林高职教育的发展很不适应。现在大多数农林高职直接使用的本科、老专科教材或在其基础上进行删减,给师生的教与学带来不少困难,也不能充分体现高职教育的特色。鉴于此,我们根据全国第一次高职高专教育工作会议精神和我国主要农林院校和农林类职业技术学院新制订的高职高专各专业《化学教学大纲》,在大家充分、认真讨论的基础上编写了《无机及分析化学》这本教材,供农、林院校和高等职业技术学院的农林类高职、高专各专业使用。

国家对高等教育的体制进行调整和改革时,将高职高专教育均定位于高等职业教育范畴,所以高职、高专的教材要充分体现高等职业教育的特点。根据高职教育的培养目标和其就业岗位及岗位群对化学知识的需求,该教材在编写时不过分强调学科知识的系统性和完整性,本着“必需、够用、服务于专业”的原则,以适当降低理论难度、强化实践技能培养、加强素质教育、加强创新思维和创新能力的培养为重点,精选教材内容,使之充分体现出农林高职的教育特色。同时注重了与新高中化学教材的衔接,并且融入了本学科及部分院校高职教学改革的最新研究成果。

本教材共分十一章,主要包括无机化学、分析化学及部分胶体化学的内容。在安排上,以其专业必须的主要化学原理为基础(如原子结构和分子结构理论、主族元素和过渡元素及其性质、稀溶液和胶体溶液的性质等);以定量分析为主线,在酸碱、配合、沉淀和氧化-还原等方面,将无机化学与分析化学的内容有机地融为一体,重点加强了与专业密切相关的分析化学的内容,特别是现代仪器分析的内容。在每种分析方法的后面,都结合所做试验编入应用实例,以加强理论与实际的联系。每章后都附有针对性较强且有一定难度的思考题和习题,以帮助学生巩固、思考和加深对课堂所学知识的理解和培养其分析、解决实际问题的能力。书末还有配合本教材的一些常用附录。本

教材在编排上吸收了国外教材的成功经验,融入了以人为本的设计理念,使本教材的易用性大大提高。

本教材把其内容分为三种:必讲、选讲(有*者)和阅读(有**者),以适应不同专业对化学知识的要求。本教材需42~60学时(不包括有关实验)。

本教材的编写大纲经全国农林专科课程建设委员会副主任、山东农业大学王汉忠教授审阅;山西农业大学张金桐教授主审了本教材,并提出了许多宝贵的修改意见,在此一并致谢。

限于编者水平,教材中欠妥乃至错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2002年5月

第一章 原子结构和分子结构	(1)
第一节 核外电子的运动状态和排布.....	(1)
一、电子云	(1)
二、核外电子的运动状态	(2)
三、原子核外电子的排布	(3)
四、原子结构和元素周期表的关系	(6)
第二节 化学键和分子结构.....	(8)
一、电负性	(8)
二、离子键	(9)
三、共价键	(10)
四、氢 键	(15)
思考题	(16)
习 题	(17)
第二章 主族元素及其化合物	(20)
第一节 碱金属和碱土金属的化合物	(20)
一、碱金属和碱土金属元素结构特点及通性	(20)
二、碱金属和碱土金属元素的氧化物	(20)
三、氢氧化物	(22)
四、盐 类	(22)
第二节 硼族元素和碳族元素的化合物	(24)
一、硼族元素和碳族元素的通性	(24)
二、碳、硅的氧化物、含氧酸及其盐.....	(24)
第三节 氮族元素及其化合物	(27)
一、氮族元素的结构特点及其通性.....	(27)
二、氮的含氧化合物	(29)
三、磷的含氧酸及其盐	(31)
第四节 氧族元素的化合物	(32)
一、氧族元素的结构特点及其通性.....	(32)

二、氧和臭氧	(32)
三、过氧化氢	(33)
四、硫的化合物	(33)
第五节 卤 素	(36)
一、概 述	(36)
二、卤素单质	(36)
三、卤化氢和氢卤酸	(37)
四、卤化物	(38)
五、卤素的含氧酸及其盐	(38)
* 六、类卤素	(39)
思考题	(40)
习 题	(42)
第三章 过渡元素及其化合物	(43)
第一节 概 述	(43)
第二节 铬	(44)
一、铬单质	(44)
二、铬的化合物	(44)
三、铬的生物学意义	(46)
第三节 锰	(46)
一、锰单质	(46)
二、锰的化合物	(46)
三、锰的生物学意义	(47)
第四节 铁、钴、镍	(48)
一、铁、钴、镍的单质	(48)
二、铁的化合物	(48)
三、钴、镍的化合物	(49)
四、铁的生物学意义	(50)
第五节 铜族元素	(50)
一、铜族元素的单质	(50)
二、铜族元素的化合物	(51)
三、铜的生物学意义	(52)
第六节 锌族元素	(53)
一、锌族元素的单质	(53)
二、锌族元素的化合物	(53)
三、锌的生物学意义	(55)
* 第七节 稀土元素	(55)

一、镧系元素的单质	(56)
二、镧系元素的化合物	(57)
思考题	(58)
习 题	(59)
第四章 稀溶液的依数性和胶体溶液	(61)
第一节 稀溶液的依数性	(61)
一、溶液的蒸汽压下降	(61)
二、溶液的沸点升高	(64)
三、溶液的凝固点下降	(65)
四、溶液的渗透压	(67)
第二节 胶体溶液	(69)
一、胶体溶液	(69)
二、胶体溶液的重要性质	(69)
三、胶体的结构	(71)
四、胶体的稳定性和凝聚	(72)
五、胶体的应用	(73)
思考题	(74)
习 题	(75)
第五章 电离平衡与酸碱滴定	(76)
第一节 强电解质溶液	(76)
一、电解质稀溶液依数性的偏差	(76)
二、强电解质溶液理论	(77)
第二节 弱电解质的电离平衡	(78)
一、电离平衡常数和电离度	(78)
二、水的电离和溶液的酸碱性	(80)
三、酸碱指示剂	(84)
四、一元弱酸和一元弱碱的电离平衡	(84)
五、多元弱酸的电离平衡	(85)
六、同离子效应和盐效应	(87)
第三节 盐类的水解	(88)
一、弱酸强碱盐的水解	(88)
二、强酸弱碱盐的水解	(89)
三、弱酸弱碱盐的水解	(90)
四、影响水解的因素	(90)
第四节 缓冲溶液	(91)
一、缓冲溶液的缓冲机理	(92)

二、缓冲溶液的 pH 值	(93)
三、缓冲溶液的选择与配制	(94)
第五节 滴定分析简介	(96)
一、概 述	(96)
二、滴定分析的分类	(97)
三、滴定分析法对化学反应的要求和滴定方法	(97)
四、标准溶液和基准物质	(99)
五、滴定分析的误差	(99)
* 六、有效数字及其运算规则	(100)
七、滴定分析的计算	(102)
第六节 酸碱滴定法	(105)
一、强酸强碱的滴定	(105)
二、强碱弱酸的滴定	(108)
三、强酸弱碱的滴定	(109)
四、酸碱滴定法的应用	(109)
思考题	(112)
习 题	(114)
* 第六章 配位离解平衡与配位滴定法	(118)
第一节 概 述	(118)
一、配合物的定义	(118)
二、配合物的组成	(119)
三、配合物的命名	(120)
第二节 配合物的价键理论	(121)
第三节 配位离子的配位离解平衡	(123)
一、配位离解平衡	(123)
二、配位离子的逐级稳定常数	(126)
三、配位离解平衡的移动	(126)
第四节 螯合物	(128)
第五节 配位滴定法	(129)
一、配位滴定法概述	(129)
二、金属离子指示剂	(133)
三、配位滴定方式及应用	(135)
四、EDTA 标准溶液的配制	(138)
思考题	(138)
习 题	(139)

第七章 氧化-还原平衡与氧化-还原滴定	(141)
第一节 原电池与电极电势	(141)
一、原电池	(141)
二、电极电势	(143)
三、影响电极电势的因素	(145)
四、电极电势的应用	(147)
第二节 氧化-还原滴定法	(150)
一、概 述	(150)
二、氧化-还原滴定曲线	(151)
三、氧化-还原滴定指示剂	(152)
四、高锰酸钾法	(153)
五、重铬酸钾法	(157)
六、碘量法	(159)
七、氧化-还原滴定中待测组分的预处理	(164)
思考题	(166)
习 题	(168)
*第八章 沉淀-溶解平衡与沉淀滴定	(170)
第一节 溶度积原理	(170)
一、沉淀-溶解平衡	(170)
二、难溶电解质的溶度积	(170)
第二节 沉淀的生成和溶解	(172)
一、溶度积规则	(172)
二、分步沉淀	(172)
三、沉淀的溶解	(173)
四、沉淀的转化	(174)
第三节 沉淀滴定法	(175)
一、概 述	(175)
二、沉淀滴定曲线	(176)
三、莫尔法	(177)
四、佛尔哈德法	(179)
五、标准溶液的配制及标定	(181)
六、银量法应用示例	(181)
思考题	(182)
习 题	(183)
第九章 吸光光度法	(185)
第一节 概 述	(185)

第二节 吸光光度法的基本原理·····	(186)
一、互补色光·····	(186)
二、溶液对光的选择吸收和溶液的颜色·····	(187)
三、吸收光谱曲线·····	(188)
四、朗伯-比耳定律·····	(188)
第三节 分光光度法的测定原理、方法和仪器·····	(190)
一、测定原理·····	(190)
二、测定方法·····	(190)
三、分光光度计·····	(191)
第四节 吸光光度法应用示例·····	(195)
思考题·····	(196)
习 题·····	(197)
第十章 电势分析法 ·····	(198)
第一节 电势分析法的基本原理·····	(198)
一、概 述·····	(198)
二、电势分析法的基本原理·····	(198)
第二节 离子选择性电极·····	(202)
一、离子选择性电极的测量原理·····	(202)
二、离子选择性电极的分类·····	(203)
第三节 直接电势法及其应用·····	(206)
一、pH 值的测定·····	(206)
二、离子活度(或浓度)的测定·····	(207)
三、离子选择性电极的应用·····	(211)
四、直接电势法应用示例·····	(212)
第四节 电势滴定法及其应用·····	(214)
一、电势滴定法的基本原理和仪器装置·····	(214)
二、电势滴定法的应用和指示电极的选择·····	(217)
思考题·····	(221)
习 题·····	(222)
** 第十一章 现代仪器分析简介 ·····	(224)
第一节 概 述·····	(224)
一、仪器分析的特点与发展历程·····	(224)
二、现代仪器分析的分类方法·····	(225)
第二节 原子吸收光谱分析法·····	(226)
一、概 述·····	(226)
二、基本原理·····	(227)

三、原子吸收分光光度计	(229)
四、定量分析的方法	(230)
第三节 原子发射光谱分析法	(231)
一、概 述	(231)
二、基本原理	(232)
三、仪器的基本结构	(232)
四、光谱分析方法	(234)
第四节 红外吸光光谱法	(236)
一、概 述	(236)
二、基础知识	(236)
三、基本原理和结构	(237)
四、红外光谱的定性定量分析	(239)
第五节 核磁共振光谱法	(242)
一、概 述	(242)
二、基本结构和原理	(242)
三、核磁共振基本原理	(243)
四、图谱的说明	(245)
第六节 电化学分析法	(246)
一、概 述	(246)
二、极谱分析法	(246)
三、库仑滴定法	(248)
四、微库仑法	(250)
第七节 气相色谱法	(251)
一、概 述	(251)
二、气相色谱分析法流程和基本原理	(252)
三、仪器的基本结构	(253)
四、气相色谱分析方法	(254)
五、高效液相色谱分析法	(255)
第八节 质谱分析	(256)
一、概 述	(256)
二、基本原理	(257)
三、基本结构	(259)
四、分析的方法	(259)
附录一 几种常用酸、碱的浓度	(261)
附录二 常见离子和化合物的颜色	(262)
附录三 常用弱酸及弱碱的离解常数表	(265)

附录四	常用缓冲溶液及洗涤剂.....	(267)
附录五	常用指示剂.....	(268)
附录六	配合物的稳定常数.....	(270)
附录七	氨羧配合剂类配合物的稳定常数.....	(276)
附录八	常用基准物质的干燥条件和应用范围.....	(278)
附录九	标准电极电位(298.15K)	(279)
附录十	常用难溶化合物的溶度积常数表.....	(287)
附录十一	常见化合物的摩尔质量(g/mol)	(289)
参考文献		(292)
	元素周期表	

教学要求

1. 了解原子核外电子的运动状态、价键理论、氢键等有关知识；
2. 掌握多电子原子核外电子的排布、杂化轨道理论。

第一节 核外电子的运动状态和排布

在化学反应中,原子核并不发生变化,发生变化的只是部分核外电子,因此在化学上研究原子结构,就是研究核外电子的运动状态和排布规律。

一、电子云

飞机在空中航行,人造卫星按一定轨道围绕地球运转,这些质量较大、速度较慢的运动物体,都可以测定或根据一定的数据计算出它们在某一时刻所在的位置,并描绘出它们的运动轨迹。但是,核外电子的运动规律与上述的普通物体不同,由于电子是带负电荷的质量很小的微粒,它在原子这样大小的空间(直径约 10^{-10}m)内作高速运动,在瞬刻之间,同一电子可以出现在原子核外空间的不同位置。因此,核外电子的运动没有确定的轨道,也不能测定或计算出它在某一时刻所在的位置,描绘不出它的运动轨迹。在描述核外电子运动时,只能指出它在原子核外空间某处出现机会的多少。电子在原子核外各处出现的机会是不同的。有些地方出现的机会多,有些地方出现的机会少。通常用小黑点的疏密来表示电子在核外空间单位体积内出现机会的多少。电子在核外空间一定范围内出现,好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,所以我们形象地称它为“电子云”。图 1-1(a)就是在通常状况下氢原子的电子云示意图。氢原子的电子云呈球形对称,在离核越近处密度越大,离核越远处密度越小。也就是说,在离核越近处单位体积的空间中电子出现的机会越多,离核越远处单位体积的空间中电子出现的机会越少。

二、核外电子的运动状态

1. 电子层

在含有多个电子的原子中,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,通常在离核远的区域运动。根据电子的能量差别和运动区域的不同,可以将核外电子分成不同的电子层。即核外电子是分层运动的。核外电子的分层运动,又叫核外电子的分层排布。习惯上用 n 表示电子层序数, $n=1$ 表示离核最近的第一电子层,用符号 K 表示,在该层上运动的电子能量最低; $n=2$ 表示第二电子层,用符号 L 表示; $n=3$ 表示第三电子层,用符号 M 表示; $n=4$ 表示第四电子层,用符号 N 表示……。

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 层包含三个亚层,即 s 、 p 、 d 亚层; N 层包含四个亚层,即 s 、 p 、 d 、 f 亚层……。不同亚层的电子云形状不同。 s 亚层的电子云形状是球形, p 亚层的电子云的形状是哑铃形, d 亚层和 f 亚层的电子云形状更加复杂,故不做介绍。

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(自然同时也表示它的能量高低和电子云的形状),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 $3d$ ……。

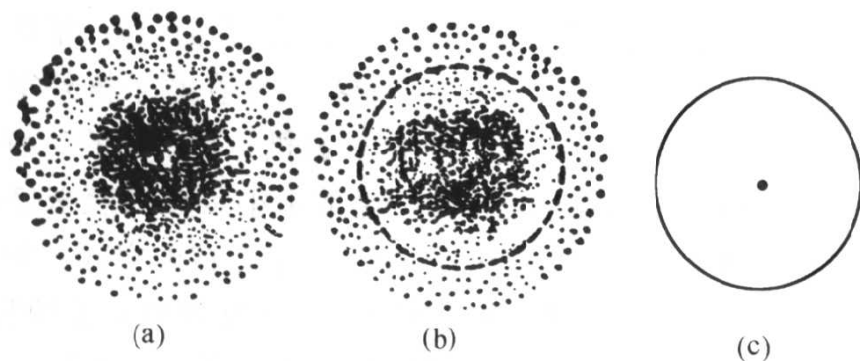


图 1-1 氢原子的 $1s$ 电子云和它的界面图

图 1-1 中,(a)表示氢原子 $1s$ 电子云;(b)中虚线表示的球壳,称为电子云界面,在界面内电子出现的机会最多,界面外电子出现的机会很少。通常也用电子云界面图来表示电子云;(c)是氢原子 $1s$ 电子云界面图,它表示一个球面。

3. 电子云的伸展方向

电子云不仅具有确定的形状,而且有一定的空间伸展方向。 s 电子云是球形的,在空间各个方向上伸展的程度相同; p 电子云在空间可以有三种互相垂直的伸展方向, $2p$ 电子云如图 1-2。 d 电子云可以有五种伸展方向, f 电子云可以有七种伸展方向。

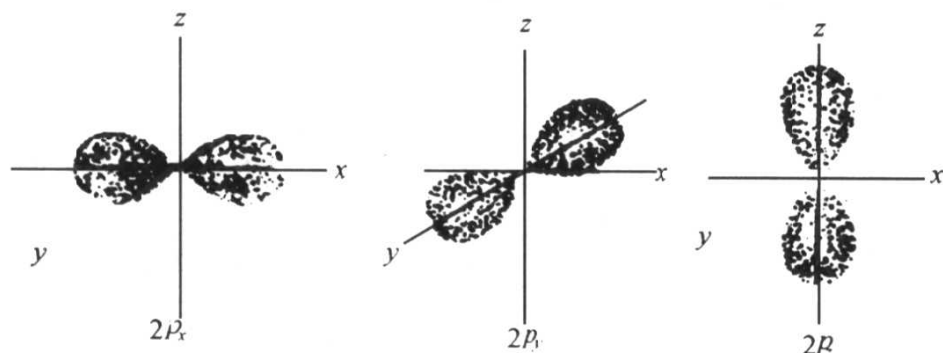


图 1-2 $2p$ 电子云的三种伸展方向

如果把在一定的电子层上、具有一定的形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个原子轨道(简称轨道),那么 s 、 p 、 d 、 f 四个亚层分别有 1、3、5、7 个轨道。这样,各电子层可能有的最多轨道数如下:

电子层	亚层	轨道数
$n = 1$	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,而且还伴有自旋运动,电子的自旋有顺时针和逆时针两个方向,通常用向上的箭头“ $\uparrow$ ”和向下的箭头“ $\downarrow$ ”表示。

通过以上的描述我们可以看出,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方向四个方面来决定。因此,当我们要说明一个电子的运动状态时,必须同时指明它是属于哪一个电子层、哪一个电子亚层、它的电子云是哪一种空间伸展方向、是哪一种自旋方向。

三、原子核外电子的排布

原子核外电子的排布服从以下基本原理和规则:

1. 泡利(Pauli)不相容原理

每个原子轨道最多能容纳 2 个电子,而且这两个电子的自旋方向必须相反。即在同一个原子中,不可能有运动状态完全相同的电子存在。这个规律叫泡利不相容原理。根据这个原理可推算出各电子层最多容纳的电子数。现将 1~4 电子层可容纳电子的最大数目见表 1-1。

表 1-1 1-4 电子层可容纳电子的最大数目

电子层 (<i>n</i>)	K (1)	L (2)	M (3)			N (4)			
电子亚层	<i>s</i>	<i>s</i> <i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
亚层中的轨道数	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的电子的最大数目($2n^2$)	2	8		18			32		

2. 能量最低原理

在核外电子的排布中,通常在不违背泡利不相容原理的情况下,电子总是尽先占据能量最低的轨道,只有当能量最低的轨道占满后,电子才依次排列在能量较高的轨道上。这个规律叫能量最低原理。

那么,哪些轨道的能量高,哪些轨道的能量低呢?

根据实验结果,提出了多电子原子轨道的近似能级图(图 1-3)。图上一个方框代表一个轨道。

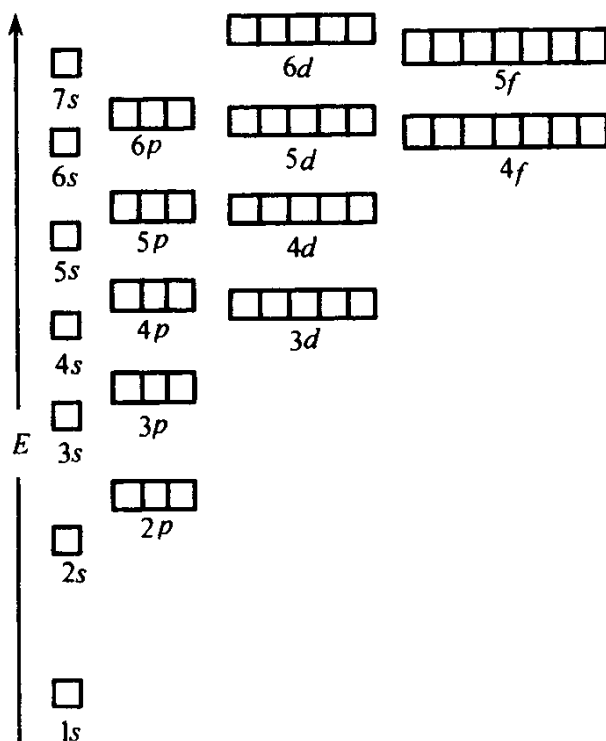


图 1-3 多电子原子轨道的近似能级图

从图 1-3 可以看到,从第三电子层起就有能级交错现象,如 3*d* 电子