

● 高 等 学 校 教 材

无机及分析化学

张绪宏 尹学博 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

无机及分析化学

Wuji ji Fenxi Huaxue

张绪宏 尹学博 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是为了适应高等学校教学改革发展的需要,在不增加学生课业负担的前提下,保证相关专业的学生能够学习到足够的化学知识,将无机化学和分析化学整合后编写而成的。全书共 16 章,主要包括热力学、动力学、原子结构、分子结构、配位化合物的结构、晶体结构、元素性质、四大化学平衡及相应的滴定分析、分光光度分析法以及数据处理等基础知识,每章后附习题。本书内容丰富,难度适中,注重强化基础理论和数据推导。

本书可作为高等学校生物科学、医学、药学、环境科学等专业的化学基础课教材,也可作为化学、化工、材料等相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 张绪宏, 尹学博编. —北京: 高等教育出版社, 2011. 8

ISBN 978-7-04-031955-2

I. ①无… II. ①张… ②尹… III. ①无机化学-高等学校-教材 ②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 114843 号

策划编辑 郭新华

责任编辑 李颖

封面设计 于文燕

版式设计 马敬茹

插图绘制 尹莉

责任校对 金辉

责任印制 田甜

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印刷 北京鑫海金澳胶印有限公司

开本 787mm × 1092mm 1/16

印张 28

字数 690 千字

插页 1

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

版次 2011 年 8 月第 1 版

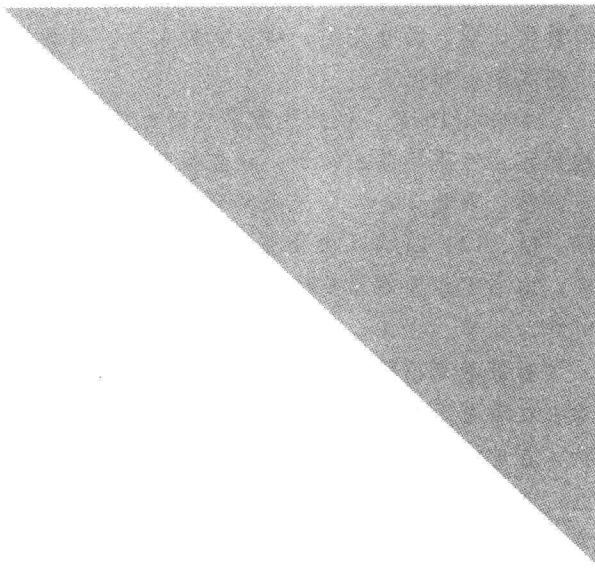
印次 2011 年 8 月第 1 次印刷

定价 40.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 31955-00



前 言

“无机化学”和“分析化学”是生物科学、医学、药学等专业重要的基础课，担负着培养学生掌握基本化学知识和思维的重要任务。从 20 世纪 80 年代，我们为南开大学生物专业开设“无机及分析化学”课程，为五所医学院校（天津医科大学、北京中医药大学、河北医科大学、哈尔滨医科大学和天津中医药大学）预科生开设“无机化学”和“分析化学”。但我们早期的课程更像无机化学和分析化学的简单加和，先讲无机化学，再讲分析化学，两部分内容缺乏交融和结合。同时，随着科学技术的发展，某些技术手段，如传统的滴定分析，正逐渐被快速、灵敏的仪器分析所取代，但这部分又是培养学生实验技能不可缺少的内容；高等教育改革日益深化，逐渐实现课程的整合和相应课时的调整。为适应科学技术的发展和教学改革的需要，有必要将“无机化学”和“分析化学”知识体系、内容结构和教学方法进行优化整合。本书是我们集多年的教学经验，结合生物科学、医学、药学等专业的特点，通过不断完善“无机及分析化学”讲义，将无机化学和分析化学内容相互渗透、相互结合编写而成。编写过程力求做到以下几点：

基础知识与专业内容相结合。反映近 30 年南开大学非化学化工类专业“无机及分析化学”课程体系改革的经验与成果，着力体现理论教学与实际应用结合，基础知识掌握与能力提高结合的编排理念。与这些专业培养方案结合，实现化学基础与生物科学类专业的融合，使本课程具有专业特色。突出对学生基本化学素养和化学思维的培养，为学习专业知识奠定基础。

知识整合与内容完整相结合。为凝练主题、紧凑结构，对“无机化学”和“分析化学”的课程内容与知识点进行了重新组织和设计，如四大平衡与对应的滴定分析合为一体，将热力学基本原理应用于四大平衡与滴定分析。建立了一个知识全面、无缝衔接的“无机及分析化学”新体系。

内容丰富与讲授灵活相结合。全书内容丰富、覆盖面广，教师可根据不同院校、不同专业

的教学计划、课时分配,结合本校条件,对教学内容、教学深度进行相应调整,其余部分可用于拓宽学生知识面。

本书共 16 章,包括热力学、动力学、原子结构、分子结构、配位化合物的结构、晶体结构和元素性质等基础知识,还包括酸碱滴定分析、配位滴定分析、沉淀滴定分析、氧化还原滴定分析、重量分析、分光光度分析和数据处理等分析化学的内容。本书第 1、2、3、7、8、9、10、11、12、14 章主要由张绪宏编写;第 4、5、6、13、15、16 章以及附录主要由尹学博整理。本书可作为高等院校生物科学、医学、药学、环境科学等专业本科阶段的基础课教材,亦可作为化学、化工、材料等相关专业的参考教材。

高等教育出版社郭新华编辑和李颖编辑负责书稿的策化和编辑加工,付出了繁重的劳动;本书在编写及课程讲授过程中,得到了南开大学校方以及化学学院和生命科学学院的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

本书虽历经数年,几易其稿,但限于编者的学识水平,缺点、错误和疏漏在所难免,恳请读者不吝指正。

编者

于南开园

目 录

第 1 章 计量单位·有效数字	1
1.1 法定计量单位	1
1.2 有效数字及其运算	4
1.2.1 有效数字	4
1.2.2 有效数字的运算规则	4
习题	6
第 2 章 气体和溶液	7
2.1 气体	7
2.1.1 气体定律	7
2.1.2 理想气体状态方程	8
2.1.3 实际气体	9
2.1.4 道尔顿气体分压定律	11
2.2 溶液	13
2.2.1 分散体系	13
2.2.2 溶液的浓度	14
2.2.3 水的相变与相图	16
2.2.4 非电解质稀溶液的依数性	20
2.2.5 强电解质溶液的依数性和活度	27
习题	30
第 3 章 化学反应速率	32
3.1 化学反应速率	32
3.1.1 化学计量数和反应进度	32

3.1.2 化学反应速率的定义	35
3.1.3 反应速率的实验测定	36
3.2 浓度对反应速率的影响	36
3.2.1 基元反应	36
3.2.2 质量作用定律	37
3.3 反应级数的确定	38
3.3.1 一级反应的动力学方程	38
3.3.2 二级反应的动力学方程	40
3.3.3 零级反应的动力学方程	41
3.3.4 确定反应级数和速率常数的方法	42
3.4 温度对反应速率的影响	47
3.4.1 阿仑尼乌斯方程	47
3.4.2 玻耳兹曼能量分布定律	48
3.4.3 临界能(阈能)和活化能	49
3.5 基元反应速率理论	50
3.5.1 碰撞理论	50
3.5.2 过渡状态理论简介	54
3.6 催化剂对反应速率的影响	54
习题	56
第4章 热力学基本原理	59
4.1 热力学第一定律	59
4.1.1 基本概念	59
4.1.2 热力学第一定律	61
4.1.3 化学反应的热效应	66
4.1.4 标准生成焓	69
4.2 热力学第二定律	70
4.2.1 热力学第二定律的历史发展	70
4.2.2 热力学第二定律	71
4.2.3 吉布斯自由能及其应用	77
4.2.4 ΔG 的计算	80
4.3 化学平衡	82
4.3.1 可逆反应	82
4.3.2 化学平衡	82
4.3.3 经验平衡常数	83
4.3.4 化学反应等温式和标准平衡常数	84
4.3.5 多重平衡	88
4.4 化学反应的方向和限度	89
4.5 化学平衡的移动	90

4.5.1 浓度对化学平衡的影响	90
4.5.2 压力对化学平衡的影响	91
4.5.3 温度对化学平衡的影响	93
4.5.4 催化剂对化学平衡的影响	94
习题	94
第5章 酸碱平衡·酸碱滴定分析	98
5.1 酸碱平衡	98
5.1.1 酸碱质子理论	98
5.1.2 酸碱平衡	101
5.2 弱酸、弱碱各型体的分布系数	104
5.2.1 一元弱酸在水溶液中各型体的分布系数	104
5.2.2 多元弱酸在水溶液中各型体的分布系数	105
5.3 酸、碱水溶液中 H^+ 浓度的计算	106
5.3.1 物料平衡、电荷平衡、质子平衡	106
5.3.2 酸、碱水溶液中 H^+ 浓度的计算	108
5.4 缓冲溶液	112
5.4.1 缓冲溶液的缓冲容量	112
5.4.2 缓冲溶液 pH 的计算	114
5.4.3 常用缓冲溶液	115
5.4.4 标准缓冲溶液	115
5.5 酸碱滴定分析	116
5.5.1 基本概念	116
5.5.2 酸碱指示剂	119
5.5.3 酸碱滴定法的基本原理	120
5.5.4 终点误差	126
5.5.5 酸碱标准溶液的配制与标定	127
5.6 酸碱滴定法应用示例	128
5.6.1 混合碱中有关组分的测定	128
5.6.2 铵盐中氮的测定	129
5.6.3 磷的测定	130
5.6.4 硼酸的测定	131
习题	131
第6章 配位平衡·配位滴定分析	133
6.1 配位化合物	133
6.1.1 配位化合物的基本概念	133
6.1.2 配位平衡	134
6.2 配位滴定分析	137
6.2.1 概述	137

6.2.2	EDTA 滴定金属离子的副反应系数	138
6.2.3	配合物的条件稳定常数	141
6.2.4	配位滴定基本原理	142
6.2.5	终点误差	145
6.2.6	单一离子滴定的最高酸度、最低酸度与最佳酸度	148
6.2.7	混合离子的选择滴定	149
	习题	153
第 7 章	沉淀溶解平衡·重量分析法及沉淀滴定分析	154
7.1	难溶电解质的沉淀溶解平衡	154
7.1.1	沉淀溶解平衡与溶度积常数	154
7.1.2	影响沉淀溶解度的因素	156
7.1.3	沉淀的生成与溶解	159
7.1.4	沉淀的转化	161
7.1.5	分步沉淀	162
7.2	重量分析法	165
7.2.1	概述	165
7.2.2	沉淀的形成过程	166
7.2.3	影响沉淀纯度的因素	167
7.2.4	沉淀条件的选择	169
7.2.5	有机沉淀剂	171
7.2.6	重量分析法的计算	172
7.3	沉淀滴定分析	172
7.3.1	莫尔法(使用铬酸钾作指示剂)	172
7.3.2	佛尔哈德法(使用铁铵矾作指示剂)	174
7.3.3	法扬司法(使用吸附指示剂)	176
	习题	177
第 8 章	氧化还原反应·氧化还原滴定分析	179
8.1	氧化还原反应	179
8.1.1	氧化还原方程式的配平	179
8.1.2	原电池的电动势和电极电势	182
8.1.3	电极电势的测量	187
8.1.4	能斯特方程	188
8.1.5	电极电势的应用	190
8.1.6	元素电势图及其应用	192
8.2	氧化还原滴定分析	194
8.2.1	条件电极电势	194
8.2.2	氧化还原滴定基本原理	195
8.3	氧化还原滴定分析的应用	199

8.3.1 高锰酸钾法	199
8.3.2 重铬酸钾法	202
8.3.3 碘量法	202
8.4 电势分析	204
8.4.1 指示电极和参比电极	205
8.4.2 电势滴定法	205
8.4.3 直接电势法	207
习题	217
第9章 误差和数据处理	220
9.1 误差及其分类	220
9.1.1 系统误差	220
9.1.2 随机误差	221
9.2 随机误差的分布	221
9.2.1 总体和样本	221
9.2.2 频率密度直方图	221
9.2.3 正态分布	223
9.3 平均值的正态分布及标准偏差	225
9.4 对真值 μ 的估计——区间估计	226
9.4.1 根据正态分布求置信区间	226
9.4.2 少量测量数据的统计处理	227
9.5 显著性检验	229
9.5.1 u 检验法(已知 σ)	230
9.5.2 t 检验法(未知 σ)	231
9.5.3 离群值的检验	231
习题	232
第10章 原子结构	234
10.1 经典的核模型	234
10.1.1 “行星绕日”原子模型的建立	234
10.1.2 氢原子光谱	235
10.1.3 玻尔理论	236
10.2 微观粒子的波粒二象性·不确定关系	241
10.2.1 光的波粒二象性	241
10.2.2 实物粒子的波粒二象性	242
10.2.3 实物粒子波函数的物理意义	243
10.2.4 不确定关系式	244
10.3 氢原子的量子力学模型	244
10.3.1 驻波及其波动方程	244
10.3.2 薛定谔方程	247

10.3.3 氢原子和类氢离子薛定谔方程的求解	248
10.3.4 氢原子的波函数图像和电子云图像	251
10.3.5 四个量子数	256
10.4 多电子原子的结构	260
10.4.1 中心力场模型	261
10.4.2 多电子原子轨道能级	262
10.4.3 多电子原子核外电子排布	264
10.4.4 核外电子排布与周期律	269
10.4.5 元素基本性质的周期性	270
习题	273
第11章 分子结构	275
11.1 经典路易斯理论	275
11.1.1 路易斯结构式的写法规则	275
11.1.2 路易斯理论的局限性	276
11.2 价键理论	277
11.2.1 价键理论的基本要点	277
11.2.2 共价键的特性	278
11.2.3 共价键的类型	278
11.3 杂化轨道理论	279
11.3.1 杂化轨道理论	279
11.3.2 常见杂化轨道的类型	283
11.3.3 不等性杂化轨道	283
11.3.4 大 π 键	284
11.4 价层电子对互斥理论	285
11.4.1 价层电子对互斥理论	285
11.4.2 分子空间构型的确定	285
11.5 分子轨道理论	287
11.5.1 分子轨道理论的思想	287
11.5.2 分子轨道的求解	287
11.5.3 由原子轨道有效组合分子轨道的必要条件	288
11.5.4 第二周期同核双原子分子的结构	289
11.6 分子间力和氢键	293
11.6.1 分子的极性	293
11.6.2 分子间力	293
11.6.3 氢键	294
习题	296
第12章 配位化合物的化学键理论	298
12.1 价键理论	298

12.1.1 基本要点	298
12.1.2 配位数为 2 的配合物	299
12.1.3 配位数为 4 的配合物	299
12.1.4 配位数为 6 的配合物	300
12.1.5 价键理论的局限性	302
12.2 晶体场理论	302
12.2.1 基本要点	302
12.2.2 八面体配合物	302
12.2.3 四面体配合物	306
12.2.4 平面正方形配合物	307
习题	307
第 13 章 光学分析法概述·紫外-可见吸光光度法	308
13.1 光学分析法概述	308
13.1.1 光学分析法的分类	308
13.1.2 光谱法概述	308
13.2 紫外-可见吸光光度法	313
13.2.1 电子能级的跃迁类型	313
13.2.2 光的吸收定律——朗伯-比尔定律	315
13.2.3 吸收系数	316
13.2.4 偏离比尔定律的因素	316
13.2.5 紫外-可见分光光度计	317
13.2.6 仪器的测量误差	319
13.2.7 物质的颜色	319
13.2.8 显色反应与显色条件的选择	320
13.2.9 参比溶液的选择	320
13.2.10 应用示例	321
习题	322
第 14 章 晶体结构	323
14.1 晶体与空间点阵	323
14.1.1 晶体的宏观特征	323
14.1.2 晶体与空间点阵	323
14.1.3 晶胞参数	324
14.1.4 晶体的 7 个晶系和 14 种点阵形式	324
14.1.5 晶面符号	326
14.1.6 X 射线衍射分析简介	327
14.2 离子键和离子晶体	328
14.2.1 离子键及其特点	328
14.2.2 离子晶体几种典型的结构	329

14.2.3	离子晶体的半径比(r_+/r_-)规则	330
14.2.4	离子晶体的晶格能	331
14.3	原子晶体、分子晶体和金属晶体	333
14.3.1	原子晶体	333
14.3.2	分子晶体	334
14.3.3	金属晶体	334
14.3.4	混合键型晶体	336
	习题	336
第15章	非金属元素及其化合物	338
15.1	氢	338
15.1.1	氢的性质	338
15.1.2	氢化物	339
15.1.3	氢气的制备	340
15.1.4	氢气的用途	340
15.2	卤族元素及其重要化合物	340
15.2.1	卤素单质	341
15.2.2	卤素的重要化合物	345
15.3	氧族元素及其重要化合物	350
15.3.1	单质	351
15.3.2	氢化物	353
15.3.3	硫化物	355
15.3.4	硫的含氧化合物	355
15.4	氮族元素及其重要化合物	359
15.4.1	氮、磷	360
15.4.2	氢化物	361
15.4.3	氮的氧化物	362
15.4.4	氮的含氧酸及其盐	363
15.4.5	磷的氧化物	365
15.4.6	磷的含氧酸及其盐	366
15.4.7	磷的卤化物	368
15.5	碳、硅、硼	369
15.5.1	物理性质	369
15.5.2	化学性质	370
15.5.3	单质硅和单质硼的制备	371
15.5.4	碳的化合物	371
15.5.5	硅的化合物	374
15.5.6	硼的化合物	376
	习题	378

第 16 章 金属元素及其化合物	380
16.1 碱金属	380
16.1.1 物理性质	380
16.1.2 化学性质	381
16.1.3 碱金属单质的制备	381
16.1.4 碱金属的氧化物	382
16.1.5 碱金属的氢氧化物	383
16.1.6 碱金属盐	384
16.2 碱土金属	385
16.2.1 物理性质	385
16.2.2 化学性质	385
16.2.3 碱土金属单质的制备	386
16.2.4 碱土金属的氧化物	386
16.2.5 碱土金属的氢氧化物	387
16.2.6 碱土金属的盐	387
16.3 铝	388
16.3.1 单质的性质	388
16.3.2 铝的提取和冶炼	389
16.3.3 铝的卤化物	390
16.3.4 铝的含氧化合物	390
16.3.5 对角线规则	390
16.4 过渡元素	391
16.4.1 过渡元素的通性	391
16.4.2 铜、银及其重要化合物	392
16.4.3 锌、汞及其重要化合物	393
16.4.4 铬及其重要化合物	394
16.4.5 锰的重要化合物	394
16.4.6 铁的重要化合物	395
习题	396
附录	397
附录 1 一些基本物理常数	397
附录 2 弱酸、弱碱在水溶液中的解离常数(25 °C, $I=0$)	398
附录 3 几种常用酸碱指示剂及其变色范围	399
附录 4 不同缓冲体系 pH 缓冲范围	399
附录 5 金属配合物的稳定常数(无机配体)	400
附录 6 金属配合物的稳定常数(有机配体)	402
附录 7 金属氨羧配合物的稳定常数(291 ~ 298 K, $I=0.1$)	405
附录 8 常用金属指示剂	406

附录 9 难溶化合物的溶度积常数	407
附录 10 标准电极电势(25.0 °C, 101.325 kPa)	408
附录 11 条件电极电势(298 K)	413
附录 12 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	415
附录 13 元素的原子半径(pm)	420
附录 14 Pauling 的离子半径	421
附录 15 元素的第一电离能(eV)	422
附录 16 主族元素第一电子亲和能(kJ · mol ⁻¹)	423
附录 17 元素的电负性(χ_P)	424
附录 18 一些化合物的相对分子质量.....	425
索引	429
元素周期表	

计量单位·有效数字

1.1 法定计量单位

化学是一门以实验为基础的科学，在化学实验中会涉及对某些物理量的测量，因此，使用正确的计量单位对于化学实验具有重要意义。1984年2月27日中华人民共和国国务院发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。1994年7月1日《中华人民共和国的法定计量单位》在我国开始实施。中华人民共和国法定计量单位 GB 3100—93 有关量和单位的一系列国家标准，是在国际单位制(SI)的基础上结合我国实际情况制定的，其中包括以下六个部分：

- (1) 国际单位制的基本单位(见表 1.1)；
- (2) 国际单位制的辅助单位(见表 1.2)；
- (3) 国际单位制中具有专门名称的 SI 导出单位(见表 1.3)；
- (4) 可与国际单位制单位并用的我国法定计量单位(见表 1.4)；
- (5) 由以上单位构成的组合形式的单位；
- (6) 由词头及以上单位所构成的十进位数和分数单位(词头见表 1.5)。

表 1.1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号	量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m	热力学温度	开[尔文]	K
质量	千克(公斤)	kg	物质的量	摩[尔]	mol
时间	秒	s	发光强度	坎[德拉]	cd
电流	安[培]	A			

表 1.2 国际单位制的辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号
[平面]角	弧度	rad
立体角	球面度	sr

表 1.3 国际单位制中具有专门名称的 SI 导出单位

量的名称	SI 导出单位		
	名称	符号	用 SI 基本单位和 SI 导出单位表示
频率	赫[兹]	Hz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
力	牛[顿]	N	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$
压力, 压强, 应力	帕[斯卡]	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$
能[量], 功, 热量	焦[耳]	J	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$
功率, 辐[射能]通量	瓦[特]	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J}/\text{s}$
电荷[量]	库[仑]	C	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
电压, 电动势, 电位, (电势)	伏[特]	V	$1 \text{ V} = 1 \text{ W}/\text{A}$
电容	法[拉]	F	$1 \text{ F} = 1 \text{ C}/\text{V}$
电阻	欧[姆]	Ω	$1 \Omega = 1 \text{ V}/\text{A}$
电导	西[门子]	S	$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$
磁通[量]	韦[伯]	Wb	$1 \text{ Wb} = 1 \text{ V} \cdot \text{s}$
磁通[量]密度, 磁感应强度	特[斯拉]	T	$1 \text{ T} = 1 \text{ Wb}/\text{m}^2$
电感	亨[利]	H	$1 \text{ H} = 1 \text{ Wb}/\text{A}$
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$	$1 \text{ }^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K}$
光通量	流[明]	lm	$1 \text{ lm} = 1 \text{ cd} \cdot \text{sr}$
[光]强度	勒[克斯]	lx	$1 \text{ lx} = 1 \text{ lm}/\text{m}^2$

表 1.4 可与国际单位制单位并用的我国法定计量单位

量的名称	单位名称	单位符号	与 SI 单位的关系
时间	分	min	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	[小]时	h	$1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3\,600 \text{ s}$
	日, (天)	d	$1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 86\,400 \text{ s}$
[平面]角	度	$^{\circ}$	$1^{\circ} = (\pi/180) \text{ rad}$
	[角]分	'	$1' = (1/60)^{\circ} = (\pi/10\,800) \text{ rad}$
	[角]秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648\,000) \text{ rad}$