



高等职业教育“十二五”规划教材

# 无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

赵晓华◎主编 孙迎东◎主审

中国轻工业出版社



高等职业教育“十二五”规划教材

# 无机及分析化学

赵晓华 主编

孙迎东 主审

常州大学图书馆  
藏书章



中国轻工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/赵晓华主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2012. 1

高等职业教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5019-8361-2

I. ①无… II. ①赵… III. ①无机化学-高等职业教育-教材②分析化学-高等职业教育-教材 IV. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 150228 号

责任编辑: 江 娟

策划编辑: 江 娟 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 锋尚设计 责任校对: 燕 杰 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京京都六环印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720×1000 1/16 印张: 14.75

字 数: 302 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-8361-2 定价: 30.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: [club@chlip.com.cn](mailto:club@chlip.com.cn)

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

101241J2X101ZBW

## 本系列教材编委会

(按姓氏笔画排列)

主 任 张家国

副主任 巩 健 毕德成 孙玉江 李 侠 陈献礼

委 员 王 玢 王玉珍 方 丽 石文山 苏传东  
李公斌 李志香 张 峰 张咏梅 何敬文  
陈红霞 郑法新 郑雪凌 赵 春 赵晓华  
胡本高 耿艳红 翟 江

顾 问 王树庆 亓俊忠 孙连富

## 《无机及分析化学》编写人员

**主 编** 赵晓华（滨州职业学院）

**副主编** 牛洪波（烟台职业学院）  
韩 娟（山东省农业管理干部学院）  
柏芳青（滨州职业学院）  
丁 新（日照职业技术学院）

**参 编**（按姓氏笔画排序）  
毕秋芸（淄博职业学院）  
孙清荣（山东科技职业学院）  
李 华（烟台职业学院）  
杨俊杰（齐鲁师范学院）  
邹佳佳（日照职业技术学院）  
张秀娟（烟台职业学院）  
韩德红（山东科技职业学院）  
缪金伟（东营职业学院）

**主 审** 孙迎东（滨州医学院附属医院）

# 《前 言

随着高等教育教学改革的不断深入,教学内容和课程体系都随之发生了较大的变化。为了适应高职高专培养目标的要求我们编写了《无机及分析化学》教材。

本教材根据生物类专业课程教学改革的要求组织编写。在编写过程中力求体现近年来高职高专的教学改革成果,突出高职高专的教学特点,本着深入浅出的指导思想和职业院校对基础课的“实用为主、够用为度、应用为本”的原则,把无机化学和分析化学知识有机地融合在一起。

在本教材的编写中,注重体现“项目化教学”的思想,以任务为载体,将知识点分散于各个项目的任务中,每个项目设定了一个或多个模块;采取以酸碱滴定技术为主,以点带面,强化学生的技能,加大了该部分技能训练在整部教材技能训练中所占的比例,精选了部分典型的思考练习题以对各知识点进行巩固。

本教材分为七个项目,包括无机化学基础知识(模块一由缪金伟编写,模块二由柏芳青编写)、分析化学的误差及数据处理技术(赵晓华编写)、分析化学的常用实验技术(模块一、模块二由孙清荣编写,模块三由杨俊杰编写)、酸碱滴定技术(赵晓华编写)、氧化还原滴定技术(韩德红编写)、配位滴定技术(毕秋芸编写)、沉淀分析技术(模块一、模块二、模块三由韩娟编写,模块四由邹佳佳编写);精选19个技能训练(1、2、3、4由李华编写,5、8、9、13、14、16、17、18、19由牛洪波编写,6、7、10、11、12、15由张秀娟编写),以促使学生技能的形成与提高。本教材由赵晓华担任主编,牛洪波、韩娟、柏芳青、丁新担任副主编。牛洪波、韩娟、柏芳青、丁新参加了审稿工作,孙迎东担任主审。全书由赵晓华统稿。

由于编者水平有限,且时间仓促,书中不足之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

# 《 目 录

## 1 项目一 | 无机化学基础知识

### 1 模块一 化学平衡

- 1 一、化学反应速率
- 4 二、化学平衡

### 9 模块二 物质结构

- 10 一、原子核外电子的运动状态
- 13 二、核外电子排布
- 19 三、元素性质的周期性变化
- 27 思考练习题

## 32 项目二 | 分析化学的误差及数据处理技术

### 32 模块一 定量分析基础理论

- 32 一、定量分析的任务
- 32 二、定量分析的分类
- 33 三、定量分析的程序

### 34 模块二 定量分析的误差

- 34 一、误差
- 36 二、准确度和精密度
- 38 三、有效数字
- 39 四、可疑值的取舍
- 41 思考练习题

## 42 项目三 | 分析化学的常用实验技术

### 42 模块一 滴定仪器操作技术

- 42 一、基础知识
- 43 二、常用滴定仪器
- 49 技能训练一 滴定分析基本操作训练
- 51 技能训练二 一般溶液的配制
- 53 技能训练三 标准溶液的配制

### 55 模块二 分析天平使用技术

- 56 一、电子天平及其分类
- 56 二、电子天平的校准
- 57 三、电子天平的使用方法
- 58 四、称量方法
- 59 五、电子天平的维护与保养

### 60 模块三 溶液配制与标定技术

- 61 一、溶液浓度
- 68 二、容量瓶
- 71 思考练习题
- 73 技能训练四 电子天平使用及溶液的配制练习
- 75 技能训练五 容量仪器的校准

## 78 项目四 | 酸碱滴定技术

### 78 模块一 滴定分析概述

- 78 一、基本概念
- 79 二、滴定分析的类型及反应条件
- 79 三、滴定的主要方式
- 80 四、基准物质与标准溶液
- 81 五、滴定分析的计算



**82 模块二 酸碱平衡**

- 82 一、基础知识
- 90 二、酸碱质子理论
- 94 三、盐类水解
- 99 四、同离子效应和缓冲溶液

**103 模块三 酸碱滴定**

- 103 一、酸碱指示剂
- 106 二、酸碱滴定曲线与指示剂的选择
- 111 思考练习题
- 113 技能训练六 盐酸标准溶液的配制与标定
- 115 技能训练七 氢氧化钠标准溶液的配制与标定
- 117 技能训练八 食醋中总酸度的测定
- 120 技能训练九 混合碱中  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的测定
- 123 技能训练十  $\text{pH}$  计测自来水的  $\text{pH}$

**126 项目五 | 氧化还原滴定技术****126 模块一 氧化还原反应和氧化还原平衡**

- 126 一、氧化还原反应
- 130 二、电极电势

**138 模块二 氧化还原滴定**

- 138 一、基础知识
- 140 二、常用的氧化还原滴定方法
- 147 思考练习题
- 148 技能训练十一 双氧水含量的测定（高锰酸钾法）
- 150 技能训练十二 葡萄糖含量的测定（碘量法）
- 152 技能训练十三 食盐中含碘量的测定
- 155 技能训练十四 铁矿石中全铁的测定

## 157 项目六 | 配位滴定技术

### 157 模块一 配位平衡

157 一、配合物及命名

162 二、配位平衡

### 168 模块二 配位滴定

168 一、配位滴定对化学反应的要求

168 二、配位滴定的标准溶液

173 三、金属指示剂

176 思考练习题

177 技能训练十五 EDTA 标准溶液的配制与标定

179 技能训练十六 自来水总硬度的测定

181 技能训练十七 结晶  $\text{AlCl}_3$  含量的测定

## 183 项目七 | 沉淀分析技术

### 183 模块一 沉淀溶解平衡及其影响因素

183 一、沉淀溶解平衡及溶度积

184 二、溶度积和溶解度的关系

185 三、影响沉淀溶解平衡的因素

### 188 模块二 溶度积规则及其应用

188 一、溶度积规则

188 二、溶度积规则的应用

### 196 模块三 沉淀滴定法

196 一、莫尔法

198 二、佛尔哈德法

200 三、法扬斯法

### 202 模块四 质量分析法

- 202 一、概述
- 204 二、沉淀的溶解度及其影响因素
- 204 三、质量分析的计算
- 207 思考练习题
- 209 技能训练十八 酱油中氯化钠含量的测定
- 211 技能训练十九 钡盐中钡含量的测定

## 214 附录

214 一 常用酸碱溶液的质量分数、相对密度和溶解度

215 二 弱酸、弱碱的电离平衡常数  $K^{\ominus}$  (298.15K)

216 三 标准电极电势表

218 四 难溶电解质的溶度积常数

220 五 常见配离子的稳定常数

## 222 参考文献

## 项目一

## 无机化学基础知识

### 模块一 化学平衡

#### 知识目标

1. 了解化学反应速率的概念；掌握浓度、温度对反应速率的影响。
2. 了解化学平衡的概念，理解化学平衡常数的意义。
3. 掌握化学平衡移动的影响因素。

#### 能力目标

1. 学会化学平衡的有关计算。
2. 能够判断反应方向。

就化学研究而言，一个化学反应能否被利用，需要考虑三个问题：①反应能否发生，即化学热力学问题；②反应进行的速率，这是化学动力学问题，对于有益的化学反应，需要提高反应速率，节省反应时间，提高经济效益；③反应的产率问题，即化学平衡问题，对于我们需要的反应，应尽可能多地使反应物转化为生成物，提高原材料的利用率，降低成本。研究的目的在于控制反应速率，使其按我们希望的速率进行。

### 一、化学反应速率

#### （一）反应速率的表示方法

##### 1. 平均速率

定义：反应速率是指在一定条件下，反应物转变为生成物的速率。化学反应速率经常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c_i}{\Delta t}$$

一般浓度单位用 mol/L, 时间单位用 s 来表示, 因此, 一般反应速率单位为 mol/(L·s)。

例如, 在给定条件下, 合成氨反应

|                |              |                 |                                   |
|----------------|--------------|-----------------|-----------------------------------|
|                | $\text{N}_2$ | $+ 3\text{H}_2$ | $\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ |
| 起始浓度 (mol/L)   | 2.0          | 3.0             | 0                                 |
| 2s 末浓度 (mol/L) | 1.8          | 2.4             | 0.4                               |

该反应平均速率若根据不同物质的浓度变化可分别表示为 (以下时间内的平均反应速率):

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = -\frac{\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta t} = -\frac{(1.8-2.0)(\text{mol/L})}{(2-0)\text{s}} = 0.1 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

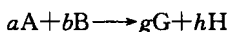
$$\bar{v}_{\text{H}_2} = -\frac{\Delta c_{\text{H}_2}}{\Delta t} = -\frac{(2.4-3.0)(\text{mol/L})}{(2-0)\text{s}} = 0.3 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta c_{\text{NH}_3}}{\Delta t} = \frac{(0.4-0)(\text{mol/L})}{(2-0)\text{s}} = 0.2 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

可以看出

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3} \bar{v}_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \bar{v}_{\text{NH}_3}$$

对于一般的化学反应



则有

$$\bar{v} = \frac{1}{a} \bar{v}_{\text{A}} = \frac{1}{b} \bar{v}_{\text{B}} = \frac{1}{g} \bar{v}_{\text{G}} = \frac{1}{h} \bar{v}_{\text{H}}$$

上述反应速率为该反应在一段时间内的平均速率。

## 2. 瞬时速率

实验证明, 几乎所有化学反应的速率都随反应时间的变化而不断变化。一般来说, 反应刚开始时速率较快, 随着反应的进行, 反应物浓度逐渐减少, 反应速率不断减慢。因此有必要应用瞬时速率的概念精确表示化学反应在某一指定时刻的速度。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_i}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

用作图的方法可以求出反应的瞬时速率。

由于瞬时速率真正反映了某时刻化学反应进行的快慢, 所以比平均速度更重要, 有着更广泛的应用。故以后提到反应速率, 一般指瞬时速率。

## (二) 影响化学反应速率的因素

反应速率的大小首先取决于参加反应的物质本性 (物质的分子结构、化学键等), 其次是外界条件, 如反应物的浓度、反应温度和催化剂等。

### 1. 浓度对化学反应速率的影响

(1) 基元反应和非基元反应 通常的化学方程式不代表真正实际的反应历程, 仅为反应物与最终产物之间的化学计量关系, 从反应式 (总反应式) 看不出反应的中间历程。

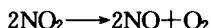
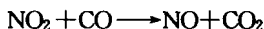
例如常见的 (气相) 反应:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

机理:  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$  ①(快反应)

$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  ②(慢反应)

上述反应历程中的每一步反应,都是分子间同时相互碰撞作用后直接得到产物,这样的反应叫基元反应(或元反应),也即一步完成的化学反应。其中,①是快反应;②是慢反应,决定反应的速率。

例如:



这些反应都是基元反应,又称简单反应(只有一个基元反应构成的反应)。

大多数反应是多步完成的,这些反应称为非基元反应,或复杂反应。

真正的基元反应不多,绝大多数反应是复杂反应。是基元反应还是复杂反应由实验确定。

(2) 质量作用定律 对于基元反应,在给定温度下反应速率与各反应物的浓度的幂乘积(以基元反应中该物质的化学计量数为指数)成正比。这一规律称为质量作用定律。

如在一定温度下,下列基元反应



其反应速率为

$$v \propto [\text{c}_\text{A}]^a \cdot [\text{c}_\text{B}]^b$$

$$v = k \cdot [\text{c}_\text{A}]^a \cdot [\text{c}_\text{B}]^b$$

式中  $k$ ——速率常数

当  $\text{c}_\text{A} = \text{c}_\text{B} = 1\text{mol/L}$  时,  $v$  与  $k$  在数值上相等。故速率常数  $k$  就是某反应在一定温度下,反应物为单位浓度时的反应速率,速率常数的大小是由反应物的本性所决定的,不随反应物的浓度变化而变化。在相同条件下,不同反应的速率常数不同。 $k$  值越大,反应速率越快。同一反应,  $k$  随温度变化而变化,一般情况下,温度升高,  $k$  增大。

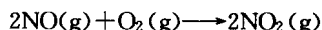
$v = k \cdot [\text{c}_\text{A}]^a \cdot [\text{c}_\text{B}]^b$  中浓度项的幂称为反应级数。其中  $a$  是反应物 A 的级数,  $b$  是反应物 B 的级数,  $a + b$  为总反应物级数。

质量作用定律虽然可以定量地说明反应物浓度与反应速率的关系,但它有一定的应用范围和条件,在使用时应注意以下几点:

① 质量作用定律只能适用于“基元反应”。有的非基元反应的速率表达式也符合质量作用定律,那只是巧合,不能以此推断该反应为基元反应。对于非基元反应,不能用质量作用定律直接得到速率方程。需要通过实验手段,确定反应历程。

因为对复杂反应,其反应式中只表示反应物、产物及其计量关系,未反应出

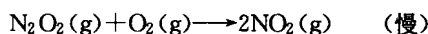
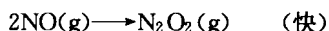
反应历程。如反应：



据实验结果，此反应的速率与  $\text{O}_2$  浓度的 1 次方成正比，与  $\text{NO}$  浓度的 1 次方而不是 2 次方成正比。其反应速率方程为：

$$v = k c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}$$

经研究，此反应分两步进行：



总反应的速率取决于最慢的一步（定速步骤）的反应速率，所以，其反应速率方程式为：

$$v = k c_{\text{NO}} c_{\text{O}_2}$$

由此可见，在使用质量作用定律表示时，必须根据实验定一个反应是不是基元反应，而不能简单地根据总反应方程式写出其质量作用定律表示式。

② 稀溶液进行的反应，若溶剂参与反应，其浓度不写入质量作用定律表示式，因为溶剂大量存在，其量改变甚微，可近似看作常数，合并到速率常数项中。

③ 纯液体、纯固体参加的多相反应，若它们不溶于其他介质，则其浓度不出现在质量作用定律表示式中。

④ 气体的浓度可以用分压表示。

## 2. 温度对化学反应速率的影响

温度是影响化学反应的重要因素之一。对于一般化学反应来说，升高温度，反应速率显著增大。一般地，在反应物浓度相同的情况下，温度每升高  $10^\circ\text{C}$ ，反应速率大约增加到原来的 2~4 倍，相应的速率常数也按相同的倍数增加。

## 二、化学平衡

### （一）可逆反应与化学平衡

#### 1. 可逆反应

在同一条件下，能向正方向进行又能向逆方向进行的反应称为可逆反应。绝大多数化学反应都具有可逆性，都可在不同程度上达到平衡。

#### 2. 化学平衡

化学平衡的建立是以可逆反应为前提的。从动力学角度看，反应开始时，反应物浓度较大，产物浓度较小，正反应速率大于逆反应速率。随反应进行， $v_{\text{正}}$

由大到小,  $v_{\text{逆}}$  由小到大, 一定时间后  $v_{\text{正}}$  与  $v_{\text{逆}}$  相等, 系统中各种物质的浓度不再发生变化, 建立了一种动态平衡, 称作化学平衡。

化学平衡具有逆、等、动、定、变的特点。

- (1) 化学平衡的研究对象是可逆反应。
- (2) 平衡时正反应速率与逆反应速率相等,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 。
- (3) 化学平衡是动态平衡,  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$ 。
- (4) 平衡时各组分含量保持恒定。
- (5) 当外界条件改变时, 平衡一般要发生改变。

## (二) 标准平衡常数

### 1. 标准平衡常数

在恒温下, 可逆反应无论从正反应开始, 或是从逆反应开始, 最后达到平衡时, 尽管每种物质的浓度或分压在各个系统中并不一致, 但生成物平衡时相对浓度或相对分压的乘积与反应物平衡时相对浓度或相对分压的乘积之比却是一个恒定值。



浓度标准平衡常数 (标准浓度  $c^\ominus = 1 \text{ mol/L}$ )

$$K_c^\ominus = \frac{(c_{\text{CO}}/c^\ominus) \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}}/c^\ominus)}{(c_{\text{CO}_2}/c^\ominus) \cdot (c_{\text{H}_2}/c^\ominus)}$$

分压标准平衡常数 (标准压力 = 100 kPa)

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)}{(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)}$$

如果一个反应系统有气体、溶液、纯液体或固体参加, 则气体用  $p$ 、溶液用  $c$  表示, 纯液体和固体不表示在平衡常数表达式中。在以上两式中的  $c/c^\ominus$  可以用  $c'$  表示,  $p/p^\ominus$  可以用  $p'$  表示。

### 2. 书写标准平衡常数时的注意事项

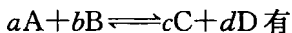
- (1) 平衡常数中, 生成物相对浓度 (或相对分压) 相应方次的乘积作分子, 反应物相对浓度 (或相对分压) 相应方次的乘积作分母, 每一反应物 (或生成物) 的相应方次为反应方程式中各物质的计量系数。
- (2) 标准平衡常数中, 气态物质的量以相对分压表示, 溶液中的物质 (溶质) 的量用相对浓度表示, 纯液体和纯固体不出现在  $K^\ominus$  表达式中 (视为 1)。
- (3) 平衡常数表达式必须与化学方程式对应, 同一化学反应, 方程式的写法不同时, 其平衡常数的数值也不相同。

### 3. 平衡常数的意义

- (1) 可以用于判断一个可逆反应在特定条件下向正反应方向进行的程度  $K^\ominus$  越大, 反应向正方向进行得越完全;  $K^\ominus$  越小, 反应向逆方向进行得越完全。 $10^{-3} < K^\ominus < 10^3$  时, 反应物部分转化为生成物。



(2) 判断反应进行的方向 一个反应是否达到平衡可用平衡常数与反应商比得出结论。反应商是任意状态下, 产物浓度幂的乘积与反应物浓度幂的乘积之比, 用  $Q$  表示。如反应



$$Q = c_C^c c_D^d / c_A^a c_B^b$$

反应商与平衡常数的书写原则相同, 但式中各个物质的浓度为任意状态下的浓度或分压, 分别称为浓度商 ( $Q_c$ ) 或压力商 ( $Q_p$ )。

当  $K^\ominus = Q$  时, 反应处于平衡状态; 当  $K^\ominus \neq Q$  时, 反应处于非平衡状态。当反应处于非平衡状态时, 有如下两种可能的情况:

$K^\ominus > Q$ , 反应向正方向进行, 产物浓度增大, 反应商增大, 至  $K^\ominus = Q$ ;

$K^\ominus < Q$ , 反应向逆方向进行, 反应物浓度增大, 反应商减小, 至  $K^\ominus = Q$ 。

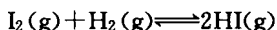
由上述讨论可得判断反应方向和反应限度的判据如下:

$K^\ominus > Q$ , 反应正向进行;

$K^\ominus < Q$ , 反应逆向进行;

$K^\ominus = Q$ , 反应达到平衡, 此刻反应达该条件下的最大限度。

例题 1: 已知 698.1K 时, 下列反应:



反应达到平衡时,  $I_2$  的分压  $p_{I_2} = 4.278\text{kPa}$ ,  $H_2$  和  $HI$  的分压分别为  $p_{H_2} = 26.47\text{kPa}$ ,  $p_{HI} = 78.54\text{kPa}$ , 求标准平衡常数  $K^\ominus$ 。

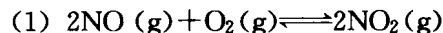
解:

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{(p_{HI}/p^\ominus)^2}{(p_{H_2}/p^\ominus)(p_{I_2}/p^\ominus)} \\ &= \frac{(78.54/100)^2}{(26.47/100)(4.278/100)} \\ &= 54.74 \end{aligned}$$

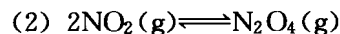
#### 4. 多重平衡的平衡常数

在一个化学过程中, 若同时存在着多个平衡, 且有同一种物质同时参与了几种平衡, 这种现象称为多重平衡。

例如  $NO$ 、 $O_2$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$  共存于同一反应容器中, 此时, 至少有三种平衡同时存在:



$$K_1^\ominus = \frac{(p_{NO_2}^\ominus)^2}{(p_{NO}^\ominus)^2 p_{O_2}^\ominus}$$



$$K_2^\ominus = \frac{p_{N_2O_4}^\ominus}{(p_{NO_2}^\ominus)^2}$$

