



普通高等教育农业部“十三五”规划教材



全国高等农林院校“十三五”规划教材

无机及分析化学 I

王日为 主编



WUJI JI
FENXI
HUAXUE

 中国农业出版社

普通高等教育农业部“十三五”规划教材
全国高等农林院校“十三五”规划教材

无机及分析化学 I

WUJI JI FENXI HUAXUE I

王日为 主编



中国农业出版社
北京

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学 I / 王日为主编. —北京: 中国农业出版社, 2018. 8

普通高等教育农业部“十三五”规划教材 全国高等农林院校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-109-24292-0

I. ①无… II. ①王… 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 (2018) 第 143262 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)

(邮政编码 100125)

责任编辑 曾丹霞

北京万友印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所发行

2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 14.25 插页: 1

字数: 250 千字

定价: 30.00 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

本书是高等农林院校本科教学用基础化学系列课程教材之一,适用于农、林、水、食品、生命科学等相关专业。全书按溶液与胶体、化学热力学和动力学、物质结构基础、化学平衡的一般原理及水溶液中的“四大平衡”顺序编排,符合课程特点及认知规律。内容选取上力求将化学基本原理、基本知识与专业相结合,传授知识与能力提升相结合,力求培养学生的基本化学素养及运用化学知识解决专业实际问题的能力。

本书既可作为高等农林院校基础化学课程教材,也可供相关专业教师、学生及科技工作者参考。

中国农业大学出版社

北京

编审人员名单

主 编	王 日 为		
副主编	苏秀荣	钱 萍	
参 编	高吉刚	王艳芳	李辉勇
	侯 芹	梁 慧	李怡靖
审 稿	王 运	刘灿明	

前言

课程体系与教学内容的改革是高等教育改革的核心内容。作为高等农林院校一类重要课程,基础化学课程体系的构建与教学内容的优化整合,一直是农科基础课程教学研究与改革的重点。近十五年来,我们先后完成了山东省教育厅、山东农业大学相关教研课题的研究工作,研究成果于2009年获山东省优秀教学成果二等奖,2011年,基础化学系列教材获山东省第二届高等学校优秀教材二等奖,成果惠及数万学生。随着基础教育和高等教育改革的不断深入,结合乡村振兴计划及美丽乡村建设对农科人才提出的新要求,课程体系与教学内容必须与时俱进。前版教材在使用过程中,显现了一些与人才培养目标不相适应的地方,如章节编排不尽合理、部分内容难度偏大、部分习题偏离教学内容等。基于这些问题,教材编写组本着优化组合、精选内容、承前启后、有序安排的原则对体系及内容进行了重组与编排,编制了新的教学大纲并以其为蓝本组织编写本教材。

在吸收了前两版教材长处的基础上,本教材进行了以下调整:

1. 考虑化学学科的特点及学生对化学知识的认知规律,在章节编排上做了一些调整。全书按溶液与胶体基本知识、化学热力学与动力学、物质结构基本理论、化学平衡的一般原理、水溶液中的“四大平衡”理论编排,化学基本原理从微观到宏观再到应用,系统性及连贯性更强,更加符合学生的认知规律。

2. 章节编排上,鉴于修读本课程的为大一新生,不宜过早进入难度较大的内容,故将物质结构内容调整到了第4、5章。内容安排

上, 为了帮助学生从宏观上把握教学内容, 开篇明示了教学目标, 简介本章需了解和掌握的知识点。正文内容的取舍既考虑化学学科本身的系统性和科学性, 又考虑农林生物科学对化学基本理论、基本知识、基本方法的需要, 尽量避开深奥化学原理的阐述和复杂公式的推导过程, 对一些不做要求但又为了保持相关知识系统性而保留的内容采用小号字编排。

3. 课后习题部分, 为了加深学生对基本概念、基本理论的理解, 适量增加了部分基本概念题和简答题, 强化学生对一些重要定性知识与理论的学习。

参加本书编写的有: 王日为、李辉勇(第10章、附录)、李怡靖(第1章)、侯芹(第2章)、苏秀荣(第3、6章)、钱萍(第4、5章)、高吉刚(第7章)、梁慧(第8章)、王艳芳(第9章)。王日为任主编, 苏秀荣、钱萍任副主编。

本书的编写, 得到山东农业大学教务处及化学与材料科学学院同行的大力支持, 中国农业出版社的编辑同志们对本书的顺利出版付出了辛勤劳动, 在此一并致谢。

因编者水平所限, 不足之处定难避免, 恳请专家、同行以及使用本书的教师和同学们批评指正。

编 者

2018年5月

目
录

前言

第 1 章 溶液与胶体	1
学习目标	1
第一节 溶液	1
一、溶液浓度的表示方法	1
二、溶液浓度换算关系	3
第二节 稀溶液的依数性	5
一、溶液的蒸气压下降	5
二、溶液的沸点上升和凝固点下降	7
三、溶液的渗透压	9
四、依数性的应用	11
第三节 胶体	12
一、分散体系及其分类	12
二、分散度与表面能	13
三、界面现象	13
四、溶胶的性质	15
五、胶团结构	16
六、溶胶的稳定性和聚沉	18
七、高分子溶液及凝胶	20
习题	21
第 2 章 化学热力学基础	23
学习目标	23

第一节 基本概念	23
一、系统与环境	23
二、状态与状态函数	24
三、过程与途径	25
四、热、功与热力学能	25
五、热力学第一定律	26
第二节 化学反应的热效应	27
一、定容反应热与热力学能	27
二、定压反应热与焓	28
三、热力学标准态	29
四、化学反应进度	29
五、热化学反应方程式	31
第三节 化学反应焓变的计算	31
一、盖斯定律	31
二、标准摩尔生成焓与标准摩尔焓变	33
三、标准摩尔燃烧焓与标准摩尔焓变	35
第四节 化学反应的自发方向	36
一、化学反应的自发性	36
二、熵与热力学第三定律	38
三、吉布斯自由能	39
四、吉布斯-亥姆霍兹公式及其应用	42
习题	45
第 3 章 化学动力学基础	47
学习目标	47
第一节 化学反应速率	47
一、化学反应速率的表示方法	47
二、化学反应历程	49
第二节 反应速率理论简介	50
一、双分子反应的碰撞理论	50
二、过渡状态理论	51
第三节 影响化学反应速率的因素	52
一、浓度对化学反应速率的影响	52
二、温度对化学反应速率的影响	56
三、催化剂对化学反应速率的影响	58
习题	61

第 4 章 原子结构与元素周期系	63
学习目标	63
第一节 玻尔理论	63
一、氢原子光谱	63
二、玻尔理论	64
第二节 核外电子运动的特殊性及其运动状态的描述	65
一、微观粒子运动的波粒二象性	65
二、波函数和原子轨道	68
三、四个量子数	69
四、概率密度和电子云	71
五、波函数和电子云的空间图像	71
第三节 多电子原子核外电子排布	74
一、屏蔽效应和钻穿效应	74
二、多电子原子的原子轨道近似能级图	75
三、多电子原子核外电子排布	76
第四节 原子结构与元素周期系	78
一、原子的电子层结构与元素周期系	78
二、原子结构与元素性质的周期性变化	79
习题	83
第 5 章 化学键与分子结构	85
学习目标	85
第一节 离子键理论	85
一、离子键的形成条件及特点	85
二、离子键的强度与晶格能	86
三、离子的结构特征	87
第二节 共价键理论	88
一、现代价键理论	89
二、杂化轨道理论	92
三、价层电子对互斥理论(选学)	96
四、分子轨道理论简介(选学)	98
第三节 分子的极性和离子的极化(选学)	101
一、分子的极性	101
二、分子的极化	101
三、离子的极化	102

第四节 分子间力和氢键	103
一、分子间力	103
二、氢键	104
第五节 晶体(选学)	105
习题	107
第 6 章 化学平衡	109
学习目标	109
第一节 化学平衡常数	109
一、化学平衡及其特征	109
二、标准自由能变与标准平衡常数	114
三、多重平衡(偶联平衡)	116
四、化学平衡的有关计算	117
第二节 化学平衡的移动	119
一、浓度和压力对化学平衡的影响	119
二、温度对化学平衡的影响	120
习题	122
第 7 章 酸碱解离平衡	124
学习目标	124
第一节 酸碱质子理论	125
一、质子酸碱的定义	125
二、酸碱反应	125
第二节 酸碱平衡及溶液 pH 的计算	127
一、质子条件式	127
二、一元弱酸(碱)溶液	127
三、多元弱酸(碱)溶液	130
四、两性物质溶液	132
第三节 酸碱平衡的移动	133
一、稀释定律	133
二、同离子效应与异离子效应	133
第四节 缓冲溶液	134
一、缓冲溶液的组成与作用原理	135
二、缓冲溶液 pH 的计算	135
三、缓冲容量和缓冲范围	137
四、缓冲溶液的配制	137

习题	139
第 8 章 沉淀溶解平衡	141
学习目标	141
第一节 沉淀溶解平衡常数	141
一、标准溶度积常数	141
二、标准溶度积常数和溶解度	142
第二节 沉淀的生成和溶解	143
一、溶度积规则(原理)	143
二、沉淀的生成和分步沉淀	144
三、沉淀的溶解	147
四、沉淀的转化	149
习题	150
第 9 章 氧化还原反应	152
学习目标	152
第一节 氧化还原反应概述	152
一、氧化数	152
二、氧化还原反应的基本概念	153
三、氧化还原反应方程式的配平	154
第二节 原电池和电极电势	155
一、原电池的组成与电池符号	155
二、电极电势	157
三、标准电极电势($\varphi^\ominus$)	158
第三节 影响电极电势的因素	159
一、能斯特方程	159
二、浓度对电极电势的影响	160
第四节 电极电势的应用	162
一、判断氧化还原反应进行的方向	162
二、判断氧化还原反应进行的程度	164
三、选择合适的氧化剂和还原剂	165
第五节 元素的标准电极电势图	166
一、标准电极电势图	166
二、标准电极电势图的应用	166
习题	168

第 10 章 配位化合物	170
学习目标	170
第一节 配合物的基本概念	170
一、配合物的定义和组成	170
二、配合物的化学式和命名	173
第二节 配合物的价键理论	174
一、配合物的磁性	175
二、配合物价键理论的基本要点与配合物的空间结构	175
三、外轨型配合物与内轨型配合物	179
第三节 配位平衡	181
一、配位平衡常数	181
二、配位平衡的移动	184
第四节 螯合物	190
一、螯合物的形成	190
二、螯合物的稳定性	192
习题	193
附录	195
附录 1 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	195
附录 2 弱酸及其共轭碱在水中的解离常数	202
附录 3 常用缓冲溶液	205
附录 4 常见难溶电解质的标准溶度积常数	206
附录 5 标准电极电势	207
附录 6 一些常见配离子的标准稳定常数	212
附录 7 部分金属离子与 EDTA 所形成螯合物的 $\lg K_s^\ominus(\text{MY})$ 值	213
附录 8 羧基配位剂类配合物的稳定常数	213
参考文献	215

第1章 chapter 1

溶 液 与 胶 体

学习目标

通过本章学习，力求掌握各种浓度的表示方法及相关计算；掌握稀溶液依数性的基本概念、相关计算及其应用；了解分散体系的分类及特点；掌握溶胶的胶团结构、性质、稳定性以及聚沉规律；了解界面现象、离子吸附及其规律。

第一节 溶 液

物质以分子、离子或原子的形式分散于另一种物质中所形成的均匀稳定的分散体系称为溶液。溶液分为气体溶液、液体溶液和固体溶液，通常所说的溶液是指液体溶液。最常见的溶液是水溶液，简称为溶液。溶液中溶剂与溶质的相对含量对溶液的性质有很大影响，掌握溶质和溶剂之间量的关系是非常重要的。

一、溶液浓度的表示方法

表示溶液中各组分相对含量的物理量很多，以下为几种常见的溶液浓度表示方法。

1. 质量浓度

物质 B 的质量浓度，用符号 ρ_B 表示，数学表达式为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-1)$$

式中： m_B 为溶液中溶质 B 的质量(g)； V 为溶液的体积(L)；B 为溶质的基本单元。 ρ_B 的常用单位有 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

质量浓度 ρ_B 不同于质量密度 ρ ，使用时应严格区分。

2. 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度, 用符号 c_B 表示, 数学表达式为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

式中: n_B 为溶液中溶质 B 的物质的量(mol); V 为溶液的体积(L); B 为溶质的基本单元。 c_B 的常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 c_B 是由物质的量 n 导出的, 使用时必须指明基本单元。选择的基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合, 如 H_2SO_4 , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等。选择基本粒子组合单位形式即为基本单元, 基本单元不同, 物质的量的数值不同。例如某重铬酸钾溶液, 当以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作基本单元时, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若以 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基本单元, 则 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。显然, 基本单元不同, c_B 的数值不同。

3. 质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度, 用符号 b_B 表示, 定义为溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

式中: n_B 为溶质的物质的量(mol); m_A 为溶剂的质量(kg); B 为溶质的基本单元; A 为溶剂的基本单元。 b_B 的常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

【例 1-1】 在 100 g 水中溶解 17.1 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), 求蔗糖的质量摩尔浓度 $b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ 。

解: 已知 $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A}$$

得

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{17.1 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ kg}} = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

与 c_B 相比, b_B 的取值不受温度影响。

4. 质量分数

物质 B 的质量分数用符号 w_B 表示, 定义为物质 B 的质量与混合物中各物质的总质量之比。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

质量分数的结果可用小数或科学计数法“某数 $\times 10^{-n}$ ”表示,常用%代表 10^{-2} ,例如: $w(\text{HCl})=0.37$,指HCl的质量分数为0.37,也可以表示为37%。

5. 物质的量分数(摩尔分数)

用符号 x_B 表示,为物质B的物质的量与混合物的总物质的量之比。

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-5)$$

式中: n_B 为B的物质的量; n 为混合物中各组分的总物质的量。

6. 体积分数

符号为 φ_B ,表示在相同温度和压强下,物质B的体积与混合物总体积之比。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-6)$$

式中: V_B 表示物质B的分体积; V 表示混合物的总体积。 φ_B 的量纲为1。

7. (V_1+V_2) 表示法

例如 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}(1+4)$,表示浓硫酸与水以体积比1:4相混合。若溶剂是水,则“ $+\text{H}_2\text{O}$ ”可省略,如上述溶液可简写为 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+4)$ 。

二、溶液浓度换算关系

溶液的组成可用不同的物理量表示,各物理量之间可以相互换算。常见换算公式有如下几种:

$$\rho_B = w_B \rho \quad (1-7)$$

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} \quad (1-8)$$

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B} \quad (1-9)$$

$$b_B = \frac{w_B / M_B}{1 - w_B} \quad (1-10)$$

$$b_B = \frac{c_B}{\rho - c_B M_B} \quad (1-11)$$

【例1-2】将8.34 g Na_2CO_3 溶于水,配制成200 mL Na_2CO_3 溶液,此溶液的密度为 $1.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求该溶液的(1)质量分数 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; (2)摩尔分数 $x(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; (3)质量摩尔浓度 $b(\text{Na}_2\text{CO}_3)$; (4)物质的量浓度 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 。

解: (1)根据题意 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\rho V}$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{8.34 \text{ g}}{1.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 200 \text{ mL}} = 4.01 \times 10^{-2}$$

(2) 由于 $x_B = \frac{n_B}{n}$, 所以

$$\begin{aligned} x(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{\frac{8.34 \text{ g}}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{8.34 \text{ g}}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{1.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 200 \text{ mL} - 8.34 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \\ &= 0.00704 \end{aligned}$$

(3) 根据公式 $b_B = \frac{n_B}{m_A}$ 得

$$\begin{aligned} b(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{\frac{8.34 \text{ g}}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{(1.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 200 \text{ mL} - 8.34 \text{ g}) \times 10^{-3}} \\ &= \frac{0.0787 \text{ mol}}{0.1997 \text{ kg}} \\ &= 0.394 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(4) $c_B = \frac{n_B}{V}$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{8.34 \text{ g}}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0.2 \text{ L}} = 0.393 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例 1-3】已知某蔗糖溶液的密度为 $1.064 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.4542 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该溶液的 $b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ 。

解: 已知 $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0.3420 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据 $b_B = \frac{c_B}{\rho - c_B M_B}$ 得

$$\begin{aligned} b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) &= \frac{0.4542 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.064 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} - 0.4542 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.3420 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.4999 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

【例 1-4】质量分数 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 0.43, 密度 ρ 为 $1.3294 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液的 (1) 质量浓度, (2) $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$, (3) $b(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 各为多少?

解: (1) $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = \rho w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.3294 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 0.43 = 0.57 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

(2) $\rho = 1.3294 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1329.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$