

徐树德 方国春 潘德亭 编著

无机及分析化学

WUJI JI FENXIHUAXUE



武汉大学出版社

WUHAN DAXUE CHUBANSHE

无机及分析化学

徐勉懿 方国春 潘祖亭 编著

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/徐勉懿等编著

——武汉: 武汉大学出版社, 1994.12

ISBN 7-307-00628-6

I 无…

II 徐…

III ①无机化学 ②分析化学

IV O61 O65

武汉大学出版社出版发行

(430072 武昌 珞珈山)

湖北省石首市第二印刷厂印刷

1994年12月第1版 1996年1月第2次印刷

开本: 850 × 1168 1/32 印张: 17.25 插表: 1

字数: 438千字 印数: 2501-5500

ISBN 7-307-00628-6/O · 109 定价: 15.70元

前 言

本书是根据我校多年来的教学实践、参照综合性大学《无机及分析化学》教学大纲编写的。可供高等院校生物学类、环境科学类及应用化学等专业本科生使用，也可作为农、医、师范等院校有关专业的教材。

全书共14章，主要内容是无机化学和分析化学的基础理论和基本知识。本书系统地阐述了原子结构和分子结构理论，主族元素、过渡族元素及其性质。在酸碱、沉淀、配位和氧化还原反应等章节中，将无机化学和分析化学的内容有机地结合起来讨论。定量分析部分重点讲述滴定分析法、重量分析法和分光光度分析法，关于分析化学中的分离方法和其他仪器分析法也作了适当介绍。在编写过程中，力求做到由浅入深，重点突出、理论联系实际。

本书采用SI国际基本单位制和统一的名词术语。根据教学计划，讲授90学时左右。有的章节内容，依各专业要求，可由讲授教师酌情处理。

书中各章分别由徐勉懿（2，3，11，12章），方国春（9，10，13，14章），潘祖亭（1，4，5，6，7，8章）编写，经互审及集体讨论后定稿。编写过程中参阅了国内外的优秀教材和专著。本书的出版得到了学校、化学系和分析化学教研室领导及教师们热情关心支持；周性尧教授审阅了第14章；曾学习过本课程的生物学系、病毒学系及环境科学系等各专业的学生也提出了许多有益的建议；同时，还得到武汉大学出版社的领导和有关编辑人员的支持和帮助，终于使本书得以奉献给读者。在此一并表示诚挚

的谢意。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请广大教师和读者批评指正。

编 者

1994 年 4 月于武昌珞珈山

目 录

第一章 酸碱反应	1
§ 1-1 酸碱理论概述	1
§ 1-2 酸碱平衡中有关浓度的计算	17
§ 1-3 缓冲溶液	41
习题	51
第二章 沉淀反应	54
§ 2-1 微溶化合物的溶度积和溶解度	54
§ 2-2 沉淀的生成和溶解	61
§ 2-3 沉淀反应的某些应用	70
习题	72
第三章 配位反应	74
§ 3-1 配位化合物的基本概念	74
§ 3-2 配合物的价键理论	79
§ 3-3 螯合物	83
§ 3-4 配合物的离解平衡	93
§ 3-5 配合物的重要性	101
习题	102
第四章 氧化还原反应	104
§ 4-1 氧化还原反应的基本概念	104
§ 4-2 氧化还原反应方程式的配平	108
§ 4-3 电极电位	112
§ 4-4 氧化还原反应的方向和程度	121

§ 4-5 氧化还原反应的速度	129
§ 4-6 元素电位图及其用途	132
习题	133
第五章 原子结构	135
§ 5-1 核外电子的运动状态	135
§ 5-2 原子核外电子的排布和元素周期系	155
§ 5-3 元素某些性质与原子结构的关系	174
习题	182
第六章 分子结构	185
§ 6-1 化学键参数	185
§ 6-2 离子键	187
§ 6-3 共价键的价键理论	192
§ 6-4 杂化轨道理论	196
§ 6-5 价层电子对互斥理论	202
§ 6-6 分子轨道理论	207
§ 6-7 共价键的极性和分子的极性	217
§ 6-8 分子间力和氢键	219
§ 6-9 离子的极化	226
§ 6-10 晶体的结构	228
习题	231
第七章 s 区和 p 区元素	233
§ 7-1 碱金属和碱土金属的化合物	233
§ 7-2 卤素的化合物	237
§ 7-3 氧族元素的化合物	241
§ 7-4 氮族元素的化合物	247
§ 7-5 碳族和硼族元素的化合物	253
习题	257
第八章 ds 区、d 区和 f 区元素	260
§ 8-1 过渡元素的通性	260

§ 8-2	铜族和锌族元素的化合物	264
§ 8-3	铬、钼的重要化合物	270
§ 8-4	锰的重要化合物	274
§ 8-5	铁、钴的重要化合物	277
§ 8-6	镧系元素及其重要化合物	281
§ 8-7	生物无机化学简介	284
习题		287
第九章 定量分析化学导论		289
§ 9-1	分析化学的任务和作用	289
§ 9-2	分析方法的分类	290
§ 9-3	定量分析误差	292
§ 9-4	有效数字及计算规则	299
§ 9-5	分析数据的统计处理	302
§ 9-6	滴定分析法概述	310
习题		319
第十章 滴定分析法		322
§ 10-1	酸碱滴定法	322
§ 10-2	络合滴定法	347
§ 10-3	氧化还原滴定法	365
§ 10-4	沉淀滴定法	386
习题		392
第十一章 重量分析法		396
§ 11-1	概述	396
§ 11-2	影响沉淀溶解度的因素	397
§ 11-3	沉淀的形成	400
§ 11-4	影响沉淀纯度的因素	402
§ 11-5	沉淀条件的选择	404
§ 11-6	重量分析结果的计算	410
习题		412

第十二章 分光光度分析法	414
§ 12-1 概述	414
§ 12-2 光吸收基本定律	417
§ 12-3 光度分析的方法和仪器	422
§ 12-4 显色反应和显色条件	430
§ 12-5 仪器测量误差和测量条件	436
§ 12-6 分光光度法的应用	440
习题	445
第十三章 定量分析中常用的分离方法	448
§ 13-1 沉淀分离法	449
§ 13-2 萃取分离法	456
§ 13-3 层析分离法	463
§ 13-4 离子交换分离法	466
习题	472
第十四章 仪器分析简介	474
§ 14-1 仪器分析概述	474
§ 14-2 原子吸收光谱分析法	477
§ 14-3 电分析化学方法	480
§ 14-4 气相色谱法	496
习题	503
附录	505
表 1 弱酸、弱碱在水中的离解常数(25℃, $I=0$)	505
表 2 难溶化合物的溶度积	509
表 3 配合物的稳定常数($\lg K_{\text{稳}}$)	515
表 4 标准电极电位(18~25℃)	517
表 5 相对分子质量表	526
表 6 原子量表	532
索引	533
主要参考书	539

第一章 酸碱反应

§ 1-1 酸碱理论概述

酸碱反应是一类没有电子转移的反应。很多化学反应和生物化学反应都属于酸碱反应，还有一些化学反应只有在酸或碱存在下才能顺利进行，它们属于酸碱催化反应。掌握酸碱反应的本质和规律，研究酸碱理论，是化学理论研究的重要内容。

人们对酸碱的认识经历了一个由浅入深、由感性到理性、由低级到高级的过程。起初，人们对酸碱的认识只单纯地限于从物质所表现出来的性质上区分酸和碱。例如认为具有酸味、能使石蕊变为红色的物质是酸；而碱则是具有涩味、滑腻感，使红色石蕊变蓝，并能与酸反应生成盐和水的物质。后来，人们又试图从酸的组成来定义酸。1787年法国化学家 A. L. Lavoisier 提出氧是酸的组成部分；1811年英国化学家 H. Davy 又提出氢是酸的组成部分等。随着科学技术的进步和生产的发展，人们对酸碱本质的认识不断深化，提出了多种酸碱理论。其中比较重要的有瑞典化学家 S. A. Arrhenius 的酸碱电离理论，美国科学家 E. C. Franklin 的酸碱溶剂理论，丹麦化学家 J. N. Brønsted 和英国化学家 T. M. Lowry 的酸碱质子理论，美国化学家 G. N. Lewis 的广义酸碱理论——酸碱电子理论，以及本世纪六十年代美国化学家 R. G. Pearson 提出的软硬酸碱概念等。

一、 酸碱的电离理论

1884 年 S. A. Arrhenius 提出了酸碱电离理论, 其立论点在于水溶液中的电离(离解)。该理论指出: 电解质在水溶液中电离生成正、负离子。酸是在水溶液中经电离只生成 H^+ 一种正离子的物质; 碱是在水溶液中经电离只生成 OH^- 一种负离子的物质。即能电离出 H^+ 是酸的特征, 能电离出 OH^- 是碱的特征。酸碱反应称为中和反应, 其实质是 H^+ 和 OH^- 相互作用生成 H_2O 。该理论将电解质分为酸、碱和盐三大类。根据各种溶液导电性的不同, Arrhenius 还提出了强、弱酸碱和电离度等概念。

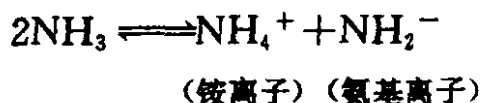
虽然近代将 Arrhenius 酸碱理论称为经典酸碱理论, 但它首次对酸碱赋予了科学的定义, 它对化学科学与实践的发展起了不可磨灭的重大作用, 至今仍被广泛采用。不过, 这种理论也有其局限性, 它把酸和碱及其间的反应只限于水溶液, 又认为碱必须具有氢氧离子。另外, 氢离子(质子)在水中是无法独立存在的, 氨水的碱性并不是由于 NH_4OH 的存在所引起的, 而这种误解曾困惑人类近一个世纪。同时, 它也无法说明氨与氯化氢在气相或苯溶液中也能发生像水溶液中的反应, 生成氯化铵。

二、 酸碱的溶剂理论

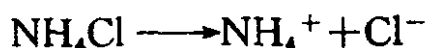
酸碱的溶剂理论在概念上扩展了酸碱的电离理论。溶剂理论认为: 凡能离解而产生溶剂正离子的物质是酸; 能离解而产生溶剂负离子的物质是碱。酸碱反应是正离子与负离子化合而形成溶剂分子的反应。

按照酸碱的溶剂理论, 在水溶液中, 水为溶剂, 水离解产生的正离子为 H^+ , 负离子为 OH^- 。因此, 在水溶液中, 凡能离解出 H^+ 的物质是酸, 凡能离解出 OH^- 的物质是碱。酸碱反应主要是 H^+ 和 OH^- 化合而生成溶剂 H_2O 分子。溶剂理论对于水溶液中的酸碱概念的解释与电离理论是一致的。但在非水溶液中就有许

多不同的酸和碱。如以液态 NH_3 为溶剂时，溶剂的离解反应为：



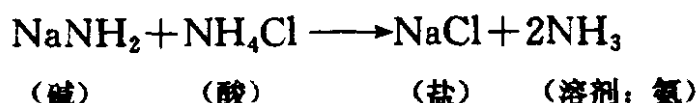
NH_4Cl 在液氨中表现为酸，它的离解反应为：



氨基化钠在液氨中表现为碱，它的离解反应为：



酸碱反应是 NH_4^+ 和 NH_2^- 结合为 NH_3 的反应：



常见的非水溶剂还有甲醇、乙醇、冰乙酸、丙酮和苯等。

由上可见，水只是许多溶剂中的一种。各种溶剂离解后的正、负离子不同，因而有不同的酸和碱。溶剂理论扩大了酸碱的范畴，在非水溶剂系统中应用更为广泛，但它也有局限性。它只适用于溶剂能离解成正、负离子的系统，对于不能离解的溶剂以及无溶剂的酸碱系统则不适用了。

三、 酸碱的质子理论

(一) 酸碱质子理论的基本概念

在水溶液中，离子是以水合离子的形式存在。 H^+ 是 H 原子失去电子后的质子，它与水分子结合成水合质子。水合质子的结构复杂，可能是 H_9O_4^+ ，一般简写为 H_3O^+ ：

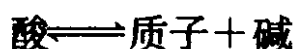


(质子) (水) (水合质子)

为简便起见，通常就用 H^+ 代表 H_3O^+ 。同样， OH^- 在水中也以水合离子的形式存在，水合氢氧离子的结构可能是 H_7O_4^- ，一般简写为 OH^- 。

1923 年，J. N. Brønsted 和 T. M. Lowry 同时独立地提出了酸碱的质子理论。

根据酸碱的质子理论，凡能给出质子的物质是**酸**，凡能接受质子的物质是**碱**。它们之间的关系可用下式表示：

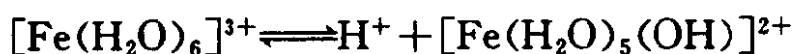
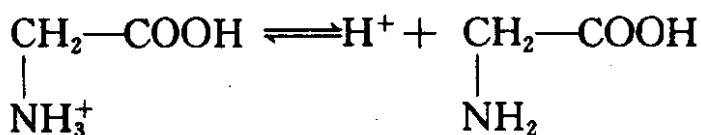
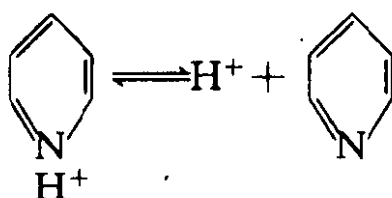
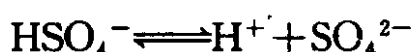
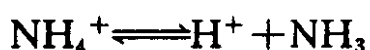
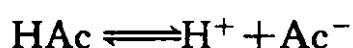


例如：



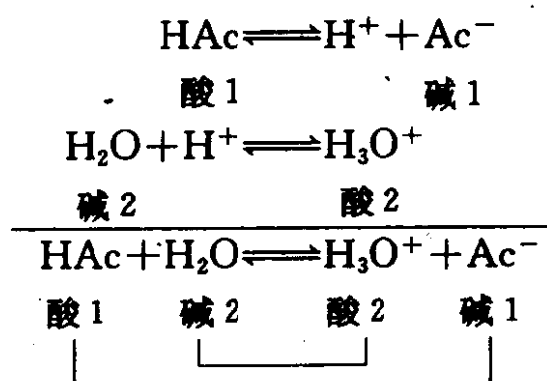
上式中的 HAc 是酸，它给出质子后，剩下的 Ac^- 对于质子具有一定的亲和力，能接受质子，所以 Ac^- 是碱。这种因一个质子的得失而互相转变的每一对酸碱，称为**共轭酸碱对**。即酸失去质子后变为它的共轭碱，碱得到质子后变为它的共轭酸，两者是相互依存的。例如下列共轭酸碱对：

酸 质子 碱



由上可见，酸碱可以是电中性物质，也可以是阳离子或阴离子，酸较碱多一正电荷（质子）。

上述各个共轭酸碱对的质子得失反应，称为**酸碱半反应**，它们和氧化还原反应中的半电池反应相类似。而酸碱质子理论认为，酸碱反应的实质是质子的转移（得失）。为了实现酸碱反应，例如为了使 HAc 转化为 Ac^- ，它给出的质子必须转移到另一种能接受质子的物质上才行。就是说，酸碱反应是两个共轭酸碱对共同作用的结果。例如 HAc 在水溶液中的离解：



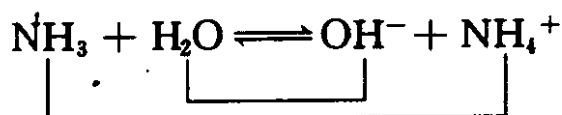
在这里，如果没有作为碱的溶剂（水）的存在，HAc 就无法实现其在水中的离解。

如前所述，水合质子可写成 H_3O^+ ，通常简写成 H^+ 。因此，HAc 在水中的离解平衡式可简化为：



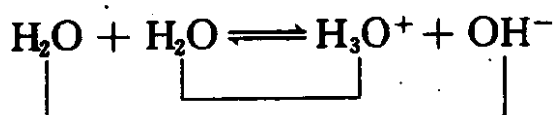
本书在以后的许多计算中，也常采用这种简化表示方法。但应注意，当看到这种简化的表示式时，不可忘了它实质上是表示一个完整的酸碱反应，即不要忽视了作为溶剂的水所起的作用。

碱在水溶液中接受质子的过程，也必须有溶剂水分子参加。例如 NH_3 溶于水：



同样是两个共轭酸碱对相互作用而达到平衡。只是在这个平衡中作为溶剂的水起了酸的作用，与 HAc 在水中离解的结果相比较可知，水是一种两性溶剂。

作为溶剂的纯水，由于其两性作用，一个水分子可以从另一个水分子夺取质子而形成 H_3O^+ 和 OH^- ：



即水分子之间存在着质子的传递作用，叫做质子的自递作用。反应的平衡常数称为水的质子自递常数：

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

水合质子常简写作 H^+ ，因此水的质子自递常数常简写作：

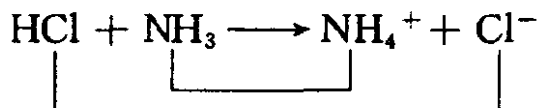
$$K_w = [H^+][OH^-]$$

这个常数就是水的离子积，在 25°C 时等于 1.0×10^{-14} 。于是

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14}, \quad pK_w = 14.00$$

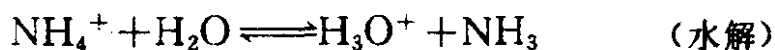
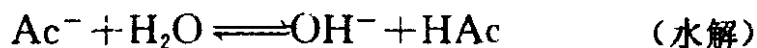
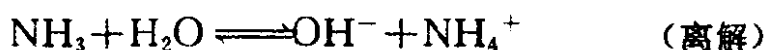
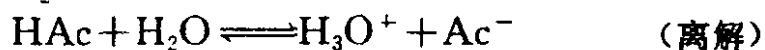
根据质子理论，酸和碱的中和反应也是一种质子的转移过程。

例如



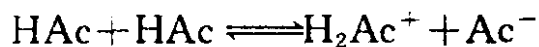
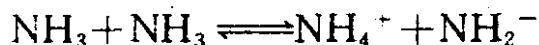
反应的结果是各反应物转化为它们各自的共轭酸或共轭碱，因而不存在“盐”这一概念了，但习惯上还可能要用到“盐”这个名词。

盐的水解过程也是质子的转移过程，它们和酸碱离解过程在本质上是相同的。例如



上述的后两个反应式可分别看作 HAc 的共轭碱 Ac^- 的离解反应和 NH_3 的共轭酸 NH_4^+ 的离解反应。

质子理论不仅适用于水溶液，还适用于气相和非水溶液中的酸碱反应。例如，在液态氨和冰乙酸中，也有质子自递作用：



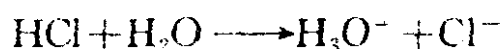
又如 HCl 和 NH_3 的反应，无论在水溶液中，还是在气相或苯溶液中，其实质都是一样的。

总之，酸碱质子理论除保留了电离理论的优点外，还扩大了酸碱的概念和应用范围，把水溶液和非水溶液统一起来，并消除了盐的概念。

(二) 酸碱的相对强弱

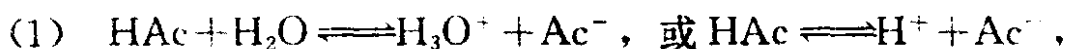
在水溶液中,酸的强度决定于它将质子给予水分子的能力,碱的强度决定于它从水分子中夺取质子的能力,具体表现为质子转移反应中平衡常数的大小。平衡常数越大,酸碱的强度也越大。酸的平衡常数用 K_a 表示,通常称为**酸的离解常数**,又叫**酸度常数**;碱的平衡常数用 K_b 表示,通常称为**碱的离解常数**,又叫**碱度常数**。

强酸的酸性强,因为它能把质子几乎全部转移给水分子,形成 H_3O^+ 。例如 HCl 溶解于水:

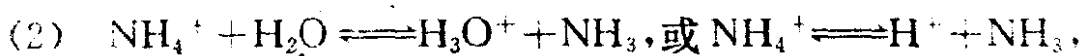


HCl 将它的质子几乎全部给予 H_2O 分子,使反应强烈向生成水合质子的方向进行, $K_a \approx 10^8$, 所以 HCl 是强酸。 Cl^- 是 HCl 的共轭碱,它几乎没有夺取质子的能力,所以是一种很弱的碱,它的 K_b 小到难以测定。

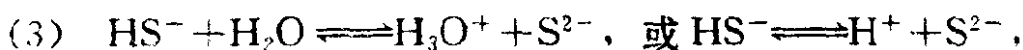
强酸、弱酸的相对强度,根据它们离解常数的大小容易判断出来。酸的离解常数 K_a 越大,酸的强度越大;碱的离解常数 K_b 越大,碱的强度越大。例如, HAc , NH_4^+ , HS^- 三种酸与 H_2O 反应及相应的 K_a 值如下:



$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1.8 \times 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

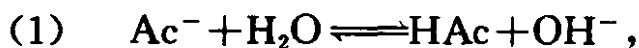


$$K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 7.1 \times 10^{-15}$$

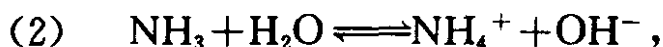
由 K_a 值的大小可知这三种酸的强弱顺序为:



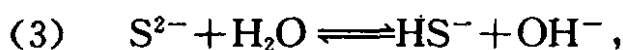
一种酸的酸性越强, K_a 值越大, 则其相应的共轭碱的碱性越弱, K_b 值越小。上述 HAc , NH_4^+ , HS^- 的共轭碱分别为 Ac^- , NH_3 , S^{2-} , 这三种碱与 H_2O 的反应式及 K_b 值如下:



$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

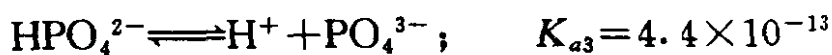
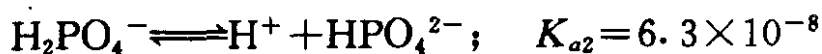
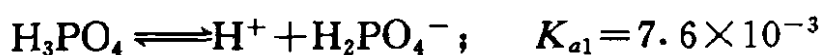


$$K_b = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = 1.4$$

由 K_b 值的大小可知这三种碱的强弱顺序与其共轭酸刚好相反, 它们的强弱顺序为: $\text{S}^{2-} > \text{NH}_3 > \text{Ac}^-$

由上可见质子理论克服了电离理论的一些困难, 并赋予水中电离理论以更广泛的涵义。早期有关电离常数的实验值, 除实验本身有错误或误差外, 其它仍可沿用。一些常用的弱酸、弱碱在水溶液中的离解常数列于本书附录中。

另外, 对于多元弱酸、弱碱的水溶液, 它的离解是分级进行的, 由此可建立各级离解平衡。例如磷酸 H_3PO_4 , 由于它是三元中强酸, 因而在溶液中能建立下列三级离解平衡:



当然, 这些都是简略表示式。由 K_a 值可知酸的强度为:



(三) 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系

共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间有确定的关系。例如, 共轭酸碱对 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 的 K_a 和 K_b 的关系可推导如下: