

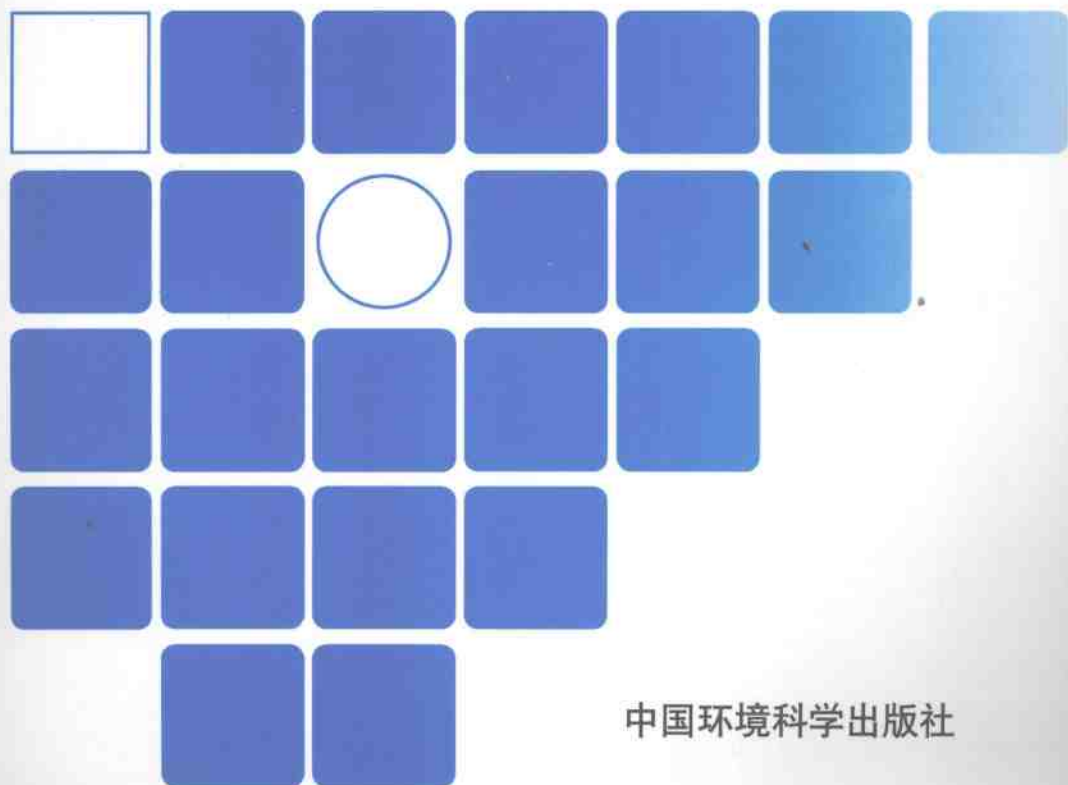
高等专科学校高等职业技术学院环境类系列教材

无机及分析化学

王 强 主编

教育部高等学校高职高专环保与
气象类专业教学指导委员会

推荐教材



中国环境科学出版社

高等专科学校高等职业技术学院环境类系列教材

无机及分析化学

主 编 王 强

副主编 母小明

主 审 刘德文

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/王强主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2007. 8

(高职高专环境类系列教材)

ISBN 978-7-80209-546-5

I. 无… II. 王… 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. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 055538 号

责任编辑 黄晓燕 孟亚莉

责任校对 扣志红

封面设计 中通世奥

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京东海印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2007 年 8 月第一版
印 次 2007 年 8 月第一次印刷
印 数 1—3 000
开 本 787×960 1/16
印 张 26.75
字 数 480 千字
定 价 33.00 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载, 侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

编 审 人 员

主 编 王 强
洛阳理工学院

副主编 母小明
洛阳理工学院

主 审 刘德文
北京轻工业学院

参 编 戴启昌
三峡电力职业学院

方 晖
长沙环境保护职业技术学院

李月红 苏 艳 孙雪平 王安婷 张少文
洛阳理工学院

丛 书 编 委 会

主 任 林振山

副 主 任 李 元 王京浩 王国祥

委 员 (以姓氏拼音字母排序)

白建国 陈 文 湛永红 崔树军 傅 刚

高红武 高 翔 顾卫兵 关荐伊 郭 正

姜成春 蒋云霞 李党生 李树山 廉有轩

刘海春 刘建秋 刘晓冰 卢 莎 马 英

倪才英 苏少林 孙 成 孙即霖 王 强

汪 葵 相会强 谢炜平 薛巧英、姚运先

张宝军 张 弛 赵联朝 周长丽 周 清

丛书统筹 黄晓燕

前言

化学是在分子、原子或离子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。无机化学、分析化学是高等学校化工、环境、制药、材料等专业必修的两门基础化学课程，它对人才的知识结构和能力的培养具有不可缺少的作用。随着近年来教学课程体系的改革与发展，老的教学体系明显不适应素质教育的要求，必须打破课程体系，进行教材改革。我们根据无机化学与分析化学两门课程联系紧密的特点，在总结多年教学实践的基础上，将无机体系和分析体系进行有机融合，在选材时力求做到管用、够用、实用，既继承了《无机化学》理论知识的系统性，又突出了《分析化学》实际操作的应用性，减少了教学中的重复和脱节现象。

《无机及分析化学》适用理工类非化学专业（环境、化工、材料、制药等）。通过本课程的学习，使学生较好地掌握无机及分析化学的基本知识、基本理论和基本技能，建立准确的“量”的概念，即：化学反应的宏观规律、物质的微观结构、四大平衡和有关计算；在学习四大平衡的基础上进一步掌握这些原理在定量分析上的应用，掌握容量分析的原理、特点以及有关计算，了解分析化学中各类误差的来源及其规律。通过本课程的学习，培养学生对物质世界的正确认识，培养学生科学思维能力，灵活运用知识、分析问题和解决问题的能力，养成严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的工作作风，使学生在科学方法上得到初步训练，为后续课程的学习奠定良好的基础。

化学是一门实验性学科，实验的开设对加深同学们对基础理论的理解、培养基本实验技能也是必不可少的。针对理论内容本书编写有配套实验教材，以便教师和学生使用。

本课程理论教学时数为 70~80 学时。本书按学时上限编写，分为十五章，部分章节和习题中加“*”的部分表示非教学基本要求内容，使用时可按专业要求不同加以选用。

本书由王强担任主编，母小明担任副主编。各章执笔人分别为：王强（洛阳理工学院，第一、四、五章），母小明（洛阳理工学院，第十一、十二章），苏艳（洛阳理工学院，第二章），李月红（洛阳理工学院，第三章），王安婷（洛阳理工学院，第六、七章），孙雪平（洛阳理工学院，第八、九章），方晖（长沙环保职业技术学院，第十章），戴启昌（三峡电力职业学院，第十三、十四章），张少文（洛阳理工学院，第十五章）。

由于编者水平有限，书中内容难免存在疏漏和错误，恳切希望使用本书的师生和其他读者多多指正，提出宝贵的意见和建议。

编者

2006 年 12 月

目 录

第一章 物质及其变化	1
第一节 物质的聚集状态	1
第二节 化学反应中的质量关系和能量关系	12
第二章 化学反应计量基础、误差与数据处理	24
第一节 有效数字及其运算规则	24
第二节 测量或计量中的误差	28
第三节 分析数据的统计处理	34
第三章 化学反应速率与化学平衡	47
第一节 化学反应速率	47
第二节 反应速率理论简介	50
第三节 影响反应速率的因素	53
第四节 化学平衡及化学平衡的移动	57
第五节 反应速率与化学平衡的应用	68
第四章 原子结构与元素周期律	74
第一节 氢原子光谱和玻尔原子模型	75
第二节 原子核外电子的运动状态	78
第三节 原子中电子的排布	87
第四节 原子核外电子排布与元素周期率	93
第五节 元素性质的周期性	96
第五章 化学键与分子结构	105
第一节 化学键的类型	106
第二节 共价键理论	111
第三节 杂化轨道理论与分子几何构型	120
第四节 分子间力与氢键	125
第五节 离子极化	134

第六章 分析化学概述.....	137
第一节 分析化学的任务、方法及发展趋势.....	137
第二节 滴定分析.....	142
第三节 滴定分析法的计算.....	147
第七章 酸碱平衡与酸碱滴定.....	152
第一节 电解质溶液.....	153
第二节 酸碱理论及其有关化学平衡.....	155
第三节 酸碱溶液中氢离子浓度的计算.....	164
第四节 缓冲溶液.....	168
第五节 酸碱指示剂.....	172
第六节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择.....	177
第七节 酸碱滴定法的应用.....	187
第八节 非水溶液中的酸碱滴定.....	192
第八章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法.....	198
第一节 沉淀溶解平衡.....	198
第二节 沉淀滴定法.....	209
第三节 重量分析法.....	216
第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定.....	226
第一节 氧化还原反应的基本概念.....	226
第二节 电极电势.....	230
第三节 氧化还原滴定法.....	243
第四节 重要的氧化还原滴定法.....	252
第五节 氧化还原滴定法计算示例.....	258
第十章 配位平衡与配位滴定法.....	263
第一节 配位化合物的基本概念.....	263
第二节 配位化合物的结构.....	267
第三节 配位平衡及其影响因素.....	271
第四节 配位滴定法.....	275
第五节 配位滴定法的应用.....	292

第十一章 金属元素选论	298
第一节 s 区元素	298
第二节 ds 区元素	306
第三节 d 区元素	311
第十二章 非金属元素	320
第一节 卤族元素	320
第二节 氧族元素	324
第三节 氮族元素	329
第十三章 无机及分析化学中常用的分离方法	337
第一节 挥发和蒸馏分离法	337
第二节 沉淀和共沉淀分离法	339
第三节 液-液萃取分离法	344
第四节 液相色谱分离法	349
第五节 离子交换分离法	353
第十四章 无机化合物制备及分析步骤简介	359
第一节 分析试样的采取和制备	359
第二节 试样的分解	362
第三节 测定方法的选取原则	368
第四节 复杂物质的分析示例	370
第十五章 吸光光度分析法	377
第一节 吸光光度法的基本原理	377
第二节 显色反应与测量条件的选择	384
第三节 吸光光度分析的方法和仪器	390
第四节 吸光光度法的应用	397
附 录	405
附录一 常用物理量和物理常数	405
附录二 常用酸碱的浓度	406
附录三 弱酸和弱碱的离解常数	407
附录四 标准电极电势 (298.15 K)	408
附录五 配离子的稳定常数 (298.15 K)	411

附录六	常用的缓冲溶液.....	412
附录七	一些物质的商品名或俗名.....	413
附录八	溶度积常数 (298.15 K)	415
附录九	国际相对原子质量表 (1997)	417
参考文献		418

第一章

物质及其变化

【学习要求】

1. 掌握理想气体状态方程式及其应用。
2. 掌握道尔顿分压定律。
3. 明确液体的蒸气压、沸点的含义及其应用。
4. 学会盖斯定律及其应用。
5. 会正确书写热化学方程式，明确其含义。

第一节 物质的聚集状态

物质是由分子或原子构成的，它们都以一定的形态存在于自然界，但物质是由无数个分子、原子聚集而成，对于单个的分子或原子没有什么状态可言。在常温、常压下，物质通常有气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)三种存在状态，通称为物质的“三态”。在一定的温度和压力条件下，同一种物质的“三态”可以相互转化。此外，现已发现物质还有第四种存在形式——等离子体状态。

物质的存在状态主要由其组成微粒间的相互作用力所决定。从微粒间相互作用的强弱来看，一般来说，气体微粒间的作用最弱，液体微粒间的作用较强，固体微粒间的作用最强。物质的每一种聚集状态有各自的特征。在一定的条件下，物质总是以一定的聚集状态参加化学反应，对于某一特定的反应，由于物质的聚集状态不同，其反应的速率和能量关系也不同。在化学反应中，气体物质与其他反应物接触面积大，使得反应能充分进行，液体燃料燃烧时尽量使之汽化，以便燃烧完全。

一、气体的一般性质和理想气体状态方程式

物质处在气体状态时，气体分子间的距离远大于气体分子本身的大小，分子间的引力非常小，各个分子都在作无规则地高速运动(布朗运动)，因此，可认为气体的存在状态几乎和它们的化学组成无关，致使气体具有许多共同性质，主要是扩散性和可压缩性，这对于研究气体的存在状态带来了方便。气体没有固定的形状和体积，将气体引入任何形状和体积的容器中，由于它可向各个方向运动，都能自动

扩散并均匀地充满整个容器(扩散性);又由于气体分子间的距离很大,所以气体又很容易被压缩(可压缩性),这给气体的贮存和运输带来了很大的方便。有关气体的研究,对于原子论和近代化学的发展起着重要的作用。

(一) 理想气体的经验公式

气体的存在状态主要由四个因素决定,即体积、压力、温度和物质的量。在 17~19 世纪,许多科学家研究了在较低压力下的气体性质,从大量实验事实总结出一些经验规律。

(1) 波义耳定律 在一定温度下,一定量气体的体积(V)与它的压力(p)成反比,即:

$$V \propto \frac{1}{p}$$

或 $pV = \text{恒量} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (1-1)$

(2) 查理-盖吕萨克定律 在一定压力下,一定量气体的体积(V)和热力学温度(T)成正比,即:

$$V \propto T$$

或 $\frac{V}{T} = \text{恒量} \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (1-2)$

热力学温度以前也称绝对温度,其单位名称为开尔文,用符号 K 表示,它与摄氏温度($t/^{\circ}C$)的关系为:

$$T = 273.15 + t \quad (1-3)$$

(3) 阿佛加德罗定律 在一定的温度与压力下,气体的体积(V)与其物质的量(n)成正比,即:

$$V \propto n$$

或 $\frac{V}{n} = \text{恒量} \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (1-4)$

(二) 理想气体状态方程式

上述有关气体性质的三个实验定律,都各自反映了气体行为的一个侧面,如果综合上述三个定律,就可得到下面的关系式:

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

或 $\frac{pV}{nT} = \text{恒量}$

这一恒量称为摩尔气体常数(简称气体常数),用符号 R 表示,代入上式可得:

$$pV = nRT \quad (1-5)$$

式中： p ——气体压力，Pa；

V ——气体体积， m^3 ；

n ——气体物质的量，mol；

T ——气体热力学温度，K；

R ——摩尔气体常数，实验证明其值与气体种类无关。

式(1-5)称为理想气体状态方程式，它反映了决定气体存在状态的四个物理量，即：体积、压力、温度和物质的量之间的关系。

气体常数可由实验测定。如测得 1.000 mol 气体在 273.15 K、101.325 kPa 的条件下所占有的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，代入式(1-5)则得：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 22.414 \times 10^{-3}}{1.000 \times 273.15} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

我们把行为完全符合式(1-5)要求的气体叫理想气体。理想气体实际上是不存在的，它是一种科学的抽象，是一种人为的气体模型，它要求气体分子间完全没有作用力，气体分子本身完全不占有体积，实际气体都不能完全符合这一要求。但是当实际气体处于低压（低于数百千帕）、高温（高于 273 K）的条件下，这时分子间距离甚大，气体的体积已远远超过分子本身所占的体积，因而可忽略后者，而且分子间作用力也因分子间距离拉大而迅速减小，故可把它近似地看做理想气体。

【例 1-1】 在 298.15 K 下，一个体积为 50 dm^3 的氧气钢瓶，当它的压力降为 1 500 kPa 时，试计算钢瓶中剩余的氧气质量为多少？

解：由理想气体状态方程式(1-5)可得：

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{1500 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} \\ &= 30.26 \text{ mol} \end{aligned}$$

氧气的摩尔质量为 $32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以剩余的氧气质量为：

$$30.26 \times 32.00 = 968.3 \text{ g} \approx 0.97 \text{ kg}$$

答：钢瓶中剩余的氧气质量为 0.97 kg。

(三) 理想气体分压定律和分体积定律

我们在日常生活、工业生产以及科学实验中所遇到的气体大多为混合气体，如空气就是一种混合气体。气体的特性之一是具有扩散性，能够均匀地充满整个容器。

在任何容器内的气体混合物中,如果各组分气体间不发生化学反应,则在达到扩散平衡时,每一种气体都能均匀地分布在整個容器内,它所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同。也就是说,一定物质的量的气体在一定容积的容器中所产生的压力仅与温度有关。各组分气体占有与混合气体相同体积时所产生的压力叫做该组分的分压力(p_i)。

例如,0℃时,1 mol 氧气在容积 22.4 L 的容器内所产生的压力是 101.3 kPa。如果向容器内加入 1 mol 氮气并保持容器体积不变,则氧气的压力还是 101.3 kPa,但容器内的总压力却增大一倍,可见,1 mol 氮气在这种状态下产生的压力也是 101.3 kPa。

英国科学家道尔顿(J. Dalton)总结了这些实验事实,得出下列结论:某一气体在气体混合物中产生的分压等于它单独占有整个容器时所产生的压力;而气体混合物的总压力等于其中各气体分压力之和。这就是气体分压定律,它有两种表现形式。

分压定律可表示为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum_i p_i \quad (1-6)$$

图 1-1 是分压定律的示意图,图中(a)、(b)、(c)、(d)为体积相同的四个容器,(a)、(b)、(c)中的砝码表示 A、B、C 三种气体单独存在时所产生的压力,(d)表示 A、B、C 混合气体所产生的总压力。

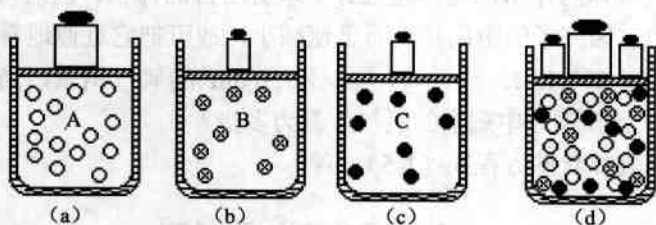


图 1-1 分压定律

理想气体定律同样适用于气体混合物,如混合气体中各气体物质的量之和为 $n_{\text{总}}$, 温度 T 时混合气体总压为 $p_{\text{总}}$, 体积为 V , 则由式 (1-5) 可得:

$$p_{\text{总}}V = n_{\text{总}}RT$$

如果以 n_i 表示混合气体中组分 i 的物质的量, p_i 表示其分压力, V 为混合气体体积, 温度为 T , 则:

$$p_iV = n_iRT$$

将该式除以上式可得:

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-7, a)$$

或

$$p_i = p_{\text{总}} \times \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-7, b)$$

令 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$, 则:

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \quad (1-7, c)$$

其中 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 为组分气体的物质的量与混合气体物质的量总数之比, 称为该组分的物质的量分数即摩尔分数。式 (1-7, c) 表明, 混合气体每一组分气体的分压力等于混合气体总压力乘以该组分的摩尔分数, 这是分压定律的另一种表现形式。

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水集气法收集气体 (图 1-2)。用这种方法收集的气体中总是含有饱和的水蒸气。在这种情况下所测出的压力应是混合气体的总压力, 即:

$$P_{\text{总}} = P_{\text{气体}} + P_{\text{水蒸气}}$$

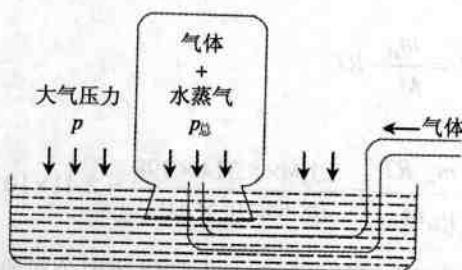


图 1-2 用排水集气法收集气体

水的饱和蒸气压仅与水的温度有关, 其值可从相关手册中查出 (表 1-1)。

表 1-1 水的饱和蒸气压

温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa
0	0.611	35	5.623	70	31.160
5	0.872	40	7.376	75	38.540
10	1.228	45	9.583	80	47.340
15	1.705	50	12.330	85	57.810
20	2.338	55	15.740	90	70.100
25	3.167	60	19.920	95	84.510
30	4.243	65	25.000	100	101.325

【例 1-2】用锌和盐酸制备氢气： $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$ ，如果在 25°C 时用排水集气法收集氢气，总压为 98.6 kPa （已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa ），收集的气体体积为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求：

- (1) 试样中氢气的分压；
- (2) 收集到的氢气的质量；
- (3) 若经干燥剂干燥后，在相同的条件下能得到多少体积的干燥氢气？

解：

(1) 用排水集气法收集的气体为被水蒸气饱和了的氢气，其总压等于氢气的分压与水蒸气的分压之和，由分压定律可得：

$$p_{\text{总}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = (98.6 - 3.17) \text{ kPa} = 95.4 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad p_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} RT$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V M_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{95.4 \times 10^3 \times 0.0025 \times 2.02}{8.314 \times 298} = 0.194 \text{ g}$$

$$(3) \quad p_{\text{总}} V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} RT$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2} RT}{p_{\text{总}} M_{\text{H}_2}} = \frac{0.194 \times 8.314 \times 298}{98.6 \times 10^3 \times 2.02} = 2.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

在实际工作中，进行混合气体分析时，也常用体积分数来表示混合气体的组成。当组分气体的温度和压力与混合气体相同时，即温度相同时组分气体单独承受混合气体总压力的情况下，组分气体所占有的体积称为该组分的分体积，混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和：

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i = \sum_i V_i \quad (1-8)$$

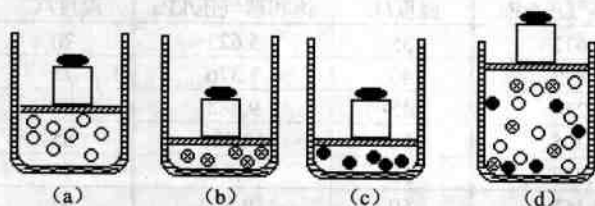


图 1-3 分体积定律