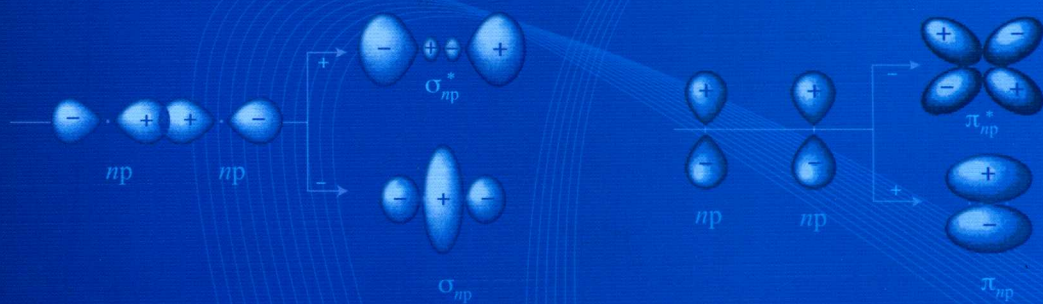


高等学校“十三五”规划教材

无机及分析化学

严新 主编

WUJI JI FENXIHUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

无机及分析化学

严新 主编



化学工业出版社

·北京·

《无机及分析化学》是作者根据多年来的教学实践编写而成，全书共十六章，包括化学热力学和化学动力学基础、物质结构基础、水溶液中的四大平衡及其在滴定分析中的应用、重量分析法和元素化学等内容。本书编写时在内容和章节上做了精心安排，以理论为基础，以实际应用为目的，同时考虑到初入高校学生的实际知识水平，力求深入浅出。

《无机及分析化学》不仅可以作为高等院校理工类专业化学基础课程的教材，也可供其他相关专业人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/严新主编. —北京: 化学工业出版社, 2017. 8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-30102-4

I. ①无… II. ①严… 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 (2017) 第 164757 号

责任编辑: 褚红喜 宋林青

装帧设计: 关 飞

责任校对: 宋 夏

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 彩插 1 字数 538 千字 2017 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

《无机及分析化学》编写组

主 编：严 新

编 者：严 新 徐茂蓉 葛成艳 王文娟

前言

无机及分析化学是由无机化学和分析化学两大基础课程整合而成的一门重要的基础理论课程，是高等学校理工科化工类、近化工类各专业的第一门基础课，它不仅为后续课程的开展奠定了必要的理论基础，也对日后的实际工作起一定的指导作用，是培养相关专业技术人才建立整体知识结构与能力结构的重要组成部分。

本书作为高等学校化工类、近化工类各专业的“无机及分析化学”课程教材，以工科应用型人才的培养为定位，编写时注重基础知识和基本理论，尽量做到突出工科特色，体现时代性，力求内容精练，面向应用，舍弃不必要的推导和证明，减少与后续课程的重复。本书根据编者多年的教学经验和实践体会编写而成，在内容编排上循序渐进，包含了化学热力学和化学动力学基础、物质结构基础、水溶液中的四大平衡及其在滴定分析中的应用、重量分析法和元素化学等内容，尽量体现易学的特点；在文字叙述上由浅入深，力求条理清晰、简洁，便于让学生自学。

本书适用于化学化工、应用化学、制药、环境、材料、医学、轻化及冶金等专业，同时也适用于农林、土木、生物、食品、海洋等相关专业，可供高等院校本科及高等职业技术学院师生参考。

全书共 16 章，其编写分工如下：绪论、第 2、4、8、9、12、13、15、16 章由严新编写；第 1 章由严新、王文娟共同编写；第 3、5~7 章由徐茂蓉编写；第 10、11、14 章由严新、葛成艳共同编写。全书计量单位采用法定计量单位。

由于时间仓促，作者水平有限，书中难免有疏漏之处，希望广大读者不吝赐教。

编者
2017 年 4 月

目录

绪 论	1
第 1 章 化学反应的方向、限度和速率 / 3	
1.1 化学反应的方向	3
1.1.1 化学热力学的基本概念	3
1.1.2 热力学第一定律	6
1.1.3 焓与焐变	6
1.1.4 热化学方程式	7
1.1.5 标准摩尔反应焐的计算	9
1.1.6 化学反应的方向	11
1.2 气体的性质	14
1.2.1 理想气体状态方程	14
1.2.2 道尔顿分压定律	15
1.3 化学反应的限度	16
1.3.1 化学平衡	16
1.3.2 平衡常数	17
1.3.3 化学平衡的移动	20
1.4 化学反应速率	25
1.4.1 反应速率的定义	25
1.4.2 基元反应与质量作用定律	26
1.4.3 速率方程	26
1.4.4 反应速率的影响因素	27
习题	29
第 2 章 酸碱平衡 / 34	
2.1 酸碱理论	34
2.1.1 酸碱电离理论	34
2.1.2 酸碱质子理论	35
2.1.3 酸碱电子理论	37
2.2 水溶液中酸碱的电离平衡	37
2.2.1 水的电离常数	37

2.2.2	溶液的 pH 值	38
2.2.3	一元弱酸碱的电离常数	38
2.2.4	多元弱酸碱的电离常数	39
2.2.5	酸碱的强弱	40
2.3	酸碱溶液中 pH 值的计算	41
2.3.1	一元弱酸碱溶液	41
2.3.2	缓冲溶液	42
2.3.3	多元弱酸碱	46
2.4	质子平衡式	47
2.4.1	酸碱溶液中的平衡关系	47
2.4.2	质子平衡式 (PBE)	48
2.4.3	溶液中酸碱各种存在形式的分布	49
2.4.4	用 PBE 计算溶液的 pH 值	51
2.5	强电解质的电离	58
2.5.1	离子氛	58
2.5.2	活度和活度系数	58
习题		59

第 3 章 定量分析概论 / 61

3.1	分析方法的分类	61
3.1.1	化学分析法	61
3.1.2	仪器分析法	62
3.2	定量分析的误差	62
3.2.1	误差的分类	62
3.2.2	误差的表示方法	64
3.3	数据处理	65
3.3.1	平均值的置信区间	65
3.3.2	可疑数据的取舍	66
3.4	有效数字	67
3.4.1	有效数字的概念	67
3.4.2	数的修约	68
3.4.3	有效数字的运算规则	69
3.5	滴定分析概述	69
3.5.1	常用术语	69
3.5.2	滴定分析法的方法及方式	70
3.6	基准物质和标准溶液	71
3.6.1	基准物质	71
3.6.2	标准溶液的配制	72
3.6.3	标准溶液的浓度表示方法	72
3.6.4	滴定分析法中的计算	74
习题		76

第4章 酸碱滴定法 / 79

4.1 酸碱指示剂	79
4.1.1 变色原理和变色范围	79
4.1.2 混合指示剂	81
4.1.3 影响指示剂变色范围的因素	81
4.1.4 指示剂的选择原则	82
4.2 酸碱滴定曲线	82
4.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	82
4.2.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	85
4.2.3 多元弱酸的滴定	88
4.3 酸碱滴定法的应用	90
4.3.1 混合碱的分析	90
4.3.2 铵盐中氮含量的测定	92
习题	92

第5章 沉淀溶解平衡 / 95

5.1 沉淀溶解平衡	95
5.1.1 溶度积常数	95
5.1.2 溶解度	96
5.2 沉淀溶解平衡的移动	98
5.2.1 溶度积规则	98
5.2.2 沉淀的生成与溶解	99
5.2.3 分步沉淀和沉淀转化	101
5.3 影响沉淀溶解度的因素	103
5.3.1 同离子效应	103
5.3.2 盐效应	104
5.3.3 酸效应	104
5.3.4 配位效应	105
习题	106

第6章 沉淀滴定法 / 108

6.1 沉淀滴定法概述	108
6.2 莫尔法(Mohr法)	108
6.2.1 方法原理	108
6.2.2 滴定条件	109
6.2.3 应用范围	110
6.3 佛尔哈德法(Volhard法)	110

6.3.1	方法原理	110
6.3.2	滴定条件	111
6.3.3	应用范围	111
6.4	法扬司法 (Fajans 法)	111
6.4.1	方法原理	111
6.4.2	法扬司法常用吸附指示剂	112
6.4.3	滴定条件	112
6.5	沉淀滴定法的应用	113
6.5.1	银量法常用标准溶液的配制和标定	113
6.5.2	银量法的应用示例	113
习题		114

第7章 重量分析法 / 115

7.1	重量分析法的分类	115
7.1.1	沉淀重量法	115
7.1.2	气化法	115
7.1.3	电解法	115
7.2	重量分析法对沉淀的要求	116
7.2.1	对沉淀形式的要求	116
7.2.2	对称量形式的要求	116
7.2.3	对沉淀剂的要求	116
7.3	沉淀的类型与纯度	117
7.3.1	沉淀的类型	117
7.3.2	沉淀形成的一般过程	117
7.3.3	共沉淀与后沉淀	118
7.3.4	提高沉淀纯度的方法	120
7.4	沉淀条件的选择	120
7.4.1	晶形沉淀的沉淀条件	121
7.4.2	无定形沉淀的沉淀条件	121
7.4.3	均相沉淀法	122
7.4.4	影响沉淀溶解度的因素	122
7.5	称量形式的获得	123
7.5.1	沉淀的过滤和洗涤	123
7.5.2	沉淀的烘干和灼烧	124
7.6	重量分析法的计算与应用	124
7.6.1	重量分析法的计算	124
7.6.2	重量分析法的应用	125
习题		126

第8章 配位化合物 / 128

8.1	配合物的基本概念	128
------------	-----------------	------------

8.1.1	配合物的组成	128
8.1.2	配合物的命名及化学式的书写	130
8.2	配合物的分类和异构现象	131
8.2.1	配合物的分类	131
8.2.2	配合物的异构现象	133
8.3	配合物的化学键理论	134
8.3.1	价键理论	134
8.3.2	晶体场理论	136
8.4	配合物在溶液中的离解平衡	139
8.4.1	配合物的平衡常数	139
8.4.2	关于配位平衡的计算	140
8.5	配合物的性质及应用	142
	习题	144

第9章 配位滴定法 / 147

9.1	EDTA 及其螯合物	147
9.2	副反应和条件稳定常数	148
9.3	金属离子指示剂	154
9.4	配位滴定曲线	156
9.5	配位滴定中酸度的控制	159
9.6	提高配位滴定选择性的方法	161
9.6.1	分步滴定的条件	161
9.6.2	控制溶液的酸度	161
9.6.3	使用掩蔽剂和解蔽剂	162
9.6.4	选用其他滴定剂	165
9.7	配位滴定的方式和应用	165
9.7.1	直接滴定法	165
9.7.2	返滴定法	166
9.7.3	间接滴定法	166
9.7.4	置换滴定法	167
	习题	167

第10章 氧化还原反应和电化学基础 / 170

10.1	氧化还原反应	170
10.1.1	元素的氧化数	170
10.1.2	氧化和还原的定义	171
10.1.3	氧化还原反应	171
10.1.4	氧化还原反应方程式的配平	172
10.2	原电池	174

10.2.1	原电池的组成	174
10.2.2	原电池符号	175
10.3	电极电势	175
10.3.1	电极电势的产生	175
10.3.2	标准氢电极	176
10.3.3	电动势与标准电极电势	176
10.3.4	标准电极电势表	177
10.3.5	电池电动势 E_{cell} 和 $\Delta_r G_m$ 的关系	177
10.4	能斯特方程	178
10.4.1	电极反应的能斯特方程	178
10.4.2	电池反应的能斯特方程	179
10.5	影响电极电势的因素	180
10.6	电极电势的应用	182
10.6.1	判断氧化剂和还原剂的相对强弱	182
10.6.2	判断氧化还原反应的方向	183
10.6.3	计算氧化还原反应的平衡常数	184
10.7	元素电势图	185
习题		187

第 11 章 氧化还原滴定法 / 190

11.1	氧化还原滴定法对反应的要求	190
11.2	氧化还原滴定曲线	191
11.2.1	滴定曲线的绘制	191
11.2.2	滴定突跃范围	193
11.3	氧化还原滴定中的指示剂	193
11.4	常用的几种氧化还原滴定法	194
11.4.1	高锰酸钾法	194
11.4.2	重铬酸钾法	196
11.4.3	碘量法	197
11.5	氧化还原滴定结果的计算	200
习题		202

第 12 章 原子结构 / 205

12.1	核外电子运动状态	205
12.1.1	氢原子光谱	205
12.1.2	玻尔的原子结构理论	206
12.1.3	微观粒子运动的波粒二象性	208
12.1.4	测不准原理	208
12.2	核外电子运动状态描述	209

12.2.1	薛定谔方程	209
12.2.2	四个量子数	209
12.2.3	波函数和原子轨道	211
12.2.4	概率密度和电子云	211
12.2.5	径向分布图	212
12.3	多电子原子轨道的能级	213
12.3.1	鲍林近似能级图	214
12.3.2	科顿原子轨道能级图	214
12.3.3	屏蔽效应和钻穿效应	215
12.4	基态原子的核外电子排布	216
12.4.1	能量最低原理	216
12.4.2	泡利不相容原理	217
12.4.3	洪特规则	218
12.4.4	元素原子的电子层结构	218
12.5	元素周期表	221
12.5.1	周期与能级组	221
12.5.2	主族与副族	222
12.5.3	五个区	222
12.6	原子参数的周期性	223
12.6.1	原子半径	223
12.6.2	电离能	225
12.6.3	电子亲和能	226
12.6.4	电负性	227
	习题	228

第 13 章 分子结构 / 230

13.1	现代价键理论	230
13.1.1	氢分子的形成	230
13.1.2	价键理论基本要点	231
13.1.3	共价键的特征	231
13.1.4	共价键的键型	232
13.1.5	键参数	233
13.2	杂化轨道理论	234
13.2.1	杂化轨道理论的基本要点	235
13.2.2	杂化轨道的基本类型	235
13.3	价层电子对互斥理论	238
13.3.1	价层电子对互斥理论的基本要点	238
13.3.2	判断分子空间构型的基本步骤	239
13.4	分子轨道理论	241
13.4.1	分子轨道理论基本要点	241
13.4.2	几种简单的分子轨道的形成	243

习题	244
第 14 章 晶体结构 / 246	
14.1 晶体	246
14.1.1 晶体的特征	246
14.1.2 晶体的内部结构	246
14.2 原子晶体	247
14.3 金属晶体	248
14.3.1 金属键	248
14.3.2 金属键的能带理论	248
14.3.3 金属晶体	249
14.4 离子晶体	250
14.4.1 离子键	250
14.4.2 离子的特征	251
14.4.3 离子晶体	252
14.4.4 离子的极化	255
14.5 分子晶体	256
14.5.1 分子间力	256
14.5.2 氢键	258
14.5.3 分子晶体	260
14.6 石墨——混合键型晶体	261
14.7 总结	261
习题	262

第 15 章 主族元素 / 264

15.1 碱金属和碱土金属	264
15.1.1 单质	264
15.1.2 化合物	266
15.2 硼族元素	269
15.2.1 硼及其化合物	269
15.2.2 铝及其化合物	271
15.3 碳族元素	272
15.3.1 碳及其化合物	273
15.3.2 硅及其化合物	275
15.4 氮族元素	277
15.4.1 氮的化合物	278
15.4.2 磷及其化合物	281
15.4.3 砷、锑、铋及其重要化合物	283
15.5 氧族元素	284

15.5.1	氧及其化合物	285
15.5.2	硫及其化合物	287
15.6	卤素	290
15.6.1	单质	290
15.6.2	卤化氢与卤化物	291
15.6.3	卤素含氧酸及其盐	292
15.7	氢和稀有气体	293
15.7.1	氢	293
15.7.2	稀有气体	294
15.8	p 区元素小结	294
15.8.1	单质的聚集状态	294
15.8.2	p 区元素的次级周期性	295
15.8.3	含氧酸及其盐的强度变化规律	296
	习题	298

第 16 章 副族元素 / 301

16.1	d 区元素	301
16.1.1	d 区元素综述	301
16.1.2	钛	303
16.1.3	钒	304
16.1.4	铬和钼	304
16.1.5	锰	306
16.1.6	铁系金属	306
16.2	ds 区元素	309
16.2.1	铜分族	309
16.2.2	锌分族	312
16.3	f 区元素	314
	习题	315

	部分习题答案	317
--	--------	-----

	附录	321
附录 1	一些物质的热力学性质 (298.15K, $p^{\ominus} = 100\text{kPa}$)	321
附录 2	弱酸、弱碱的电离常数 K^{\ominus}	322
附录 3	常见难溶电解质的溶度积常数 K_{sp}^{\ominus} (298.15K)	322
附录 4	标准电极电势 E^{\ominus} (298.15K)	323
附录 5	一些物质的摩尔质量	326

绪 论

化学是一门中心的、实用的和创造性的科学。在人类多姿多彩的生活中，化学可说是无处不在的。美国著名化学家 R·布里斯罗^①就在他撰写的化学普及读物《化学的今天和明天》^①有这样一段话：从早晨开始，我们从用化学产品建造的住宅和公寓中醒来，家具是部分的用化学工业生产的现代材料制作的，我们用化学家们设计的肥皂和牙膏和穿上合成纤维和合成染料制成的衣着，即使天然的纤维（如羊毛或棉花）也是经化学品处理过的和上色来改进它们的性质。为了保护起见，我们的食品被包装和冷藏起来；我们的庄稼用肥料、除草剂和农药使之成长；家畜用兽医药来防病；维生素类可以加到食品中或制成片剂后服用，甚至我们购买的天然食品，诸如牛奶，必须要经化学检验来保证纯度。我们的交通工具——汽车、火车、飞机——在很大程度上是要依靠化学加工业的产品；晨报是印刷在经化学方法制成的纸上，所用的油墨是由化学家们制造的；用于说明事物的照片要用化学家们制造的胶片；在我们生活中的所有金属制品都是用矿石经过以化学为基础的冶炼方法转化变成金属或再将金属转变成合金，化学油漆还能保护它们。化妆品是由化学家制造和检验过的，执法用的和国防上用的武器要依靠化学，事实上在我们日常生活所用的产品中很难找出有哪一种不是依靠化学和在化学家们的帮助下制造出来的。

近年来，人们在谈及环境污染问题时，把化学学科与化学合成的物质等同起来，认为所有的污染物都是化学物质，所以环境污染是由化学造成的。其实，污染物既可能是人工合成的，也可能是“纯天然的”。只不过它们的发现、分离、分析和化学合成属于经典的化学工作而已，环境问题的产生和化学并无直接的关系^②。

随着科学的发展、研究的深入，学科之间的交叉和相互渗透现象越来越普遍，化学学科的内涵也与时俱进，世界著名学术期刊 Nature 的顾问编委 Philip Ball 在对多位世界著名化学家进行专题访谈后，撰写了题为“化学家想知道什么”的专论^③，归纳出目前化学应当面对的 6 个方面的大问题，它们分别是：

- ① 如何设计出具有特定功能和动态特性的分子？
- ② 什么是细胞的化学基础？
- ③ 怎样制造未来在能源、空间或医药领域所需要的材料？
- ④ 什么是思维和记忆的化学基础？

① R. 布里斯罗，《化学的今天和明天》[M]，科学出版社，2001。

② 宋心琦，化学家想知道什么——什么是化学的大问题 [J]，化学教学，2009（3）1。

③ Ball, Philip. What chemists want to know [J]. *Nature* 2006, 442 (3) 500~506.

⑤ 地球上的生命起源问题，以及在其他星球上如何才能够出现生命？

⑥ 如何才能够查明所有元素间的可能组合？

无机及分析化学包含了化学最基本的两个分支：无机化学和分析化学。这两门课程是化学学科中最基础的部分，是学习其他化学相关课程、处理化学相关问题的前提。

无机化学主要研究无机物的组成、性质、结构和反应，无机物是碳以外的所有元素及其化合物，以及一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等，是基于元素周期表而建立起来的系统化学，其研究内容可分为化学基本原理和化学元素的性质及相关的化学反应两部分。其中，化学基本原理包括物质结构、化学热力学、化学动力学和基础电化学等内容。

分析化学研究的是物质的化学组成（定性分析）、各组分含量（定量分析）、物质的微观结构（结构分析）及有关分析理论。它是人们获得物质的化学组成和结构信息的科学。对于许多科学研究领域，例如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农林学等技术学科，只要涉及化学现象，都无一例外地需要分析测定，许多定律和理论都是用分析化学的方法确定的，分析化学被称为工业生产的“眼睛”。

根据分析测定原理和具体操作方式的不同，分析化学又可分为化学分析法和仪器分析法。以化学反应为基础的分析方法称化学分析法，它包括滴定分析法和重量分析法。仪器分析法是以物质的物理性质和化学性质为基础的分析方法，需要使用特殊的仪器设备。本书着重介绍化学分析法。

第1章

化学反应的方向、限度和速率

化学是研究物质的组成、结构、性质及能量变化规律的一门科学，在研究这些化学反应的过程中，会发生一系列的能量转换，而热力学就是研究能量相互转换过程中所遵循规律的科学。

一个化学反应能否发生，一般通过以下几个问题来讨论：

① 当几种物质放在一起时，物质之间是否能够发生化学反应？

② 如果这个化学反应能够进行，那就要进一步了解这个化学反应能够进行到什么程度，这个反应中，反应物转化为生成物的最大产率是多少，如果想要计算出来，这就需要了解化学平衡的相关知识。

③ 任何化学反应的发生都伴随着能量的变化，反应过程中伴随着怎样的能量变化，是吸热还是放热呢？这就需要了解反应的能量变化，以便在工业生产中合理有效地利用能源。

④ 如果几种物质放在一起，能够反应，生成相应的产物，那反应是如何发生的，反应速率多大？反应的内在机理又是什么？

前三个问题属于化学热力学的范畴，而后面一个问题是化学动力学研究的问题，本章将依次讨论及解决上述问题。

上面这些问题的答案都可以通过具体的实验来确定，但是，如果能先从理论上作出正确的判断，就可以避免工作的盲目性和许多无谓的浪费，这就是学习本章所要达到的目的。

1.1 化学反应的方向

1.1.1 化学热力学的基本概念

热力学是研究能量在相互转换过程中所遵循的规律的一门科学。其中热力学第一定律和热力学第二定律是热力学的基础。化学热力学涉及的内容比较深，本章只初步地介绍化学热力学最基本的一些概念、理论、方法及应用。

(1) 体系与环境

热力学中称研究的对象为体系，称体系以外的其他部分为环境。