

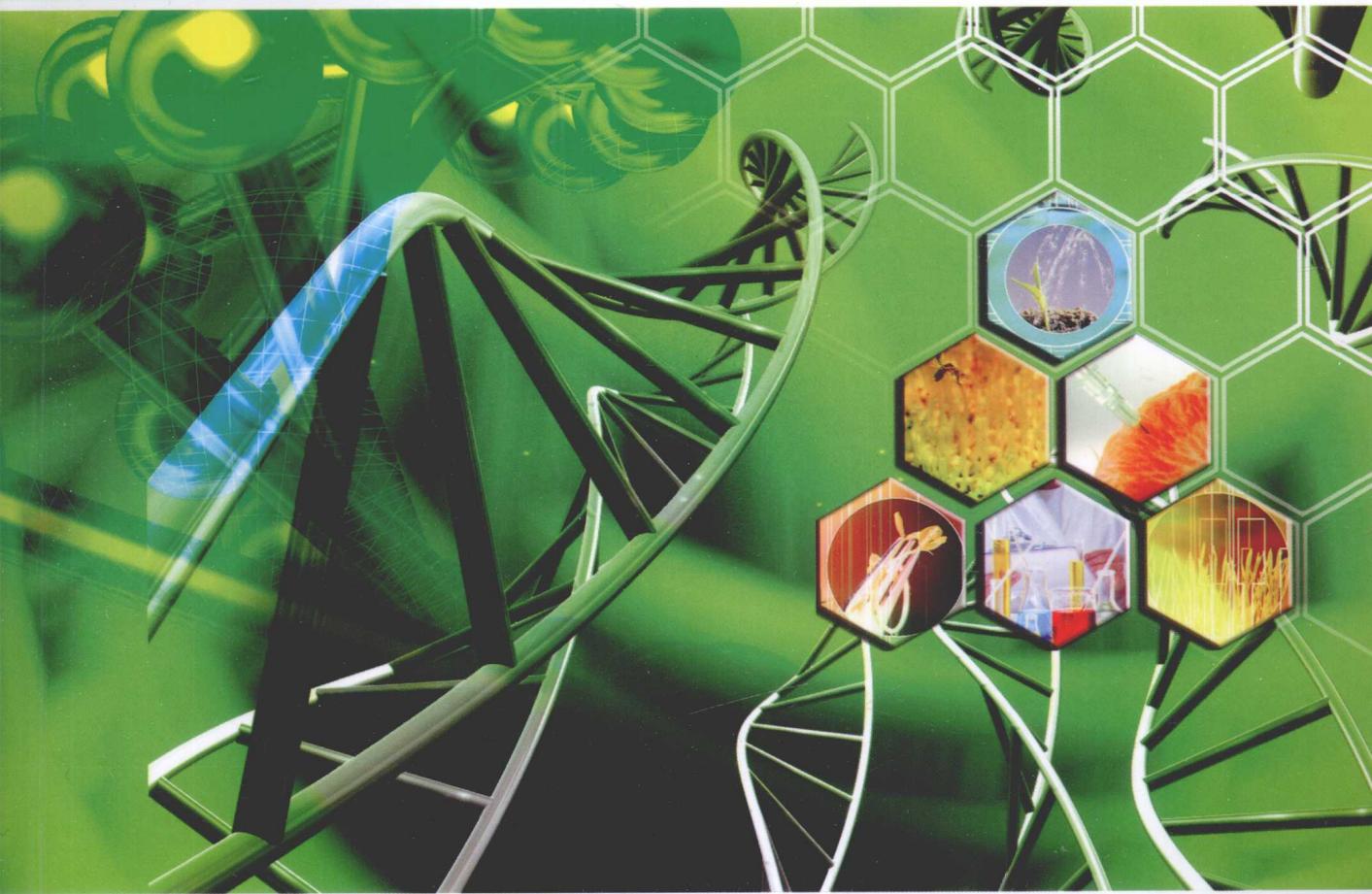
高等学校教材
GAODENG XUEXIAO JIAOCAI



无机化学与分析化学

Wuji Huaxue Yu Fenxi Huaxue

林培喜 朱玲 主编



哈尔滨工程大学出版社

高等学校教材

无机化学与分析化学

主编 林培喜 朱 玲

副主编 李 新 梁 多

孙振海

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学与分析化学 / 林培喜, 朱玲主编.

- 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2010.9

ISBN 978—7—81133—804—1

I . ①无… II . ①林… ②朱… III . ①无机化学 ②分析化学 IV . ①O61 ②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 099586 号

策划编辑: 刘伶凤

责任编辑: 胡毅

封面设计: 吴志鹏

出版发行: 哈尔滨工程大学出版社

经销: 广州科信图书发行有限公司

地址: 广州石牌华南师范大学高校教师村 EF 座 2 楼 邮政编码: 510631

销售热线: 020—85217508 85214646

印刷: 广州市诚誉彩印有限公司

开本: 787mm×1092mm 1/16

印张: 25.5

字数: 593 千

版次: 2010 年 9 月第 1 版

印次: 2010 年 9 月第 1 次

定价: 47.00 元

如发现因印刷质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换。

前　　言

化学作为一门中心学科，在社会的进步和石油化学工业的发展过程中发挥着巨大的作用。无机化学与分析化学是石油化工院校相关专业本科学生的一门专业基础课，它包括无机化学、分析化学和物理化学的一些基础知识和基本原理。对于学生来说，学好无机化学与分析化学这门课程是十分重要的，它可以为学习后续课程及从事科学研究打下必要的基础。为了适应高等教育的改革，培养面向 21 世纪的高素质应用型专业人才，本教材在编写时力争做到内容的基础性、科学性和先进性的同时，对许多内容进行了调整，更有利于相关专业少学时的教学，能使学生在较短时间内掌握基础化学知识，对提高教学质量有一定的意义。本书可供高等石油化工院校的相关专业的本科学生使用，也可供开设无机化学、分析化学课程的有关院校的教师使用和参考。

本书共为十九章，内容包括化学热力学基础、化学平衡、化学反应速率、酸碱平衡、难溶强电解质的沉淀-溶解平衡、氧化还原反应与电化学基础、原子结构和元素周期律、分子结构和晶体结构、配位化合物、s 区元素、p 区元素、过渡元素、定量分析中的误差与数据处理、滴定分析法、酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法和吸光光度法。

本书采用中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》所规定的符号和单位；化学名词采用全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》（科学出版社，1991 年第一版）所推荐的名称；配位化合物的命名及化学式的书写执行中国化学会 1980 年颁布的《化学命名原则》（科学出版社，1984 年第一版）的规定。热力学各有关数据主要取自《NBS 化学热力学性质表》（刘天和、赵梦月译，中国标准出版社，1998 年 6 月）和由此表数据计算得到的。

本书由广东石油化工学院林培喜和朱玲主编，广州科贸职业学院李新、梁多和哈尔滨学院孙振海为副主编，由哈尔滨医科大学徐春祥教授主审。参加本书编写的有广东石油化工学院谭丽泉（第一章、第二章）、朱玲（第三章、第四章、第五章）、陈东华（第九章）、邱宝渭（第十章）、莫桂娣（第十二章）、康新平（第十三章、第十六章）、林培喜（第十四章、第十五章、第十九章）、揭永文（第十七章）、李波（第十八章），广州科贸职业学院李新（第六章）、梁多（第八章），哈尔滨学院孙振海（第七章、第十一章）。哈尔滨医科大学齐炜绘制了全书的插图。

本书在编写时参考了一些学校的教材和正式出版的书刊中的有关内容，在此向有关的作者和出版社表示感谢。

限于编者水平，本书难免有错误和不当之处，恳切希望专家和同行及使用本书的教师和同学们提出宝贵的意见，以便重印或再版时改正。

编　者
2010 年 5 月

目 录

第一章 化学热力学基础	1
第一节 热力学第一定律	1
一、热力学的一些基本概念	1
二、热力学第一定律	2
三、焓	3
第二节 热化学	4
一、反应进度	4
二、热力学标准状态	5
三、化学反应的摩尔热力学能变和摩尔焓变	6
四、热化学方程式	7
五、赫斯定律	7
六、化学反应的标准摩尔焓变的计算	9
第三节 热力学第二定律	13
一、反应热与化学反应的方向	13
二、熵变与化学反应的方向	14
三、热力学第二定律的数学表达式	15
第四节 化学反应的摩尔吉布斯自由能变	16
一、吉布斯自由能	16
二、标准摩尔生成吉布斯自由能	16
三、化学反应的摩尔吉布斯自由能变的计算	17
四、温度对化学反应的摩尔吉布斯自由能变的影响	19
思考题	21
习题	21
第二章 化学平衡	23
第一节 可逆反应与化学平衡	23
一、可逆反应	23
二、化学平衡	24
第二节 标准平衡常数	24
一、标准平衡常数的定义	24
二、标准平衡常数表达式	25
第三节 标准平衡常数的实验测定与计算	25
一、标准平衡常数的实验测定	25
二、利用热力学数据计算标准平衡常数	26
三、利用多重平衡规则计算标准平衡常数	27

第四节 标准平衡常数的应用	28
一、计算平衡组成	28
二、判断化学反应进行的限度	29
三、预测化学反应的方向	30
第五节 化学平衡的移动	30
一、浓度对化学平衡的影响	31
二、压力对化学平衡的影响	31
三、温度对化学平衡的影响	32
思考题	33
习题	34
第三章 化学反应速率	36
第一节 化学反应速率及其表示方法	36
一、转化速率	36
二、反应速率	36
三、消耗速率和生成速率	37
第二节 浓度对化学反应速率的影响	38
一、元反应和复合反应	38
二、速率方程和速率系数	38
三、反应级数和反应分子数	40
第三节 温度对化学反应速率的影响	41
一、范托夫规则	41
二、阿伦尼乌斯方程	41
第四节 催化剂对化学反应速率的影响	42
一、催化剂与催化作用	42
二、酶的催化作用	44
思考题	44
习题	46
第四章 酸碱平衡	48
第一节 酸碱理论	48
一、酸碱电离理论	48
二、酸碱质子理论	48
三、酸碱电子理论	50
第二节 弱酸和弱碱的解离平衡	50
一、一元弱酸和一元弱碱的解离平衡	50
二、多元弱酸和多元弱碱的解离平衡	51
三、弱酸的标准解离常数与其共轭酸的标准解离常数的关系	52
第三节 酸、碱溶液中酸、碱组分的分布分数	53
一、一元弱酸溶液中酸、碱组分的分布分数	53
二、多元酸溶液中酸、碱组分的分布分数	54

第四节 酸、碱溶液 H_3O^+、OH^- 浓度的计算	56
一、一元弱酸溶液 H_3O^+ 浓度的计算	56
二、一元弱碱溶液 OH^- 浓度的计算	58
三、多元弱酸溶液 H_3O^+ 浓度的计算	59
四、多元弱碱溶液 OH^- 浓度的计算	60
五、两性物质溶液 H_3O^+ 浓度的计算	61
六、同离子效应和盐效应	62
第五节 缓冲溶液	64
一、缓冲溶液的组成及作用机理	64
二、缓冲溶液 pH 的计算	64
三、缓冲容量和缓冲范围	65
思考题	66
习题	67
第五章 难溶强电解质的沉淀-溶解平衡	68
第一节 难溶强电解质的标准溶度积常数	68
一、难溶强电解质的标准溶度积常数	68
二、难溶强电解质的标准溶度积常数与难溶强电解质的溶解度的关系	69
第二节 难溶强电解质沉淀的生成和溶解	70
一、溶度积规则	70
二、难溶强电解质沉淀的生成	71
三、难溶强电解质沉淀的溶解	71
四、同离子效应和盐效应	73
第三节 分步沉淀和沉淀的转化	74
一、分步沉淀	74
二、沉淀的转化	75
思考题	76
习题	76
第六章 氧化还原反应与电化学基础	78
第一节 氧化还原反应	78
一、氧化值	78
二、氧化剂和还原剂	79
三、氧化还原电对	80
四、氧化还原反应方程式的配平	80
第二节 原电池	82
一、原电池的组成	82
二、原电池的表示方法	84
三、原电池的电动势与反应的摩尔吉布斯自由能变的关系	84
第三节 电极电势	85
一、金属电极的电极电势的产生	85

二、标准电极电势的测定	86
三、能斯特方程	87
第四节 电极电势的应用	89
一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱	89
二、计算原电池的电动势	89
三、判断氧化还原反应的方向	90
四、确定氧化还原反应进行的限度	91
五、元素电势图	92
第五节 电解	94
一、电解原理	94
二、电解产物	95
第六节 化学电源	96
一、一次电池	96
二、二次电池	97
思考题	98
习题	99
第七章 原子结构和元素周期律	101
第一节 氢原子光谱和玻尔理论	101
一、氢原子光谱	101
二、玻尔理论	102
第二节 微观粒子的特性	103
一、微观粒子的波粒二象性	103
二、不确定原理	104
第三节 单电子原子的薛定谔方程及其解	105
一、单电子原子的薛定谔方程	105
二、单电子原子的波函数	106
三、量子数的物理意义	106
第四节 氢原子的原子轨道和电子云的图形	108
一、氢原子的原子轨道的角分布图	108
二、氢原子的电子云的角分布图	110
三、氢原子的径向分布图	111
第五节 多电子原子的结构	112
一、屏蔽效应和钻穿效应	112
二、鲍林能级图	113
三、基态原子的核外电子排布	114
第六节 元素周期表	117
一、原子的电子层结构与周期的关系	117
二、原子的电子层结构与族的关系	117
三、原子的外层电子组态与元素的分区	118

第七节 元素性质的周期性	119
一、原子半径	119
二、元素的电离能	120
三、元素的电子亲和能	121
四、元素的电负性	122
思考题	123
习题	124
第八章 分子结构和晶体结构	126
第一节 离子键和离子晶体	126
一、离子键	126
二、离子晶体	128
三、离子晶体的晶格能	131
四、离子极化	131
第二节 共价键和分子结构	134
一、现代价键理论	134
二、价层电子对互斥理论	139
三、杂化轨道理论	141
四、离域 π 键	144
五、原子晶体	145
第三节 分子间作用力、氢键和分子晶体	145
一、分子的极性	146
二、分子间作用力	147
三、氢键	148
四、分子晶体	149
思考题	150
习题	151
第九章 配位化合物	153
第一节 配位化合物的基本概念	153
一、配位化合物的定义	153
二、配位化合物的组成	153
三、配位化合物的命名	155
四、配位化合物的分类	156
第二节 配位化合物的空间结构和异构现象	156
一、配位化合物的空间结构	156
二、配位化合物的异构现象	157
第三节 配位化合物的价键理论	158
一、配位化合物的价键理论的基本要点	158
二、外轨型配合物和内轨型配合物	158
三、配位化合物的磁矩	159

第四节 融合物	161
一、融合物的形成及特殊稳定性	161
二、生物配体	161
第五节 配位个体的标准稳定常数和各级配位个体的分布	162
一、配位个体的逐级标准稳定常数	162
二、配位个体的逐级累积标准稳定常数和标准稳定常数	163
三、溶液中各级配位个体的分布	163
四、配位平衡的计算	165
第六节 配位个体的稳定性	166
一、中心原子对配位个体稳定性的影响	166
二、配体对配位个体稳定性的影响	166
三、螯合效应对配位个体稳定性的影响	167
四、空间位阻对配位个体稳定性的影响	167
第七节 配位平衡的移动	168
一、溶液 pH 对配位平衡的影响	168
二、沉淀剂对配位平衡的影响	168
三、氧化还原反应对配位平衡的影响	169
四、配体取代反应对配位平衡的影响	170
思考题	170
习题	171
第十章 s 区元素	174
第一节 氢	174
一、氢气的性质	174
二、氢气的制备	175
三、氢化物	175
第二节 碱金属和碱土金属	177
一、碱金属和碱土金属概述	177
二、碱金属和碱土金属单质	178
三、碱金属和碱土金属化合物	179
四、锂和铍的特殊性与对角线规则	184
思考题	186
习题	186
第十一章 p 区元素	188
第一节 p 区元素概述	188
第二节 硼族元素	189
一、硼族元素概述	189
二、硼族元素的单质	190
三、硼的化合物	191
四、铝的化合物	194

第三节 碳族元素	196
一、碳族元素概述	196
二、碳族元素的单质	197
三、碳的重要化合物	199
四、硅的重要化合物	201
五、锡和铅的重要化合物	202
第四节 氮族元素	205
一、氮族元素概述	205
二、氮族元素的单质	206
三、氮的化合物	207
四、磷的化合物	213
五、砷、锑和铋元素的化合物	217
第五节 氧族元素	220
一、氧族元素概述	220
二、氧和硫的单质	221
三、过氧化氢	222
四、硫的化合物	224
第六节 卤族元素	232
一、卤族元素概述	232
二、卤族元素的单质	233
三、卤化氢和卤化物	235
四、卤素的含氧酸及其盐	237
思考题	240
习题	241
第十二章 过渡元素	245
第一节 过渡元素概述	245
一、过渡元素的原子半径	245
二、过渡元素单质的物理性质	246
三、过渡元素单质的化学性质	247
四、过渡元素的氧化值	247
五、过渡元素离子的颜色	248
第二节 钛	248
一、钛的单质	248
二、钛的重要化合物	249
第三节 钨	250
一、钒的单质	250
二、钒的重要化合物	250
第四节 铬、钼和钨	251
一、铬、钼和钨的单质	251

二、铬的化合物	252
三、钼和钨的化合物	254
第五节 锰	256
一、锰的单制	256
二、锰的重要化合物	256
第六节 铁、钴和镍	258
一、铁系元素概述	258
二、铁的重要化合物	259
三、钴和镍的重要化合物	262
第七节 铂系元素	264
一、铂系元素概述	264
二、铂和钯的重要化合物	265
第八节 铜族元素	266
一、铜族元素概述	266
二、铜的重要化合物	268
三、银的重要化合物	271
第九节 锌族元素	272
一、锌族元素概述	272
二、锌的重要化合物	274
三、汞的重要化合物	276
思考题	278
习题	279
第十三章 定量分析中的误差与数据处理	284
第一节 误差及其产生的原因	284
一、系统误差	284
二、随机误差	284
第二节 误差的表示方法	285
一、准确度与误差	285
二、精密度与偏差	285
三、准确度与精密度的关系	287
第三节 实验数据的处理	288
一、随机误差的正态分布	288
二、置信度与平均值的置信区间	289
三、可疑测定值的取舍	290
四、分析结果的数据处理与报告	292
五、显著性检验	292
第四节 提高分析结果准确度的方法	293
一、选择适当的分析方法	293
二、减小测定误差	293

三、减小系统误差	294
四、减小随机误差	294
第五节 有效数字及其运算规则.....	294
一、有效数字	294
二、有效数字修约方法	295
三、有效数字的运算规则	295
思考题.....	296
习题.....	297
第十四章 滴定分析法.....	298
第一节 滴定分析法概述.....	298
一、滴定分析法的特点和术语	298
二、滴定分析法的分类	298
三、滴定分析法对化学反应的要求	299
四、滴定方式	299
第二节 基准物质和标准溶液.....	300
一、基准物质	300
二、标准溶液	301
第三节 滴定分析法的计算.....	301
一、滴定分析法的常用计算公式	301
二、滴定度	302
三、滴定分析法的有关计算	303
思考题.....	304
习题.....	304
第十五章 酸碱滴定法.....	306
第一节 酸碱指示剂.....	306
一、酸碱指示剂的变色原理	306
二、酸碱指示剂的变色范围	306
第二节 酸碱滴定曲线.....	307
一、强碱滴定强酸的滴定曲线	308
二、强碱滴定一元弱酸的滴定曲线	310
三、强碱滴定多元酸的滴定曲线	312
四、强酸滴定多元碱的滴定曲线	314
第三节 酸碱滴定的终点误差.....	315
一、一元强碱(酸)滴定一元强酸(碱)	316
二、一元强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	317
第四节 酸碱标准溶液的配制与标定.....	318
一、酸标准溶液	318
二、碱标准溶液	318
第五节 酸碱滴定法的应用.....	319

一、烧碱中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 质量分数的测定	319
二、凯氏定氮法	319
思考题	320
习题	321
第十六章 沉淀滴定法	323
第一节 莫尔法	323
第二节 佛尔哈德法	324
第三节 法扬司法	325
思考题	326
习题	326
第十七章 配位滴定法	327
第一节 配位滴定法概述	327
第二节 配位滴定的副反应系数和配位个体的条件稳定常数	329
一、配位滴定的副反应系数	329
二、配位个体的条件稳定常数	333
第三节 配位滴定曲线	334
一、EDTA 滴定曲线	334
二、影响配位滴定突跃范围的主要因素	336
第四节 金属指示剂	336
一、金属指示剂的作用原理	336
二、金属指示剂的理论变色点	338
第五节 配位滴定的终点误差和准确滴定的条件	339
一、配位滴定的终点误差	339
二、直接准确滴定金属离子的条件	340
三、配位滴定的最低 pH	341
第六节 配位滴定的方式及其应用	342
一、直接滴定法	342
二、返滴定法	343
三、置换滴定法	343
四、间接滴定法	344
思考题	344
习题	345
第十八章 氧化还原滴定法	347
第一节 条件电极电势	347
第二节 氧化还原滴定曲线	348
第三节 氧化还原滴定指示剂	351
一、自身指示剂	351
二、专属指示剂	351
三、氧化还原指示剂	351

第四节 高锰酸钾法	352
一、高锰酸钾法概述	352
二、 $KMnO_4$ 标准溶液的配制与标定	353
三、高锰酸钾法应用示例	353
第五节 碘量法	354
一、碘量法概述	354
二、标准溶液的配制与标定	355
三、碘量法应用示例	356
第六节 重铬酸钾法	357
一、重铬酸钾法概述	357
二、重铬酸钾法应用示例	357
思考题	358
习题	358
第十九章 吸光光度法	360
第一节 吸光光度法的基本原理	360
一、光的基本性质	360
二、物质对光的选择性吸收	361
三、吸收曲线	361
第二节 光吸收的基本定律	362
一、朗伯-比尔定律	362
二、偏离朗伯-比尔定律的原因	363
第三节 吸光光度法分析条件的选择	365
一、显色反应及其条件	365
二、测定波长的选择	367
三、吸光度范围的选择	368
四、参比溶液的选择	369
第四节 分光光度计	369
一、基本部件及性能	369
二、几种常用的分光光度计	370
第五节 吸光光度法的测定方法	372
一、单组分的测定	372
二、多组分的同时测定	372
思考题	373
习题	373
附录	375
附录一 298 K 时某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能和标准摩尔熵	375
附录二 298 K 时水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能和标准摩尔熵	378

附录三	298 K 时某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	380
附录四	298 K 时某些酸、碱的标准解离常数	381
附录五	298 K 时某些难溶强电解质的标准溶度积常数	382
附录六	298 K 时某些电对的标准电极电势	383
附录七	298 K 时部分配位个体的逐级累积标准稳定常数	384
附录八	一些化合物的摩尔质量	387
附录九	一些无机化合物的商品名或俗名	389

第一章 化学热力学基础

热力学是研究热与其他形式的能量之间的转化规律的一门科学。热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律，这两个定律都是人类的大量经验的总结，有着广泛的、牢固的实验基础。

利用热力学的定律、原理和方法研究化学反应以及伴随这些化学反应而发生的物理变化过程就形成了化学热力学。化学热力学主要研究和解决的问题有：

- (1) 化学反应及与化学反应密切相关的物理过程中的能量变化；
- (2) 判断化学反应进行的方向和限度。

第一节 热力学第一定律

一、热力学的一些基本概念

(一) 系统、环境和相

当人们以观察、实验等方法进行科学的研究时，往往将某一部分的物质或空间与其余部分分开，作为研究的对象。这部分作为研究对象的物质或空间称为系统，也称为体系。在系统以外，与系统有互相影响的其他部分称为环境。例如，研究氧气的性质时，氧气就是系统，而盛装氧气的容器以及容器以外的其他部分就是环境。

根据系统与环境之间在物质和能量方面的交换情况的不同，将系统分为敞开系统、封闭系统和隔离系统。

(1) 敞开系统 系统与环境之间既有物质的交换，又有能量的交换。所有生物体都属于敞开系统。

(2) 封闭系统 系统与环境之间没有物质的交换，但有能量交换。封闭系统是热力学中研究最多的系统，若不特别说明，通常就是指封闭系统。

(3) 隔离系统 系统与环境之间既没有物质的交换，也没有能量的交换。隔离系统也称为孤立系统。严格来讲，自然界中是不存在真正的隔离系统，每一物质的运动都是与它周围其他物质相互联系着和相互影响着的。在地球上任何系统都受地心引力的影响，而且也不可能绝对地隔热，但是当这些影响降低到很小，以致可以忽略时，可以近似地把一个系统看成是隔离系统。

举例来讲，一个具有隔热瓶塞的保温瓶，瓶内装有热水。现以瓶内的热水作为系统，瓶加塞使水不能蒸发，保温瓶性能良好，使热不能散失，则形成隔离系统；如果保温瓶的保温性能不好，瓶加塞使水不能蒸发，但热可以传出散失，则形成封闭系统；如果将瓶塞开启，瓶中热水蒸发一部分，热也可以传出散失，则形成敞开系统。

系统中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分称为相。相与相之间存在明显的界