

全国高等院校农科大学化学系列教材

无机及分析化学 I

王日为 主编

苏秀荣 张树芹 李辉勇 副主编



科学出版社

www.sciencep.com

内容简介

全国高等院校农科大学化学系列教材

无机及分析化学 I

王日为 主编

苏秀荣 张树芹 李辉勇 副主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《全国高等院校农科大学化学系列教材》之一。全书共10章,内容按溶液与胶体基本知识、物质结构理论(包括原子、分子结构)、化学热力学与动力学基本原理、化学平衡的一般原理及水溶液中四大平衡顺序编排,符合课程特点及认知规律。在内容选取上将化学基本原理、基本知识 with 学科前沿、学生专业相结合,并适当扩展课程内容,注重培养学生的化学素质及运用化学知识解决专业实际问题的能力。

本书可作为高等农林院校农学、园艺、生物工程、环境科学、食品科学等相关专业的本科生教材,也可供相关专业教师及科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 I / 王日为主编. —北京:科学出版社,2008

(全国高等院校农科大学化学系列教材)

ISBN 978-7-03-022200-8

I. 无… II. 王… 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(2008)第 079034 号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴/责任校对:赵桂芬

责任印制:张克忠/封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年6月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008年6月第一次印刷 印张: 16 1/2 插页: 1

印数: 1—4 000 字数: 320 000

定价: 26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《全国高等院校农科大学化学系列教材》

总编委会

主任 周 杰 王日为

副主任 曲祥金 高吉刚 付 蕾 盛 锋 汪建民

委 员(按姓氏拼音排序)

杜凤沛 付 蕾 高吉刚 姜 林 李辉勇

刘 葵 倪春林 曲祥金 盛 锋 宋少芳

苏秀荣 汪建民 王日为 尹洪宗 张树芹

周 杰

《无机及分析化学 I》编委会

主 编 王日为

副主编 苏秀荣 张树芹 李辉勇

编 委(按姓氏拼音排序)

李辉勇 钱 萍 司秀云 苏秀荣 王日为

王艳芳 张 坤 张树芹

《全国高等院校农科大学化学系列教材》编写说明

通览国内外高等农林院校农业与生命科学类专业本科培养计划,基础化学系列课程的学分占必修课总学分的比例均在10%左右,分量之重,专业之所必需,显而易见。

近年来,我们先后参加了国家新世纪教改工程子项目,主持了山东省课程建设工程项目及校级精品课程建设等工作,对农科基础化学系列课程进行了系统研究。从宏观的角度探讨了农业与生命科学类专业对化学科学的研究与思维方法的需求,从微观与实用的角度提炼和整合了农科大学化学课程体系与教学内容,本着优化体系、精选内容,承前启后、有序安排的原则,构建了无机及分析化学、有机化学、大学化学实验的理论与实验课程体系,结合教育部考试中心、全国学位与研究生教育学会农林工作委员会拟订的全国硕士研究生入学统一考试农学门类联考考试大纲,制订了新的课程教学大纲。以此为基础,我们组织山东农业大学及兄弟院校多年从事农科基础化学课程教学的一线骨干教师编写了《全国高等院校农科大学化学系列教材》。

按照课程与教材对应的原则,本系列教材包括:《无机及分析化学 I》、《无机及分析化学 II》、《有机化学》、《大学化学实验》、《农科化学学习指导》。《全国高等院校农科大学化学系列教材》总编委会由周杰、王日为任主任,曲祥金、高吉刚、付蕾、盛锋、汪建民任副主任。

《全国高等院校农科大学化学系列教材》的出版,得到了山东农业大学及兄弟院校各级领导和同行们的大力支持,科学出版社的编辑同志们对教材的出版给予了大力支持并付出了辛勤劳动,在此向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中难免有不足之处,诚恳希望读者批评指正,不胜感激。

《全国高等院校农科大学化学系列教材》总编委会

2008年2月于山东农业大学

前 言

课程体系与教学内容的改革是高等教育改革的核心内容之一,作为高等农林院校一类重要基础课程,农科大学化学课程体系的构建与教学内容的优化与整合,一直是农科基础课程教学改革的重点。近十年来,我们先后完成了学校、省教育厅、教育部相关教学改革课题的研究工作,2006年,无机及分析化学被确定为山东农业大学1522课程建设工程首批重点建设课程;2007年,山东省启动了高等学校课程建设工程,“无机及分析化学”作为农科大学化学系列课程之一被纳入其中进行重点建设(山东省教育厅,项目编号:73106)。作为该项目成果之一,我们通过对国内外同类课程进行调研和系统分析,本着精选内容、优化组合、承前启后、有序安排的原则对内容体系进行了重组与编排,提出了新的教学大纲,并组织编写了本书。

本书具有以下特点:

(1) 采用了新的章节编排体系,充分考虑化学学科的特点及学生对化学知识的认知规律,全书按溶液与胶体基本知识、物质结构理论(包括原子、分子结构)、化学热力学与动力学基本原理、化学平衡的一般原理及水溶液中的四大平衡理论进行章节安排,对化学基本理论的讲解从微观到宏观、再到基本原理的应用,使知识的系统性及连贯性更强。

(2) 为了帮助学生了解教学基本要求,每章开篇设置了学习导航,简介背景知识及本章的教学重点与难点、教学要求。正文部分内容的取舍既考虑化学学科本身的要求,又考虑农业与生命科学专业对化学基本理论、基本知识、基本方法的需要,尽量避开深奥的化学原理的阐述和复杂公式的推导,对一些不作要求但又为了保持相关知识的系统性而保留的内容,在标题上加*表示。为了增加教材的可读性、扩大学生的知识面,每章末设置了知识扩展部分。

(3) 关于思考题与习题部分,以往教材均分成两部分,带来的问题是部分学习者不重视思考题的练习,往往将大量精力花在各种计算题上而忽视了一些定性知识与理论的学习。本书将思考题与习题合并,以期引起学习者足够的重视,同时对这部分内容进行了精选,为深化学生对基本概念与基本原理的理解提供必备素材。

(4) 文字简炼、叙述准确、通俗易懂,各类符号、计量单位符合国家标准。

本书由王日为任主编,苏秀荣、张树芹、李辉勇任副主编。参加本书编写的有:山东农业大学王日为(前言、第10章、附录)、王艳芳(第1章)、钱萍(第2、3章)、张树芹(第4章),山东农业大学苏秀荣、湖南农业大学李辉勇(第5章),山东农业大

学苏秀荣(第 6 章)、张坤(第 7、8 章)、司秀云(第 9 章)。

在本书的编写过程中,始终得到《全国高等院校农科大学化学系列教材》总编委会主任周杰教授的大力支持,他亲自参与并指导教学大纲及编写计划的制订。曲祥金、高吉刚、盛锋、汪建民等老师在本书的编写过程中给予了大力协助。山东农业大学教务处及化学与材料科学学院各位领导也对本书的编写给予了大力支持,在此一并表示感谢。

因编者水平所限,不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2008 年 2 月

目 录

《全国高等院校农科大学化学系列教材》编写说明

前言

第1章 溶液与胶体	1
学习导航	1
1.1 溶液	1
1.1.1 溶液浓度的表示方法	1
1.1.2 溶液浓度换算关系	3
1.2 稀溶液的依数性	5
1.2.1 溶液的蒸气压下降	5
1.2.2 溶液的沸点上升和凝固点下降	7
1.2.3 溶液的渗透压	10
1.2.4 依数性的应用	11
1.3 胶体	12
1.3.1 分散体系及其分类	12
1.3.2 分散度与表面能	13
1.3.3 界面现象	14
1.3.4 溶胶的性质	16
1.3.5 胶团结构	17
1.3.6 溶胶的稳定性和聚沉	19
1.3.7 高分子溶液及凝胶	20
知识扩展:表面活性剂简介	22
习题	25
第2章 原子结构与元素周期系	26
学习导航	26
2.1 玻尔理论	26
2.1.1 氢原子光谱	26
2.1.2 玻尔理论	27
2.2 核外电子运动的特殊性及其运动状态的描述	28
2.2.1 微观粒子的波粒二象性	28
2.2.2 波函数和原子轨道	31

2.2.3	四个量子数	32
2.2.4	概率密度和电子云	33
2.2.5	波函数和电子云的空间图像	34
2.3	多电子原子核外电子排布	36
2.3.1	屏蔽效应和钻穿效应	36
2.3.2	多电子原子的原子轨道近似能级图	37
2.3.3	多电子原子核外电子排布	38
2.4	原子结构与元素周期系	40
2.4.1	原子的电子层结构与元素周期系	40
2.4.2	原子结构与元素性质的周期性变化	42
	知识扩展:人类认识原子结构的历史	45
	习题	48
第3章	化学键与分子结构	50
	学习导航	50
3.1	离子键理论	50
3.1.1	离子键的形成条件及特点	50
3.1.2	离子键的强度与晶格能	51
3.1.3	离子的结构特征	51
3.2	共价键理论	53
3.2.1	现代价键理论	53
3.2.2	杂化轨道理论	56
3.2.3	价层电子对互斥理论*	60
3.2.4	分子轨道理论简介*	62
3.3	分子的极性和离子的极化*	66
3.3.1	分子的极性	66
3.3.2	分子的极化	66
3.3.3	离子的极化	67
3.4	分子间力和氢键	68
3.4.1	分子间力	68
3.4.2	氢键	69
3.5	晶体*	71
	知识扩展:蛋白质的立体结构和各种作用力	72
	习题	76
第4章	化学热力学基础	78
	学习导航	78

4.1	基本概念	78
4.1.1	系统与环境	78
4.1.2	状态与状态函数	79
4.1.3	过程和途径	79
4.1.4	热、功和热力学能	80
4.1.5	热力学第一定律	81
4.2	化学反应的热效应	82
4.2.1	恒容反应热与热力学能	82
4.2.2	恒压反应热与焐变	82
4.2.3	热力学标准态	83
4.2.4	化学反应进度	84
4.2.5	热化学方程式	85
4.3	化学反应焐变的计算	86
4.3.1	赫斯定律	86
4.3.2	标准摩尔生成焐与标准摩尔焐变	88
4.3.3	标准摩尔燃烧焐与标准摩尔焐变	90
4.4	化学反应的自发方向	91
4.4.1	化学反应的自发性	91
4.4.2	熵与热力学第三定律	93
4.4.3	吉布斯自由能	94
4.4.4	吉布斯-亥姆霍兹公式及其应用	97
4.5	生化标准态*	99
	知识扩展:微量量热法在生命科学研究中的应用	100
	习题	103
第5章	化学动力学基础	108
	学习导航	108
5.1	化学反应速率	108
5.1.1	化学反应速率的表示方法	108
5.1.2	化学反应历程	109
5.2	反应速率理论简介	110
5.2.1	双分子反应的碰撞理论	110
5.2.2	过渡状态理论	111
5.3	影响化学反应速率的因素	112
5.3.1	浓度对化学反应速率的影响	112
5.3.2	温度对化学反应速率的影响	116

5.3.3 催化剂对化学反应速率的影响	119
知识扩展:绿色催化	122
习题	125
第6章 化学平衡	127
学习导航	127
6.1 化学平衡常数	127
6.1.1 化学平衡及其特征	127
6.1.2 平衡常数	128
6.1.3 标准自由能变与标准平衡常数	132
6.1.4 多重平衡	134
6.1.5 化学平衡的有关计算	135
6.2 化学平衡的移动	137
6.2.1 浓度或压力对化学平衡的影响	137
6.2.2 温度对化学平衡的影响	139
知识扩展:耗散结构理论简介	141
习题	144
第7章 酸碱平衡	146
学习导航	146
7.1 电解质溶液概述	146
7.1.1 强电解质与弱电解质	146
7.1.2 酸碱质子理论	147
7.2 酸碱平衡及溶液的 pH 计算	149
7.2.1 质子条件	149
7.2.2 强酸(碱)溶液	150
7.2.3 一元弱酸(碱)溶液	151
7.2.4 多元弱酸(碱)溶液	153
7.2.5 两性物质溶液	155
7.3 酸碱平衡的移动	157
7.3.1 稀释定律	157
7.3.2 同离子效应与异离子效应	157
7.4 缓冲溶液	159
7.4.1 缓冲溶液的组成与作用原理	159
7.4.2 缓冲溶液 pH 的计算	160
7.4.3 缓冲容量和缓冲范围	161
7.4.4 缓冲溶液的配制	162

知识扩展:生命体系中的缓冲溶液	163
习题	165
第 8 章 沉淀溶解平衡	167
学习导航	167
8.1 沉淀溶解平衡常数	167
8.1.1 标准溶度积常数	167
8.1.2 标准溶度积常数和溶解度	168
8.2 沉淀的生成和溶解	169
8.2.1 溶度积规则	169
8.2.2 沉淀的生成和分步沉淀	170
8.2.3 沉淀的溶解	173
8.2.4 沉淀的转化	175
知识扩展:沉淀反应在冶金与医学中的应用实例	176
习题	178
第 9 章 氧化还原反应	180
学习导航	180
9.1 氧化还原反应概述	180
9.1.1 氧化数	180
9.1.2 氧化还原反应的基本概念	181
9.1.3 氧化还原反应方程式的配平	182
9.2 原电池和电极电势	183
9.2.1 原电池的组成与电池符号	183
9.2.2 电极电势	185
9.2.3 标准电极电势	186
9.3 影响电极电势的因素	188
9.3.1 能斯特方程	188
9.3.2 浓度对电极电势的影响	189
9.4 电极电势的应用	191
9.4.1 判断氧化还原反应进行的方向	191
9.4.2 判断氧化还原反应进行的程度	192
9.4.3 选择合适的氧化剂和还原剂	193
9.4.4 判断氧化还原反应进行的次序	193
9.5 元素的标准电极电势图	193
9.5.1 元素的标准电极电势图	193
9.5.2 标准电极电势图的应用	194

知识扩展:氢燃料电池	195
习题	197
第 10 章 配位化合物	200
学习导航	200
10.1 配合物的基本概念	200
10.1.1 配合物的定义和组成	200
10.1.2 配合物的化学式和命名	203
10.2 配合物的价键理论	205
10.2.1 配合物的磁性	205
10.2.2 配合物价键理论的基本要点	206
10.2.3 外轨型配合物与内轨型配合物	210
10.3 配位平衡	212
10.3.1 常见配位反应的类型	212
10.3.2 配位平衡常数	213
10.3.3 配位平衡的移动	216
10.4 螯合物	222
10.4.1 螯合物的形成	222
10.4.2 螯合物的稳定性	224
知识扩展:配位化合物在生命科学和分析化学中的应用	225
习题	227
参考文献	230
附录	231
附录 I 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus (298.15K, 100kPa)	231
附录 II 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数 (25°C, $I=0$)	237
附录 III 常用缓冲溶液	239
附录 IV 常见难溶电解质的溶度积 (18~25°C, $I=0$)	240
附录 V 标准电极电势 (298.15K)	241
附录 VI 一些常见配离子的标准稳定常数	246
附录 VII 部分金属离子与 EDTA 所形成螯合物的 $\lg K_s^\ominus$ (MY) (18~25°C)	246
附录 VIII 氨羧配位剂类配合物的稳定常数 (18~25°C, $I=0.1$)	247

第 1 章 溶液与胶体

学习导航

一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的体系称为分散体系。例如,蔗糖颗粒分散到水中成为溶液,水蒸气分散在空气中形成雾,奶油、蛋白质、乳糖等分散到水中形成牛奶等都属于分散体系。在分散体系内,分散质和分散剂可以是固体、液体和气体,科学实验、工农业生产和日常生活中分散剂是液体的分散体系较为常见,因此,研究液态分散体系具有十分重要的意义。本章主要讨论溶液和胶体两类分散体系,通过本章的学习,力求掌握各种浓度的表示方法及相关计算;掌握稀溶液依数性的基本概念、相关计算及其应用;了解分散体系的分类及特点;掌握溶胶的胶团结构、性质、稳定性以及聚沉规律;了解界面现象、离子吸附及其规律。

1.1 溶 液

物质以分子、离子或原子的形式分散于另一种物质中所形成的均匀、稳定的分散体系称为溶液。它分为气体溶液、液体溶液和固体溶液,通常所说的溶液是指液体溶液,最常见的溶液是水溶液,常简称为溶液。溶液中溶剂与溶质的相对含量对溶液的性质有很大影响,掌握溶质和溶剂之间量的关系非常必要。

1.1.1 溶液浓度的表示方法

表示溶液中各组分相对含量的物理量很多,以下为几种常见的溶液浓度表示方法。

1. 质量浓度

物质 B 的质量浓度用符号 ρ_B 表示,数学表达式为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-1)$$

ρ_B 的单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用单位有 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。质量浓度 ρ_B 不同于质量密度 ρ , 使用时应严格区分。

2. 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度用符号 c_B 表示, 数学表达式为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

由于 c_B 是由物质的量 n 导出的量, 因此使用时必须指明基本单元。选择的基本粒子可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合, 如 H_2SO_4 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。选择基本粒子组合单位形式即为基本单元, 基本单元不同, 物质的量的数值就不同。例如, 某重铬酸钾溶液以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基本单元时 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若以 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基本单元, 则 $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。显然, 基本单元不同, c_B 的数值不同。

除了系统的物质的量、物质的量浓度外, 需注明基本单元的量还有质量摩尔浓度、摩尔质量等。基本单元的选择可以按处理问题合理、使用方便的原则选择。基本单元一般注在物理量符号后面的括号内, 如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等。

3. 质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度用符号 b_B 表示, 定义为溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

式中, n_B 表示溶质的物质的量; m_A 表示溶剂的质量; b_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与 c_B 相比, b_B 具有不受温度影响的优点。

【例 1.1】 在 100 g 水中溶解 17.1 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), 求蔗糖的质量摩尔浓度 $b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ 。

解 已知 $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A}$$

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{17.1 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ kg}} = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4. 质量分数

物质 B 的质量分数用符号 w_B 表示, 定义为物质 B 的质量与混合物中各物质的总质量之比, 即

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

质量分数的结果可用小数或“某数 $\times 10^{-n}$ ”表示,常用“%”代表“ 10^{-2} ”。例如, $w(\text{HCl})=0.37$,指 HCl 的质量分数为 0.37,也可以表示为 37%。

5. 摩尔分数

物质 B 的摩尔分数用符号 x_B 表示,定义为物质 B 的物质的量与混合物的总物质的量之比,即

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-5)$$

式中, n_B 为 B 的物质的量; n 为混合物中各组分的总物质的量。

6. 体积分数

物质 B 的体积分数用符号 φ_B 表示,定义为在相同温度和压强下,物质 B 的体积与混合物总体积之比,即

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-6)$$

式中, V_B 表示物质 B 的分体积; V 表示混合物的总体积; φ_B 的量纲为 1。

7. (V_1+V_2) 表示法

例如, $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}(1+4)$ 表示浓硫酸与水以 1:4 的体积比相混合。若溶剂是水,则“ $+\text{H}_2\text{O}$ ”可省略,如 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}(1+4)$ 可简写为 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+4)$ 。

1.1.2 溶液浓度换算关系

溶液的组成可用不同的物理量表示,各物理量之间可以相互换算。常见换算公式有如下几种:

$$\rho_B = w_B \rho \quad (1-7)$$

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} \quad (1-8)$$

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B} \quad (1-9)$$

对于两组分溶液,有

$$b_B = \frac{w_B/M_B}{1-w_B} \quad (1-10)$$