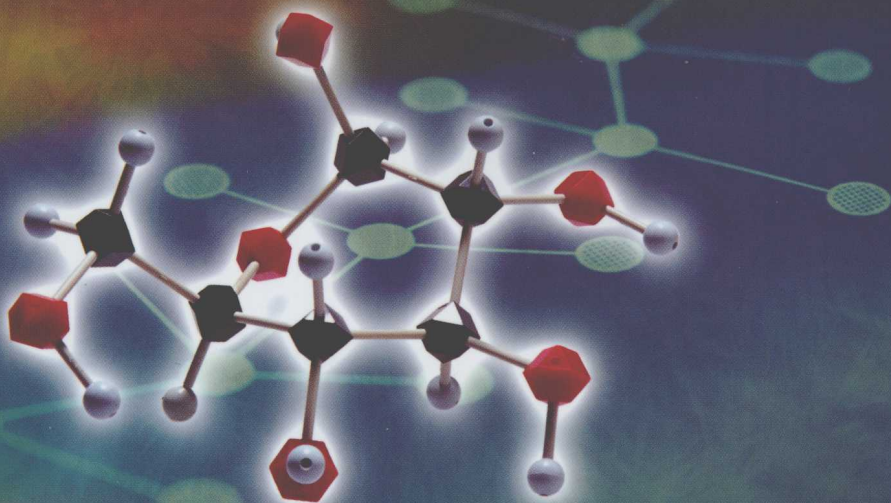


■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机与分析化学

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

陈若愚 朱建飞 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机与分析化学

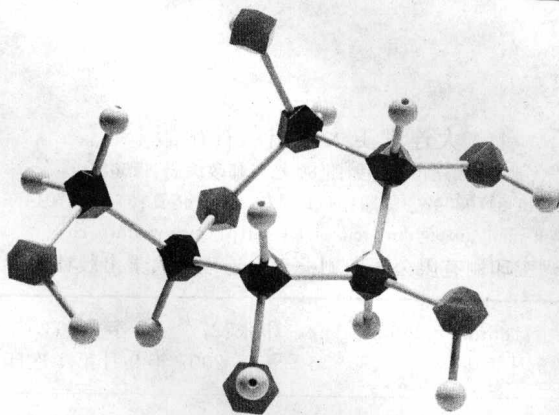
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

主编 陈若愚 朱建飞

编者 刘琦 王国平 佟惠娟

戎红仁 赖梨芳 蒋海燕

陈若愚 朱建飞



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学 / 陈若愚, 朱建飞主编. —大连: 大连理工大学出版社, 2007. 9

高等学校理工科化学化工类规划教材

ISBN 978-7-5611-3764-2

I. 无… II. ①陈… ②朱… III. ①无机化学—高等学校: 技术学校—教材 ②分析化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 136921 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 27 字数: 637 千字
2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

责任编辑: 于建辉

责任校对: 欣 宇

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3764-2

定 价: 38.00 元

对燕新群。(章 11, 01 章)平国王。(章 9 章)商欣。(章 8, 7 章)恩杏湖。(章 6 章)二江央。(章 5 章)吉衡学大基工。南京司量共商发牙重米研恩杏湖由并全,去图味恩区,恩网章各了健关册的难出了卷念,中研长哥能册并本亦,代民。见意的贵定丁出册并,并全了网审对。册发香群册林楚些近向并则弱典亦并,册楚,素图基一丁册并,林楚楚,央歌刑亦我之影署中并,册观平本册学又册,册版册册大册革亦学楚扶香群干册

系册并册出已矣

前 言

no.qmub@jci.com.cn 薛迪

77880718 889707982 84708947 薛迪

无机与分析化学是大学化学专业的一门必修基础课程,是培养化学化工及化学近源专业,如生命科学、环境科学、医学、药学、轻工等专业工程技术人才所必需的整体知识结构的重要组成部分。同时本课程也是与中学化学教学内容关系最为密切的专业基础课程。

目前工科院校在基础化学课程设置上要充分考虑到学科的交叉与融合,课程的结构和内容则趋向于整体性的优化,为学生提供综合的知识背景,为复杂工程问题的解决奠定基础。本教材是在原来试用讲义的基础上,经过多年教学实践,将原有的“无机化学”、“分析化学”、“物理化学”和“仪器分析”的课程内容进行整合编写而成的。教材中将原“无机化学”中热力学和动力学简介统一并入物理化学课程中(该部分一直是物理化学课程的重点之一),将原“分析化学”中仪器分析部分并入到“仪器分析”课程,重点对化学分析和无机化学课程中的四大化学平衡进行整合,重新安排内容,形成有机的整体。教材突出了两条主线,一是四大化学平衡的原理及其应用,改变了以往原理和应用分离的状况。二是以元素周期系为基础的元素结构、性质、反应及无机化合物的合成。教材内容经整合后,删除了原化学分析的原理重复部分,使内容更加紧凑,内容安排符合学生的认知规律。将化学分析课程内容重点放到分析方法和分析方案制定等实际应用上,更加贴近化学分析的特点,增强学生解决实际问题的能力。对原子结构和分子结构进行了精简,减少了过于深奥的理论部分,在分子结构部分加强了与后续课程“有机化学”的联系,体现了课程之间的联系和基础化学的整体思想。在实例的选择上注意了教材的通用性。本书适用于化学工程、材料科学和环境科学等专业。

参加本书编写的人员有:朱建飞(第 1、11、13 章),赖梨芳(第 2、5 章),佟惠娟(第 3、4

章),戎红仁(第6章),陈若愚(第7、8章),刘琦(第9章),王国平(第10、12章),蒋海燕校
验了各章例题、习题和图表,全书由陈若愚和朱建飞统稿并最后定稿。江苏大学谢吉民教
授审阅了全书,并提出了宝贵的意见。另外,在本书的编写过程中,参考了已出版的相关
教材,并引用了一些图表、数据,特在此说明并向这些教材的作者致谢。

限于编者对教学改革的认识和理解,以及学识水平所限,书中谬误之处在所难免,欢
迎读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编者

2007年8月于常州

目 录

第1章 绪论 /1

第2章 化学平衡的基本概念 /4

- 2.1 可逆反应和化学平衡 /4
- 2.2 标准平衡常数 /5
- 2.3 多重平衡规则 /6
- 2.4 标准平衡常数的应用 /7
 - 2.4.1 判断化学反应的程度 /7
 - 2.4.2 预测化学反应的方向 /8
 - 2.4.3 利用标准平衡常数计算化学平衡的组成 /8
- 2.5 化学平衡的移动 /10

思考题 /11

习 题 /11

第3章 定量分析概论 /13

- 3.1 概 述 /13
 - 3.1.1 分析方法的分类 /13
 - 3.1.2 定量分析的一般程序 /14
 - 3.1.3 分析结果的表示 /17
- 3.2 定量分析中的误差 /18
 - 3.2.1 误差的分类 /18
 - 3.2.2 误差与准确度 /20
 - 3.2.3 偏差与精密度 /21
 - 3.2.4 准确度与精密度的关系 /22
 - 3.2.5 测量误差的减免 /23
- 3.3 有效数字及其运算规则 /24
 - 3.3.1 确定有效数字的原则 /24
 - 3.3.2 有效数字的修约 /25
 - 3.3.3 有效数字的运算规则 /25
- 3.4 可疑数据的取舍 /26
- 3.5 滴定分析法概述 /28
 - 3.5.1 滴定分析法分类 /28

- 3.5.2 滴定分析法对化学反应的要求

和滴定方式 /28

- 3.5.3 标准溶液和基准物质 /29

- 3.5.4 滴定分析结果的计算 /31

思考题 /34

习 题 /35

第4章 酸碱平衡和酸碱滴定法 /37

4.1 酸碱理论 /37

- 4.1.1 酸碱电离理论 /37

- 4.1.2 酸碱质子理论 /37

- 4.1.3 酸碱电子理论 /39

4.2 酸碱离解平衡 /40

- 4.2.1 一元弱酸 /40

- 4.2.2 一元弱碱 /40

- 4.2.3 水的离解平衡 /41

- 4.2.4 共轭酸碱对 K_a^\ominus 与 K_b^\ominus 之间的关系 /41

- 4.2.5 多元酸(或碱)的离解平衡 /42

- 4.2.6 离解度和同离子效应 /43

4.3 酸碱溶液中各组分的分布 /45

- 4.3.1 一元弱酸(碱)溶液 /45

- 4.3.2 多元弱酸溶液 /46

4.4 酸碱溶液 pH 的计算 /48

- 4.4.1 质子条件 /48

- 4.4.2 强酸(碱)溶液 pH 的计算 /49

- 4.4.3 一元弱酸(碱)溶液 pH 的计算 /50

- 4.4.4 多元酸碱溶液 pH 的计算 /52

- 4.4.5 两性物质溶液 pH 的计算 /53

4.5 酸碱缓冲溶液 /55

- 4.5.1 缓冲溶液及其作用原理 /55

- 4.5.2 缓冲溶液的 pH /55
 - 4.5.3 缓冲容量和缓冲范围 /56
 - 4.5.4 缓冲溶液的选择 /57
 - 4.6 酸碱指示剂 /58
 - 4.6.1 酸碱指示剂 /58
 - 4.6.2 酸碱指示剂的作用原理 /59
 - 4.6.3 混合指示剂 /60
 - 4.7 酸碱滴定法的基本原理 /61
 - 4.7.1 强碱(酸)滴定强酸(碱) /62
 - 4.7.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱) /64
 - 4.7.3 多元酸(碱)和混合酸的滴定 /67
 - 4.8 终点误差 /70
 - 4.8.1 一元酸碱的滴定 /71
 - 4.8.2 多元酸碱的滴定 /72
 - 4.9 酸碱滴定法的应用及计算示例 /73
 - 4.9.1 酸碱标准溶液的配制和标定 /73
 - 4.9.2 酸碱滴定法应用示例 /74
 - 4.9.3 酸碱滴定法结果计算示例 /77
 - 思考题 /82
 - 习题 /83
- 第5章 沉淀平衡和沉淀滴定法 /86**
- 5.1 溶解度和溶度积 /86
 - 5.1.1 溶解度 /86
 - 5.1.2 溶度积 /86
 - 5.1.3 溶度积与溶解度的关系 /87
 - 5.2 沉淀的生成和溶解 /89
 - 5.2.1 溶度积规则 /89
 - 5.2.2 同离子效应和盐效应 /90
 - 5.2.3 沉淀的溶解 /92
 - 5.3 分步沉淀和沉淀转化 /97
 - 5.3.1 分步沉淀 /97
 - 5.3.2 沉淀转化 /99
 - 5.4 沉淀滴定法 /100
 - 5.4.1 沉淀滴定法对沉淀反应的

- 要求 /100
- 5.4.2 几种沉淀滴定法 /100
- 5.4.3 沉淀滴定法的应用 /103
- 5.5 重量分析法 /103
 - 5.5.1 重量分析法概述 /103
 - 5.5.2 沉淀反应的条件 /104
 - 5.5.3 共沉淀现象及其减免 /104
 - 5.5.4 重量分析结果的计算和误差 /105
 - 5.5.5 重量分析法应用实例 /106
- 思考题 /110
- 习题 /111

第6章 氧化还原平衡与氧化还原滴定 /114

- 6.1 氧化还原反应的基本概念 /114
 - 6.1.1 氧化数 /114
 - 6.1.2 氧化还原反应 /115
- 6.2 氧化还原反应方程式的配平 /117
 - 6.2.1 氧化数法 /117
 - 6.2.2 离子-电子法 /117
- 6.3 原电池与电极电势 /118
 - 6.3.1 原电池 /118
 - 6.3.2 电极电势 /120
- 6.4 影响电极电势的因素 /123
 - 6.4.1 能斯特方程 /123
 - 6.4.2 影响电极电势的因素 /125
- 6.5 电极电势的应用 /127
 - 6.5.1 判断原电池的正、负极, 计算原电池的电动势 /127
 - 6.5.2 比较氧化剂、还原剂的相对强弱 /128
 - 6.5.3 判断氧化还原反应进行的方向 /128
 - 6.5.4 判断氧化还原反应进行的程度 /129
 - 6.5.5 测定溶度积常数 /130
- 6.6 元素电势图及其应用 /131
 - 6.6.1 元素电势图 /131

- 6.6.2 元素电势图的应用 /131
- 6.7 氧化还原滴定法 /132
 - 6.7.1 氧化还原滴定法的特点 /132
 - 6.7.2 条件电极电势与条件平衡常数 /133
 - 6.7.3 氧化还原滴定曲线 /134
 - 6.7.4 氧化还原滴定指示剂 /138
 - 6.7.5 氧化还原滴定的预处理 /139
- 6.8 氧化还原滴定法的应用 /141
 - 6.8.1 高锰酸钾法 /141
 - 6.8.2 重铬酸钾法 /144
 - 6.8.3 碘量法 /145
- 6.9 氧化还原滴定结果的计算 /148
- 思考题 /153
- 习 题 /153

第 7 章 原子结构 /156

- 7.1 原子结构理论发展概况 /156
 - 7.1.1 原子结构的早期发展 /156
 - 7.1.2 原子的玻尔模型 /157
- 7.2 原子结构的近代概念 /158
 - 7.2.1 电子的波粒二象性 /158
 - 7.2.2 核外电子运动状态的近代描述 /159
- 7.3 原子的电子结构与元素周期系 /165
 - 7.3.1 多电子原子能级 /165
 - 7.3.2 核外电子排布规则 /166
 - 7.3.3 元素周期系 /169
- 7.4 原子结构和元素性质的关系 /171
 - 7.4.1 元素有效核电荷的周期性变化 /171
 - 7.4.2 原子半径的周期性变化 /172
 - 7.4.3 元素电离能和亲和能的周期性变化 /173
 - 7.4.4 元素电负性的周期性变化 /175
 - 7.4.5 元素氧化值的周期性变化 /176
- 思考题 /178
- 习 题 /179

第 8 章 化学键和分子结构 /181

- 8.1 离子键与离子晶体 /181
 - 8.1.1 离子键 /181
 - 8.1.2 离子晶体 /184
 - 8.1.3 离子极化对晶体结构及性质的影响 /186
- 8.2 共价键和原子晶体 /187
 - 8.2.1 价键理论 /187
 - 8.2.2 杂化轨道理论 /191
 - 8.2.3 分子轨道理论 /194
 - 8.2.4 原子晶体 /200
- 8.3 分子间力、氢键和分子晶体 /200
 - 8.3.1 分子间作用力 /200
 - 8.3.2 氢 键 /204
 - 8.3.3 分子晶体 /206
- 8.4 金属键 /206
 - 8.4.1 金属键理论 /206
 - 8.4.2 能带理论 /206
- 思考题 /211
- 习 题 /211

第 9 章 配位平衡与配位滴定法 /213

- 9.1 配合物的组成与命名 /213
 - 9.1.1 配合物的组成 /213
 - 9.1.2 配合物的命名 /216
 - 9.1.3 配合物的磁性 /217
- 9.2 配合物的化学键理论 /219
 - 9.2.1 价键理论 /219
 - 9.2.2 晶体场理论 /222
- 9.3 配位平衡 /228
 - 9.3.1 配位平衡常数 /228
 - 9.3.2 配位平衡的计算 /230
 - 9.3.3 配位平衡的移动 /230
- 9.4 螯合物 /237
 - 9.4.1 螯合物的组成 /237
 - 9.4.2 螯合物的特性 /238
- 9.5 EDTA 的性质及配位滴定 /238
 - 9.5.1 EDTA 的性质 /239

- 9.5.2 EDTA 配合物的特点 /240
- 9.6 影响金属 EDTA 配合物稳定性的因素 /241
- 9.6.1 主反应和副反应 /241
- 9.6.2 EDTA 的酸效应及酸效应系数 /242
- 9.6.3 金属离子的配位效应及配位效应系数 /243
- 9.6.4 EDTA 配合物的条件稳定常数 /244
- 9.7 配位滴定曲线 /245
- 9.7.1 配位滴定曲线 /245
- 9.7.2 准确滴定的条件 /248
- 9.7.3 酸效应曲线和配位滴定中酸度的控制 /249
- 9.8 金属指示剂 /251
- 9.8.1 金属指示剂的性质和作用原理 /251
- 9.8.2 金属指示剂应具备的条件 /252
- 9.8.3 常用的金属指示剂 /252
- 9.9 配位滴定的方式和应用 /253
- 9.9.1 单组分含量的测定 /253
- 9.9.2 混合物中各组分含量的测定 /255
- 9.9.3 预先分离 /258
- 9.9.4 其他配位剂 /258
- 习题 /262

第 10 章 s 区元素 /265

- 10.1 s 区元素概述 /265
- 10.2 氢和氢的化合物 /265
- 10.2.1 氢 /265
- 10.2.2 氢的同位素 /266
- 10.2.3 氢的性质及制备方法 /266
- 10.2.4 氢化物 /267
- 10.3 碱金属和碱土金属 /271
- 10.3.1 通性 /271

- 10.3.2 单质和化合物 /273
- 10.4 元素的 ROH 规则和对角线关系 /284
- 10.4.1 元素的 ROH 规则 /284
- 10.4.2 对角线关系 /285
- 思考题 /288
- 习题 /289

第 11 章 p 区元素 /291

- 11.1 p 区元素通性 /291
- 11.2 卤素 /292
- 11.2.1 概述 /292
- 11.2.2 卤素单质 /292
- 11.2.3 卤化氢、氢卤酸和卤化物 /295
- 11.2.4 卤素的含氧酸及其盐 /297
- 11.3 氧族元素 /299
- 11.3.1 氧、臭氧、过氧化氢 /300
- 11.3.2 硫及其重要化合物 /303
- 11.4 氮族元素 /309
- 11.4.1 氮及其重要化合物 /309
- 11.4.2 磷及其重要化合物 /315
- 11.4.3 砷、锑、铋的重要化合物 /318
- 11.5 碳族元素 /321
- 11.5.1 碳族元素的单质 /321
- 11.5.2 碳的重要化合物 /322
- 11.5.3 硅的重要化合物 /324
- 11.5.4 锡、铅及其重要化合物 /327
- 11.6 硼族元素 /329
- 11.6.1 硼的重要化合物 /330
- 11.6.2 铝的重要化合物 /333
- 11.7 稀有气体 /335
- 11.7.1 稀有气体的性质和用途 /335
- 11.7.2 稀有气体的存在和分离 /336
- 11.7.3 稀有气体的化合物 /336
- 11.8 p 区元素化合物性质小结 /337
- 11.8.1 p 区元素的氢化物 /337
- 11.8.2 p 区元素的氧化物及其水合物 /338

11.8.3 p 区元素化合物的氧化还原性 /338

11.8.4 p 区元素含酸盐的热稳定性 /338

习 题 /340

第 12 章 d 区元素 /343

12.1 d 区元素的通性 /343

12.1.1 原子半径 /344

12.1.2 物理性质 /345

12.1.3 氧化态 /347

12.1.4 单质的化学活泼性 /348

12.1.5 配位性和磁性 /348

12.1.6 水合离子的颜色 /349

12.2 钛族、钒族元素 /350

12.2.1 钛族、钒族元素概述 /350

12.2.2 钛的重要化合物 /351

12.2.3 钒的重要化合物 /355

12.3 铬族元素 /358

12.3.1 铬族元素概述 /358

12.3.2 铬的重要化合物 /359

12.4 锰族元素 /364

12.4.1 锰族元素概述 /364

12.4.2 锰的重要化合物 /364

12.5 铁系元素 /367

12.5.1 铁系元素概述 /367

12.5.2 铁、钴、镍的重要化合物 /369

12.6 铜族元素 /374

12.6.1 铜族元素概述 /374

12.6.2 铜的重要化合物 /376

12.6.3 银的重要化合物 /379

12.6.4 铜的冶炼、金的提取、

扩展阅读

环境友好的固体酸及其应用 /79

沉淀反应在处理工业废水中重金属离子的应用 /107

化学电源实例 /149

原子轨道径向波函数 /177

价层电子对互斥理论 /207

银的回收 /381

12.7 锌族元素 /383

12.7.1 锌族元素概述 /383

12.7.2 锌、镉、汞的重要化合物 /385

习 题 /393

第 13 章 定量分析中的分离方法 /398

13.1 溶剂萃取分离法 /398

13.1.1 分配系数、分配比和萃取效率、分离因数 /398

13.1.2 萃取体系的分离和萃取条件的选择 /400

13.1.3 有机物的萃取分离 /402

13.2 色谱分离法 /402

13.2.1 纸上萃取色谱分离法 /402

13.2.2 薄层萃取色谱分离法 /403

13.3 离子交换分离法 /404

13.3.1 离子交换树脂法 /404

13.3.2 离子交换色谱法 /405

13.4 沉淀分离法 /406

13.5 其他方法 /408

附 录 /409

附录 1 弱酸和弱碱的离解常数 /409

附录 2 难溶化合物的溶度积常数 /411

附录 3 标准电极电势 /412

附录 4 条件电极电势 /414

附录 5 配离子的稳定常数 /415

附录 6 部分化合物的相对分子质量 /416

附录 7 元素周期表 /418

参考文献 /419

配位化合物的应用 /259

锂电池简介 /286

氨碱法和联合制碱法 /287

几种新型无机材料简介 /339

过渡元素和新型材料 /390

第1章

绪论

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。化学涉及自然界中的物质——地球上的矿物，空气中的气体，海洋里的水和盐，动物体内的化学物质以及人类创造的新物质，还涉及自然界的变化——因闪电而着火的树木，与生命有关的化学变化以及由化学家发明和创造的新变化。

化学是 21 世纪的中心科学，起着移上游学科之花，接下游学科之木的作用。社会发展的各个方面以及个人的衣、食、住、行都与化学密切相关(图 1-1)。

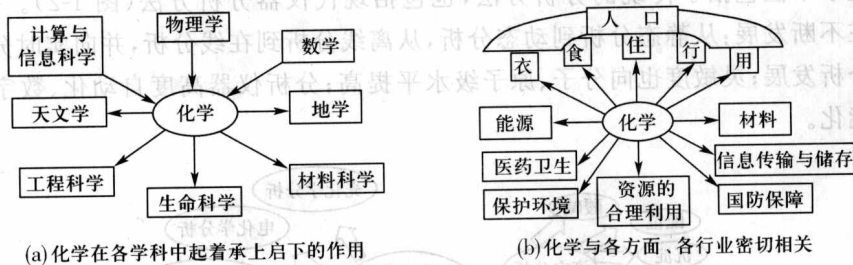


图 1-1 化学是 21 世纪的中心科学

化学的研究范围极其广泛，无机化学、分析化学、有机化学和物理化学是四大基础化学，它们与其他学科交叉形成多种边缘学科：生物化学、生物无机化学、环境化学、农业化学、医学化学、材料化学、地球化学、放射化学、计算化学、高分子化学以及星际化学等。

无机化学是研究无机物的组成、结构、性质以及无机物反应与过程的科学。现代无机化学的形成以 1870 年前后门捷列夫和迈耶(J. L. Meyer)发现元素周期律和公布元素周期表为标志。无机化学对所有元素及其化合物及化学反应进行了实验研究和理论解释。制备和组装新物质、组装和加工新材料是无机化学研究的永恒目标，如高温超导材料 Y-Ba-Cu-O(90K)和 Tl-Ba-Ca-Cu-O(125 K)的合成；尤其 C_{60} 的碱金属化合物超导性的发现，为超导材料的发展开辟了一个新的空间。此外，还有 Fe-Nd-B 永磁材料的应用，无机非金属材料(如高温结构陶瓷 Si_3N_4)的应用，砷化镓半导体材料的发展应用，气敏陶瓷材料的发展应用等。这些代表当今科技最前沿的发明创造都是以元素的性质和反应为基础的。无机材料的发展为无机化学理论的发展奠定了坚实的基础，例如，作为无机化学的最重要部分之一的配位化学，其研究对象已经不再局限于以共价键相结合的分子，超分子化

学的发展为配位化学提供了广阔的空间。

无机化学是四大基础化学的基础,在化学的学习中,人们最先接触的是无机化学,主要研究酸碱反应、沉淀反应、配位反应、氧化还原反应的基本理论和实践,以及元素和物质结构的基础知识。

现代分析化学以化学平衡理论和近代物理理论为基础,研究获得物质化学组成、结构信息的方法及相关理论。分析化学分支形成最早,贝采里乌斯分析天平的使用和定量分析方法的建立标志着现代分析化学的形成。19世纪初相对原子质量的准确测定,促进了分析化学的发展,这对相对原子质量数据的积累和元素周期律的发现都起了很重要的作用。1841年J. J. Berzelius的《化学教程》、1846年C. R. Fresenius的《定量分析教程》和1855年E. Mohr的《化学分析滴定法教程》等著作相继出版,其中介绍的仪器设备、分离和测定方法,已初具今日化学分析的端倪。随着电子技术的发展,借助对物质的光学性质和电学性质的深入了解,现代分析化学已经建立了X-射线衍射法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法等近代仪器分析方法,分析化学也从传统课题“有什么”和“有多少”发展到今天对物质的成分、价态、状态和结构的全方位分析。分析方法的灵敏度也不断提高,从常量分析($>1\%$)到微量分析($0.01\% \sim 1\%$),现已发展到痕量分析($<0.01\%$),如对运动员的兴奋剂检测,尿样中某些药物浓度即使低至 $10^{-13} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$,也可以被检测出来。现代分析化学不但包括了传统的分析方法,也包括现代仪器分析方法(图1-2)。分析化学现在仍在不断发展:从静态分析到动态分析,从离线分析到在线分析,并向实时分析、活体内原位分析发展;灵敏度也向分子、原子级水平提高;分析仪器高度自动化、数字化、信息化和智能化。

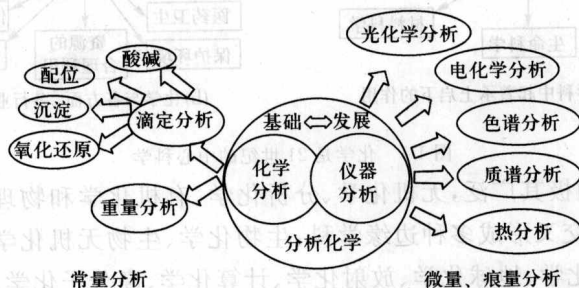


图1-2 现代分析化学的分类

有机化学的结构理论和有机化合物的分类形成于19世纪下半叶。如1861年凯库勒(F. A. Kekule)提出碳的四价概念及1874年范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Label)的四面体学说,至今仍是有机化学最基本的概念之一,世界有机化学权威杂志就是由“Tetrahedron”(四面体)命名的。有机化学是最大的化学分支学科,它以碳氢化合物及其衍生物为研究对象,可以说有机化学就是“碳的化学”。医药、农药、染料、化妆品等无不与有机化学有关。在有机化学中有些小分子,如乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丁二烯(C_4H_6),在一定温度、压力和催化剂的条件下可以聚合成为相对分子质量为几万、几十万的高分子材料,这就是塑料、人造纤维、人造橡胶等,它们已经走进千家万户、各行各业。目前高分子材料的年产量已超过1亿吨,预计不久的将来其总产量将远远超过各种金属总产量之和。若

按使用材料的主要种类来划分时代,人类在经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代后,目前正在迈向高分子时代。现在已把高分子列为另一个化学分支学科——高分子化学。有机化学中另外一些小分子,如氨基酸、单糖则是构成生物体的蛋白质、DNA、纤维素的基础,它们是另一个化学分支学科——生物化学的研究对象。

物理化学是从化学变化与物理变化的联系入手,研究化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应的速率和机理(化学动力学)以及物质的微观结构和宏观性质间的关系(结构化学)等问题,它是化学学科的理论核心。1887年奥斯特瓦尔德(W. Oswald)和范特霍夫合作创办了《物理化学杂志》,标志着这个分支学科的形成。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼,空间分辨率现已达 10^{-10} m,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$),这和原子世界里电子运动速度差不多。借助于仪器的延伸肉眼观察原子已经逐步成为现实,微观世界的原子和分子不再那么神秘莫测。

无机与分析化学是由化学学科的四大基础化学中的无机化学和分析化学中的化学分析部分合并而成的一门新课程。进入21世纪后,高等学校教学体制改革不断深化,教学思想、教学观念也不断转变。这些教学改革对基础化学教学的最直接影响就是教学学时数不断减少,使得教学内容与教学学时之间的矛盾十分突出。要化解这一矛盾,显然不能简单删减教学内容,因为无机化学和分析化学这两门课程经历数百年的发展,具备了完整的知识结构体系和严密的教学逻辑,教学内容的简单删减会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,也会破坏学生知识结构的完整性。目前,解决这一矛盾的有效方法是对教学内容进行重新整合。考虑到在无机化学和分析化学这两门课程中,无机化学的四大平衡——酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡正是化学分析的酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和重量分析的基础,因此,将无机化学和分析化学中的化学分析部分合并,不但不会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,而且避免了教学内容的重复,压缩了学时。教学内容由浅入深,从定性到定量,教学过程循序渐进,知识结构更具系统性。

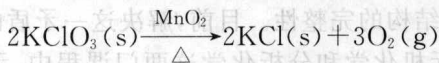
化学平衡的基本概念

化学平衡是本课程基本理论的重要部分,它是后面有关章节所要讨论的各种平衡的理论基础。研究化学平衡,在理论和实践上都有着重要意义。

本章主要讨论化学平衡的基本概念、标准平衡常数及其意义以及影响化学平衡移动的主要因素。

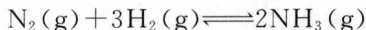
2.1 可逆反应和化学平衡

仅有少数化学反应的反应物能全部转化成生成物,即反应能进行到底。例如



在密闭容器中,这类反应的反应物能全部转化为产物。而 KCl 与 O₂ 不能直接反应合成 KClO₃。像这种只能向一个方向进行的反应叫不可逆反应。

大多数化学反应都是可逆的。例如,在密闭的容器中合成 NH₃,只要外界条件一定,无论经过多长时间,N₂ 和 H₂ 不可能完全转化为 NH₃。这是因为在 N₂ 和 H₂ 生成 NH₃ 的同时,部分 NH₃ 在同样的条件下又可以分解为 N₂ 和 H₂。习惯上,把从左向右进行的反应叫正反应,把从右向左进行的反应叫逆反应。这种在同一条件下,既可以正向进行又可以逆向进行的反应称为可逆反应。可以表示为



在合成 NH₃ 的反应中,在一定温度下,定量的反应物在密闭的容器中进行可逆反应,随着反应物的不断消耗,反应速率逐渐降低,生成物浓度逐渐增加,逆反应速率逐渐增大,当反应进行到某一时刻,正、逆反应速率相等时,反应物和生成物的浓度不再随时间而发生变化,这种状态称为化学平衡。从宏观上看,反应似乎“终止”;从微观上看,正逆反应仍在进行。反应达到的平衡是动态平衡。

达到平衡的化学反应有如下特点:

(1) 达到平衡的化学反应前提是反应在一个密闭体系内进行。如果在水溶液中反应,且没有气体放出,可近似视为密闭体系。

(2) 达到平衡时,正反应和逆反应速率相等,即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$,达到动态平衡。

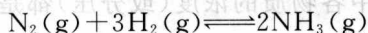
(3) 达到平衡时,各物质的浓度不再随时间而变化。

(4) 当反应条件之一发生改变时,平衡被破坏,反应方向发生移动。

2.2 标准平衡常数

大量实验表明,对于可逆反应,不管起始状态如何,在一定温度下达到平衡时,各生成物的压力(或浓度)的幂与反应物平衡的压力(或浓度)的幂的乘积的比值是一个常数。

例如,对合成氨反应:



在一定温度下达到平衡时,有

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]^3}$$

K^\ominus 称为标准平衡常数,又称热力学平衡常数。上式中反应物和生成物的压力是指该反应达到平衡时的分压。无论反应的起始物组成、压力(或浓度)如何,在一定温度下达到化学平衡时,其标准平衡常数 K^\ominus 都是一样的。

p^\ominus 是压力的标准状态,数值等于 100 kPa。在热力学中对物质的标准状态(简称标准态)作如下规定:

(1) 气态物质的标准状态是指在任意温度(T)下、具有理想气体性质的纯气体,处于标准压力 p^\ominus 下的状态。

(2) 液体、固体物质的标准状态是指在任意温度(T)和标准压力 p^\ominus 下的纯液体、纯固体时的状态。

(3) 溶液的标准状态是指在任意温度(T)和标准压力 p^\ominus 下,处于标准浓度 c^\ominus ($c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的状态。

热力学上规定,平衡时各物种均以各自的标准态为参考态。

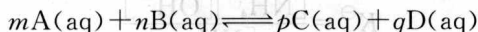
推广到一个任意的可逆反应:



在一定温度下达到化学平衡,其标准平衡常数的表达式为

$$K^\ominus = \frac{[p_{\text{C}}/p^\ominus]^p [p_{\text{D}}/p^\ominus]^q}{[p_{\text{A}}/p^\ominus]^m [p_{\text{B}}/p^\ominus]^n} \quad (2-1)$$

在溶液中的可逆反应



其标准平衡常数的表达式为

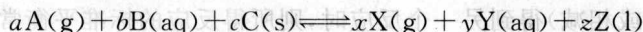
$$K^\ominus = \frac{[[\text{C}]/c^\ominus]^p [[\text{D}]/c^\ominus]^q}{[[\text{A}]/c^\ominus]^m [[\text{B}]/c^\ominus]^n} \quad (2-2)$$

因为 $c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以式(2-2)常常简写成

$$K^\ominus = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} \quad (2-3)$$

式中, $[\text{C}]$ 、 $[\text{D}]$ 、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 分别表示平衡时 C、D、A、B 物质的平衡浓度。

推而广之,对于一般的可逆化学反应:



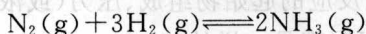
在一定温度下反应达到平衡,标准平衡常数的通式可写成

$$K^{\ominus} = \frac{[p_X/p^{\ominus}]^x [Y]^y}{[p_A/p^{\ominus}]^a [B]^b} \quad (2-4)$$

在应用标准平衡常数的过程中,应注意以下几点:

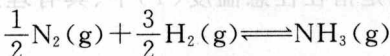
- (1) 因为压力和浓度除以各自的标准态,所以 K^{\ominus} 的量纲是 1。
- (2) 标准平衡常数 K^{\ominus} 的数值不随浓度(或分压)的变化而变化,它仅是温度的函数。
- (3) 标准平衡常数表达式中各物质的浓度(或分压)都是指平衡状态时的浓度(或分压)。
- (4) 在标准平衡常数表达式中,通常将生成物的浓度(或分压)写在分式的分子上,反应物的浓度(或分压)写在分式的分母上,式中每种物质的浓度(或分压)的幂就是化学方程式中该物质的计量系数。

(5) 若同一反应的化学方程式写法不同,则标准平衡常数不同。例如,合成氨反应



$$K_1^{\ominus} = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{N}_2)/p^{\ominus}][p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^3}$$

若将上述反应写成

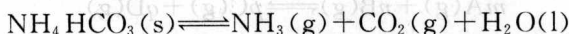


$$K_2^{\ominus} = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]}{[p(\text{N}_2)/p^{\ominus}]^{1/2}[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^{3/2}}$$

显然

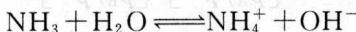
$$(K_1^{\ominus})^{1/2} = K_2^{\ominus}$$

(6) 对于有固体或纯液体参加的可逆反应,则把它们的浓度(或分压)当做常数 1,在标准平衡常数表达式中不表示。例如



$$K^{\ominus} = [p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}][p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}]$$

若反应在稀溶液中进行,则水的浓度不必写入标准平衡常数表达式中。例如



$$K^{\ominus} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

若反应在非水溶液中进行,则水的浓度要写入标准平衡常数表达式中。例如

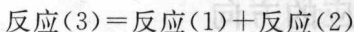


$$K^{\ominus} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

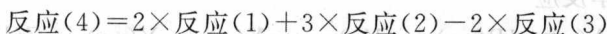
2.3 多重平衡规则

从上面标准平衡常数的表达式可以推出一个非常有用的运算规则——多重平衡规则:几个反应相加(或相减)得到另一个反应时,则所得反应的标准平衡常数等于几个反应

的标准平衡常数的乘积(或商)。例如

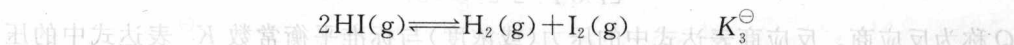
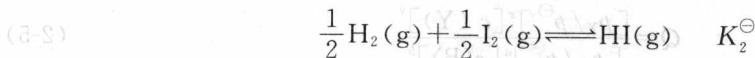


$$K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus$$



$$K_4^\ominus = (K_1^\ominus)^2 \times \frac{(K_2^\ominus)^3}{(K_3^\ominus)^2}$$

【例 2-1】 有如下三个反应,写出 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus 、 K_3^\ominus 之间的关系。



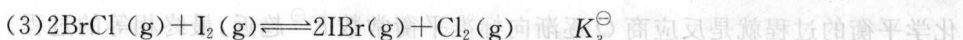
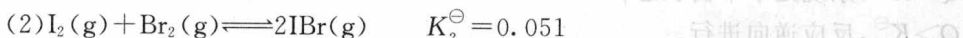
解

$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI})/p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{I}_2)/p^\ominus]}$$

$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{HI})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{1/2}[p(\text{I}_2)/p^\ominus]^{1/2}} = (K_1^\ominus)^{1/2}$$

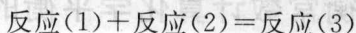
$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{I}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{HI})/p^\ominus]^2} = \frac{1}{K_1^\ominus}$$

【例 2-2】 已知 25 °C 时,反应:



计算 K_3^\ominus 。

解



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$

在使用多重平衡规则时,要求所有化学反应都在同一温度下进行。多重平衡规则有很强的实用性。在多个平衡同时存在时,可以利用此规则由已知反应的标准平衡常数推导出未知反应的标准平衡常数。

2.4 标准平衡常数的应用

很多实际的化学反应都涉及标准平衡常数的应用,利用标准平衡常数可以对化学反应进行定性判断,也可以对平衡状态的组分作定量计算。

2.4.1 判断化学反应的程度

从标准平衡常数的表达式可以看出,标准平衡常数表示化学平衡时生成物的压力(或浓度)与反应物的压力(或浓度)的关系。一般而言, K^\ominus 越大,反应进行得越完全,当 $K^\ominus > 10^5$ 时,一般可认为反应进行完全;当 $10^{-3} < K^\ominus < 10^3$ 时,反应物只是部分地转化为生成物。