



全国高等农林院校“十一五”规划教材

无机及分析化学

龚淑华 主编

 中国农业出版社

全国高等农林院校“十一五”规划教材

无机及分析化学

龚淑华 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/龚淑华主编. —北京: 中国农业出版社, 2007. 7

全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-109-11599-6

I. 无… II. 龚… III. ①无机化学-高等学校-教材
②分析化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 050641 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

责任编辑 曾丹霞

北京中兴印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm × 960mm 1/16 印张: 23.75 插页: 1

字数: 420 千字

定价: 31.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本教材为全国高等农林院校“十一五”规划教材。全书共分10章,包括误差与数据处理、化学热力学基础、酸碱平衡与酸碱滴定法、沉淀平衡与沉淀滴定法、配位平衡与配位滴定法、氧化还原反应与氧化还原滴定法、化学动力学基础、分散体系、原子结构和分子结构等内容。每节后附有思考题,每章后附有课外阅读材料、科学家简介和习题,书后附有习题参考答案、附录、主要参考文献和元素周期表。

本教材可作为高等农林院校非化学类本科专业的教材,也可供非化学类科学工作者自学参考。

前言

无机及分析化学课程是高等农林院校生物、食品和环境等专业的化学基础课程，包括了无机化学、物理化学和定量分析化学中的基础知识和基本原理。作为进入大学后首先接触到的基础课程之一，通过这门课程的学习，同学们不仅可以为后续课程打好必要的基础，还可以从中了解大学的教学与学习方法，迅速适应新的学习环境，学会高效地学习。

本教材可分为以下五个部分：

(1) 误差与数据处理 化学的许多数据是从实验中来的，误差是不可避免的，从学习的一开始，同学们就应该建立起误差的概念，正确地进行实验数据记录和计算，学会对实验所得数据进行处理。

(2) 化学热力学基础 化学热力学研究了化学反应的能量变化、化学反应的自发性、化学平衡和反应限度等有关化学反应的基本原理。其中，化学平衡原理是其后四大平衡计算的基础。

(3) 四大平衡和四大滴定 酸碱平衡、沉淀平衡、配位平衡和氧化还原平衡统称四大平衡。对于不同的平衡，各有其特点，但处理的方法是相同的，学习时要注意前后联系。四大滴定是建立在四大平衡基础上的滴定分析方法，也是各有特点，但处理方法相同。

(4) 化学动力学基础、分散体系 这两章仅简介了化学动力学、稀溶液、溶胶和乳状液的一些基本原理，在学习时应注重理解。

(5) 原子结构和分子结构 这两章涉及量子力学的原理，比较抽象难学，特别是原子结构。在学习时应把注意力放在如何解释元素周期表和分子的几何构型上。

本教材没有编写元素和仪器分析这两部分内容，主要是考虑到这两部分在课堂教学中通常不涉及，编写时篇幅不能过大，但压缩编写又会使内容不完整，参考价值不高。同学们在需要这些方面的知识时，可参考无机化学和仪器分析方面的教材。

本教材由龚淑华主编，周晓华副主编，参加编写的教师包括（以章的先后为序）：卢其明（第1章），周晓华（第2、7、8章），龚淑华（第3、4、5、6章），王炳锋（第9、10章）。全书由龚淑华统稿。本教材在编写时，力求做到以下几个方面：

（1）结构严谨，条理清晰，前后内容互相呼应，增加教材的可读性。

（2）插入大量的图、表、例题，增加教材的直观性。

（3）每节后插入思考题，以加深同学们对课程内容的理解。

（4）精心选择习题内容，并附上习题参考答案，方便同学们自我检查学习情况。

（5）精心插入阅读材料，以扩大同学们的知识面和学习兴趣。

本教材为全国高等农林院校“十一五”规划教材，在编写和出版中，得到了中国农业出版社和华南农业大学教务处的的大力支持，也得到了华南农业大学理学院应用化学系老师们的共同关注，对本教材提出了许多宝贵的意见和建议，在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，本教材虽经过多次反复修改和校对，仍难免有错误和不当之处，恳切希望使用本教材的教师和同学们提出宝贵意见，以便及时改正。

编 者

2007年3月于华南农业大学理学院

目 录

前言

绪论 1

第1章 误差与数据处理 3

1.1 误差及其产生的原因 4

1.1.1 系统误差 4

1.1.2 随机误差 5

1.2 准确度与精密度 6

1.2.1 准确度与误差 6

1.2.2 精密度与偏差 6

1.2.3 准确度与精密度的关系 9

1.2.4 提高分析结果准确度的方法 9

1.3 简单运算过程中的误差传递 11

1.3.1 加减法 11

1.3.2 乘除法 11

1.4 有效数字及数值运算规则 12

1.4.1 有效数字的概念 12

1.4.2 数值的修约规则 12

1.4.3 数值的运算规则 13

1.5 分析数据的处理 15

1.5.1 可疑值的舍弃 15

1.5.2 平均值的置信区间 16

【阅读材料1】随机误差的正态分布 18

【阅读材料2】平均值的置信区间 19

习题 20

第2章 化学热力学基础	23
2.1 热力学的基本概念	24
2.1.1 系统与环境	24
2.1.2 状态和状态函数	25
2.1.3 标准状态	25
2.1.4 过程和途径	26
2.2 热力学第一定律	26
2.2.1 热和功	26
2.2.2 热力学能	27
2.2.3 热力学第一定律	27
2.3 反应的焓变	28
2.3.1 等容反应热和等压反应热	28
2.3.2 标准摩尔焓变	30
2.3.3 盖斯定律	31
2.3.4 反应的标准摩尔焓变的计算	32
2.4 混乱度与反应的熵变	35
2.4.1 混乱度与熵的概念	35
2.4.2 热力学第二定律——熵判据	36
2.4.3 反应的标准摩尔熵变的计算	36
2.5 反应自发性与反应的吉布斯自由能变	38
2.5.1 吉布斯自由能和自由能判据	38
2.5.2 反应的标准摩尔自由能变的计算	39
2.5.3 吉布斯-亥姆霍兹方程	40
2.5.4 任意状态下反应的自由能变的计算	43
2.6 化学平衡与反应限度	44
2.6.1 标准平衡常数	45
2.6.2 同时平衡	46
2.6.3 平衡移动	47
【阅读材料1】作为当今主要能源的化石燃料是怎样形成的?	50
【阅读材料2】非平衡态热力学——耗散结构理论简介	51
【阅读材料3】实验平衡常数和标准平衡常数	53
【科学家简介1】吉布斯	54
【科学家简介2】范特霍夫	54
习题	55

第3章 酸碱平衡与酸碱滴定法	59
3.1 电解质溶液理论简介	60
3.1.1 电解质溶液	60
3.1.2 离子氛	61
3.1.3 活度和离子强度	61
3.2 酸和碱的概念	62
3.2.1 酸和碱的定义	62
3.2.2 水的质子自递常数	65
3.2.3 弱酸弱碱的离解平衡和离解常数	66
3.2.4 共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	67
3.3 水溶液中酸碱平衡的计算	68
3.3.1 水溶液中平衡计算的一般原则	69
3.3.2 强酸强碱溶液	70
3.3.3 一元弱酸溶液	72
3.3.4 一元弱碱溶液	75
3.3.5 多元弱酸弱碱溶液	75
3.3.6 两性物质溶液	77
3.4 酸碱平衡的移动	79
3.4.1 稀释效应	79
3.4.2 同离子效应	80
3.4.3 盐效应	82
3.5 酸度对弱酸各物种分布的影响	83
3.5.1 弱酸的分布系数	83
3.5.2 弱酸的分布曲线	86
3.6 缓冲溶液	87
3.6.1 缓冲溶液的组成和 pH 计算	87
3.6.2 缓冲原理	88
3.6.3 缓冲溶液的选择和配制	89
3.6.4 缓冲溶液的用途	90
3.7 滴定分析法概述	91
3.7.1 滴定分析法的基本原理	92
3.7.2 滴定分析法的类型、要求和滴定方式	92
3.7.3 标准溶液和基准物质	94
3.8 酸碱指示剂	95

3.8.1	酸碱指示剂的变色原理	95
3.8.2	酸碱指示剂的变色点和变色范围	96
3.8.3	酸碱指示剂的用量	97
3.9	酸碱滴定曲线	98
3.9.1	强酸强碱的滴定	98
3.9.2	一元弱酸弱碱的滴定	101
3.9.3	多元酸的滴定	105
3.9.4	多元碱和混合酸的滴定	107
3.9.5	酸碱滴定中 CO_2 的影响	108
3.10	酸碱滴定法的应用	109
3.10.1	酸标准溶液的标定	109
3.10.2	碱标准溶液的标定	110
3.10.3	酸碱滴定法的应用	111
【阅读材料 1】	物质的酸碱性与其溶剂的关系	113
【阅读材料 2】	拉平效应和区分效应	113
【阅读材料 3】	逐步逼近法	114
【阅读材料 4】	混合弱酸溶液 pH 的计算	115
【科学家简介】	奥斯特瓦尔德	116
习题		116

第 4 章	沉淀平衡与沉淀滴定法	121
4.1	沉淀-溶解平衡	122
4.1.1	沉淀-溶解平衡的建立	122
4.1.2	溶解度与溶度积的关系	123
4.2	沉淀的生成、溶解和转化	124
4.2.1	沉淀的生成	124
4.2.2	分步沉淀	126
4.2.3	沉淀的溶解	128
4.2.4	沉淀的转化	129
4.3	影响沉淀溶解度的因素	130
4.3.1	同离子效应和盐效应	130
4.3.2	酸效应	131
4.3.3	配位效应	132
4.3.4	影响沉淀溶解度的其他因素	133

4.3.5 副反应系数与条件溶度积	134
4.4 沉淀滴定法	135
4.4.1 莫尔法	136
4.4.2 佛尔哈德法	138
4.4.3 法扬斯法	139
4.4.4 银量法的标准溶液	140
【阅读材料】重量分析法	141
习题	142
第5章 配位平衡与配位滴定法	145
5.1 配合物的组成与命名	146
5.1.1 配合物的组成	146
5.1.2 配合物的命名	148
5.1.3 螯合物	149
5.2 配位平衡	150
5.2.1 逐级稳定常数和累积稳定常数	150
5.2.2 配位平衡的计算	152
5.2.3 配合物各物种的分布	153
5.3 配位滴定剂 EDTA 及其螯合物	155
5.3.1 EDTA 的性质	155
5.3.2 EDTA 在水溶液中的分布	155
5.3.3 EDTA 与金属离子的螯合物	155
5.4 配位滴定中的副反应系数和条件稳定常数	157
5.4.1 配位滴定中的副反应	157
5.4.2 EDTA 的酸效应系数 $\alpha[Y(H)]$	157
5.4.3 金属离子 M 的副反应系数 $\alpha(M)$	158
5.4.4 配合物 MY 的副反应系数	159
5.4.5 配位滴定中的条件稳定常数	159
5.5 金属指示剂	160
5.5.1 金属指示剂的作用原理	160
5.5.2 金属指示剂必须具备的条件	160
5.5.3 金属指示剂的选择	161
5.5.4 常用金属指示剂简介	162
5.6 配位滴定曲线	164

5.6.1	配位滴定曲线的绘制	164
5.6.2	单一金属离子的滴定条件	167
5.6.3	最高酸度与最低酸度	167
5.7	提高配位滴定选择性的方法	169
5.7.1	控制溶液酸度进行分步滴定	169
5.7.2	使用掩蔽剂提高选择性	170
5.8	配位滴定法的应用	172
5.8.1	配位滴定方式	172
5.8.2	EDTA 标准溶液的配制和标定	173
5.8.3	配位滴定法的应用实例	173
【阅读材料】	配合物的应用	174
习题		176
第6章 氧化还原反应与氧化还原滴定法		179
6.1	氧化还原反应的基本概念	180
6.1.1	元素的氧化数	180
6.1.2	氧化与还原的定义	180
6.1.3	氧化还原反应的配平	182
6.2	原电池	183
6.2.1	原电池装置	183
6.2.2	常用氧化还原电极的类型	185
6.2.3	电池电动势与反应吉布斯自由能变的关系	186
6.3	电极电势	188
6.3.1	电极电势的产生	188
6.3.2	标准氢电极与标准电极电势	190
6.3.3	非标准状态下的电极电势	191
6.4	电极电势的应用	193
6.4.1	比较氧化剂和还原剂的相对强弱	193
6.4.2	计算电极电势、电池电动势和标准平衡常数	194
6.4.3	测定溶液 pH 和一些平衡常数	195
6.4.4	元素的电极电势图	196
6.5	条件电极电势	199
6.6	氧化还原滴定法中的指示剂	200
6.6.1	自身指示剂	200

6.6.2 显色指示剂	201
6.6.3 氧化还原指示剂	201
6.7 氧化还原滴定曲线	203
6.8 氧化还原滴定法的应用	207
6.8.1 高锰酸钾法	207
6.8.2 重铬酸钾法	209
6.8.3 碘量法	210
【阅读材料1】 电位滴定法	214
【阅读材料2】 电位法测定溶液的 pH	215
【阅读材料3】 燃料电池简介	216
【科学家简介】 能斯特	217
习题	218
第7章 化学动力学基础	221
7.1 化学反应速率	222
7.1.1 化学反应速率的表示方法	222
7.1.2 反应速率的测定	223
7.2 化学反应速率理论简介	224
7.2.1 碰撞理论	224
7.2.2 过渡状态理论	226
7.3 反应历程与基元反应	227
7.3.1 基元反应与复杂反应	228
7.3.2 反应分子数与反应机理	228
7.4 反应速率与反应物浓度的关系	229
7.5 反应速率与温度的关系	231
7.6 反应速率与催化剂的关系	233
7.6.1 催化剂与催化作用	233
7.6.2 催化作用的特征	234
7.6.3 催化作用机理	235
7.6.4 生物催化剂——酶	236
7.7 链反应和光化学反应	237
7.7.1 链反应	237
7.7.2 光化学反应	239
7.8 绿色化学	240

7.8.1 绿色化学的概念	240
7.8.2 绿色化学的特点	240
7.8.3 绿色化学的目标	241
【阅读材料1】从化学到考古	242
【阅读材料2】体温与生命活动	242
【科学家简介】阿累尼乌斯	243
习题	243

第8章 分散体系 247

8.1 分散系的概念	248
8.2 稀溶液的依数性	249
8.2.1 非电解质稀溶液的依数性	249
8.2.2 电解质稀溶液的依数性	257
8.3 溶胶	258
8.3.1 分散度与表面能及表面吸附现象	259
8.3.2 溶胶的性质	261
8.3.3 胶团结构	264
8.3.4 溶胶的稳定性与聚沉	266
8.4 乳浊液	270
8.4.1 乳浊液	270
8.4.2 乳化剂	270
8.4.3 乳化剂与乳浊液类型的关系	272
习题	274

第9章 原子结构 277

9.1 核外电子运动的特征	278
9.1.1 氢原子光谱	278
9.1.2 玻尔理论	279
9.2 量子力学基础	280
9.2.1 德布罗意波	280
9.2.2 测不准原理	281
9.2.3 薛定谔方程	281
9.3 四个量子数	282
9.3.1 主量子数 n	282

9.3.2	角量子数 l	283
9.3.3	磁量子数 m	283
9.3.4	自旋量子数 m_s	283
9.4	波函数的相关图形	284
9.4.1	原子轨道角度分布图	285
9.4.2	电子云和电子云角度分布图	285
9.4.3	径向分布图	286
9.5	多电子原子核外电子的运动状态	287
9.5.1	屏蔽作用和穿透作用	287
9.5.2	原子轨道近似能级图	289
9.5.3	基态原子核外电子排布的三条原则	290
9.5.4	电子排布式	290
9.6	元素周期律	291
9.6.1	核外电子排布和元素周期表	291
9.6.2	原子结构与元素基本性质	293
	【阅读材料1】霓虹灯	297
	【阅读材料2】元素种类到底是否有限? 周期表有否终点?	297
	【阅读材料3】量子计算机	298
	【科学家简介1】玻尔	298
	【科学家简介2】薛定谔	299
	习题	299
第10章	分子结构	303
10.1	离子键	304
10.1.1	离子键的形成	304
10.1.2	离子键的特征	304
10.1.3	离子的结构	305
10.2	共价键	307
10.2.1	价键理论	308
10.2.2	杂化轨道理论	311
10.2.3	价层电子对互斥理论	315
10.3	配位键	317
10.3.1	杂化类型与空间构型的关系	317
10.3.2	外轨型配合物	319

10.3.3 内轨型配合物	319
10.4 分子间的作用	321
10.4.1 键的极性	321
10.4.2 分子的极性	321
10.4.3 分子极化	322
10.4.4 范德华力	323
10.5 氢键	325
10.5.1 氢键的形成	325
10.5.2 氢键的方向性和饱和性	326
10.5.3 氢键对化合物性质的影响	326
10.6 晶体结构	328
10.6.1 离子晶体	329
10.6.2 原子晶体	330
10.6.3 分子晶体	330
【阅读材料1】SOD 配合物	330
【阅读材料2】碳纳米管和太空天梯	331
【科学家简介】鲍林	332
习题	332
习题参考答案	336
附录	342
附录1 一些重要的物理常数	342
附录2 物质的热力学数据	342
附录3 弱酸弱碱在水中的离解常数	347
附录4 难溶盐的溶度积 K_{sp}	349
附录5 配合物的稳定常数 K_f	352
附录6 EDTA 与金属离子螯合物的稳定常数 $\lg K_f$	352
附录7 标准电极电势表	354
附录8 条件电极电势表 $\varphi^{\ominus'}$	358
附录9 一些化合物的相对分子质量	359
主要参考文献	363
元素周期表	

绪 论

1. 化学变化的特征 化学变化以化学反应为基础，参与化学反应的物质和状态可以千差万别，控制化学反应的外界条件可以各种各样，但所有的化学反应都具有以下两个特征：

(1) 化学反应遵循质量守恒定律 这一特征是组成化学反应方程式和进行化学计算的依据。

(2) 化学变化都伴随着能量变化 在化学反应中，拆散化学键要吸收能量，形成化学键会放出能量，由于各种化学键的键能不同，当化学键改组时，必然伴随能量的变化。

2. 化学方法 人们通过实验积累了许多事实材料，通过整理归纳而发现经验定律，为了对经验定律给予解释，就产生了假说和理论，完成从感性认识到理性认识的过程。在这个过程中，常常需要正确的逻辑推理和合理的科学抽象。化学理论一旦建立，又会指导实验进一步研究，并接受实验的检验。在新的实验中，可能发现新的现象，揭示原有理论的不足和局限性，这就需要对原有理论予以修正或补充，甚至推翻，重新建立新理论。实验与理论的往复循环，促使化学不断发展。

3. 无机及分析化学课程的学习方法 在研究一个化学反应时，以下五个方面的问题是有必要弄清楚的：

- (1) 反应能否进行？
- (2) 反应的能量变化如何？
- (3) 反应进行的程度有多大？
- (4) 反应速率有多大？
- (5) 反应机理（或历程）是什么？

这些问题涉及最基本的化学原理如原子结构、分子结构、化学热力学、化学动力学等。本书以中学化学和物理为基础，做必要的复习，然后适当提高，以便深化对化学知识的理解。

学习这门课的主要目的是：

- (1) 打好专业基础，充实一些化学的基础知识，进一步扩大知识面。从