

高等学校教材

大学化学教程

张小林 屈芸 金明 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

大学化学教程

张小林 屈芸 金明 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

大学化学课程作为高等教育中实施化学教育的基础课程,对完善学生的知识结构,实施素质教育具有重要作用。它运用化学的理论、观点、方法审视公众关注的环境、能源、材料、生命科学等社会热点问题。把化学的理论方法与工程技术的观点结合起来,用化学的观点分析、认识工程技术、社会现象中的有关问题。

本书共分十六章,第一章至第四章及第七章,以化学反应基本原理及化学反应为主线,介绍化学热力学、化学动力学基本知识,论述化学反应的方向、限度及其与能量的关系;揭示物质微观结构与性质的内在联系,并以化学平衡为基础,讨论酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应和配位反应;同时穿插能源、化学电源及金属腐蚀。第五章、第六章以物质结构及物质性质为主线,运用化学理论从微观上介绍原子、分子、晶体的结构与特征及其与周期性的关系。第八章、第九章介绍元素化学,包括s区、p区、ds区、d区和f区元素。第十章至第十三章以定性分析和定量分析为主线,探讨分析过程中的误差及对分析结果进行正确评价,以化学分析为主,讨论酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、重量分析以及吸光光度分析。第十四章选择性地介绍了部分现代仪器分析法,第十五章和第十六章介绍了分析化学中常见的分离和富集技术及复杂物质分析示例。

本书全面采用国家法定单位制,各章后面均有小结、复习思考题及习题,书后附有附录及参考文献。本书可作为高等学校应化理科、化工及相关工科专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学教程/张小林,屈芸,金明主编. —北京:
化学工业出版社, 2006. 5
高等学校教材
ISBN 7-5025-8775-6

I. 大… II. ①张…②屈…③金… III. 化学-高
等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 055078 号

高等学校教材

大学化学教程

张小林 屈芸 金明 主编

责任编辑:杨 菁

文字编辑:杨欣欣 陈 雨

责任校对:周梦华

封面设计:潘 峰

*

化学工业出版社

教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 彩插 1 字数 633 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8775-6

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

21 世纪是我国经济、科技、文化及社会发展的迅猛时期，随着科学技术与人文文化的相互渗透，人们对高等教育的目的、高等教育的人才培养有了新的认识。为了满足社会对综合性人才的需求，高校的人才培养，已经从过去的以专业为中心、从对口性单一知识结构的传授，向着适应性、宽口径的专业教育转变，并逐步进入到知识、能力、素质有机统一的教育阶段。重视全面的素质教育，已经成为当代高等教育人才培养的一个主题。

化学与人们的日常生活息息相关，是一门基础学科，是促进人类文明、推动社会进步的一门关键学科，是现代人才知识结构和科学素质培养不可缺少的一部分。它与数学、物理、文学等均为素质教育的基础课程，是高级科技人才知识结构和能力的必要组成部分，其主要原因是：

首先，化学与社会主义现代化密切相关。现代化建设的关键是科学技术现代化，而化学是整个科学技术的重要组成部分，在现代科技的三大支柱之一的材料科学运用过程中，新材料制备、新工艺研究和新技术开发都离不开化学。

其次，化学是 21 世纪的中心科学。随着科技的日益发展，化学研究的范围已从宏观扩展到微观，从天体到人类社会的每一个领域，并形成众多的对 21 世纪有着重大影响的交叉边缘学科（如环境化学、能源化学、材料化学、生命化学等）。

再次，化学能满足社会各方面的需要，它与国民经济、人类社会的生存、文化及生活质量的提高有着密切的关系。当前出现的众多社会问题，如人口问题、粮食问题、环保问题、能源问题等，都是化学研究的重要课题。

现在许多普通工科院校非化工专业均已恢复大学化学课，都充分认识到化学素质教育是大多数工科学生全面素质教育的重要组成部分。大学化学课程作为高等教育中实施化学教育的基础课程，对完善学生的知识能力结构，实施素质教育具有重要作用。它是整个化学学科的导论，目的在于使学生掌握现代化学的基本知识和理论，了解化学在社会发展和科技进步中的作用，了解化学在其发展过程中与其他学科相互渗透的特色，培养学生用现代化学的观点去观察和分析工程技术上可能遇到的化学问题，全面提高学生的科学素养，培养基础扎实、知识面宽、具有开拓创新能力的新世纪人才。它是高等工科院校工程技术专业必修的一门基础课，也是培养跨世纪人才所必备的现代化学教材。

在我国非化学专业化学基础课程的教学内容和课程体系改革中，将无机化学和分析化学两门课程并称为大学化学一门课程，这是一种有益的尝试。因此我们在教材编写的过程中，注意了化学学科自身的系统性和完整性，在侧重学科特色同时，不脱离化学与实际生活、社会的联系，并努力做到理论联系实际。与此同时我们还注意遵守以下原则：优化和重组教学内容，删去那些陈旧、过时或能被新理论所涵盖替代的内容，突出重点，准确、简明地阐述最基本、最通用的高等层次的化学基本原理和规律，使学生能够有效地掌握教学内容，增添与现代化学及应用有关的最新成果内容，使化学教学跟上现代科技发展的步伐。

本教材首先从宏观上介绍化学反应的基本原理（能量变化、反应速率、反应方向、反应

的平衡移动),进而从微观上介绍物质结构(原子、分子)的基本知识,在介绍了三大反应(酸碱反应、氧化还原反应、配位反应)之后,对化学元素做了简单扼要的介绍,然后简述定量化学分析的基础知识,论述溶液中各种类型的化学平衡以及滴定分析中的应用,并对最常用的几种仪器分析法作了简介。最后介绍重要元素和复杂物质的分离和富集。

本教材的特色是:

① 教材内容符合教学大纲的要求,覆盖面广,可适用于不同院校、不同专业的教学计划的要求。

② 准确、简明地阐述最基本、最通用的高等教育层次的化学基本原理、规律,使学生理解化学学科的框架并适当降低理论要求。

③ 全套教材严格贯彻中华人民共和国法定计量单位,并采用我国国家标准局1994年7月实施的国家标准所规定的符号和单位。

本教材由张小林、屈芸、金明主编,各章执笔人分别为金明(第一章、第二章、第三章),屈芸(第四章、第五章、第七章),徐飞高(第六章、第十章、第十一章),田建文(第八章),金明、罗赛珍(第九章),彭在姜(第十二章、第十三章、第十六章),冯宇川(第十四章、第十五章),张小林、屈芸负责参考文献和附录的数据收集和整理工作。

限于编者水平,书中疏漏之处在所难免,敬请读者和专家批评指正。

编 者

2006年2月于南昌

元素周期表

IUPAC 2004

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
周期	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	II	III	IV	V	VIA	VIIA	VIIIA	
1	1 H 氢 1s ¹ 1.00794(7)	2 He 氦 1s ² 4.002602(2)																	
2	3 Li 锂 2s ¹ 6.941(2)	4 Be 铍 2s ² 9.012182(3)	5 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.811(7)	6 C 碳 2s ² 2p ² 12.0107(8)	7 N 氮 2s ² 2p ³ 14.0067(2)	8 O 氧 2s ² 2p ⁴ 15.9994(3)	9 F 氟 2s ² 2p ⁵ 18.9984032(5)	10 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.1797(6)											
3	11 Na 钠 3s ¹ 22.989770(2)	12 Mg 镁 3s ² 24.3050(6)	13 Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.981538(2)	14 Si 硅 3s ² 3p ² 28.0855(3)	15 P 磷 3s ² 3p ³ 30.973761(2)	16 S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.065(5)	17 Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.453(2)	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.948(1)											
4	19 K 钾 4s ¹ 39.0983(1)	20 Ca 钙 4s ² 40.078(4)	21 Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.955910(8)	22 Ti 钛 3d ² 4s ² 47.867(1)	23 V 钒 3d ³ 4s ² 50.9415	24 Cr 铬 3d ⁵ 4s ¹ 51.9961(6)	25 Mn 锰 3d ⁵ 4s ² 54.938049(9)	26 Fe 铁 3d ⁶ 4s ² 55.845(2)	27 Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.933200(9)	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.6934(2)	29 Cu 铜 3d ¹⁰ 4s ¹ 63.546(3)	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.409(4)	31 Ga 镓 4s ² 4p ¹ 69.723(1)	32 Ge 锗 4s ² 4p ² 72.64(1)	33 As 砷 4s ² 4p ³ 74.92160(2)	34 Se 硒 4s ² 4p ⁴ 78.96(3)	35 Br 溴 4s ² 4p ⁵ 79.904(1)	36 Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.798(2)	
5	37 Rb 铷 5s ¹ 85.4678(3)	38 Sr 锶 5s ² 87.62(1)	39 Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.90585(2)	40 Zr 锆 4d ² 5s ² 91.224(2)	41 Nb 铌 4d ⁴ 5s ¹ 92.90638(2)	42 Mo 钼 4d ⁵ 5s ¹ 95.94(2)	43 Tc 锝 4d ⁵ 5s ² 97.907*	44 Ru 钌 4d ⁷ 5s ¹ 101.07(2)	45 Rh 铑 4d ⁸ 5s ¹ 102.90550(2)	46 Pd 钯 4d ¹⁰ 106.42(1)	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.8682(2)	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.411(8)	49 In 铟 5s ² 5p ¹ 114.818(3)	50 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.710(7)	51 Sb 锑 5s ² 5p ³ 121.760(1)	52 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 127.60(3)	53 I 碘 5s ² 5p ⁵ 126.90447(3)	54 Xe 氙 5s ² 5p ⁶ 131.293(6)	
6	55 Cs 铯 6s ¹ 132.90545(2)	56 Ba 钡 6s ² 137.327(7)	57-71 La-Lu 镧系 铜系		72 Hf 铪 5d ² 6s ² 178.49(2)	73 Ta 钽 5d ³ 6s ² 180.9479(1)	74 W 钨 5d ⁴ 6s ² 183.84(1)	75 Re 铼 5d ⁵ 6s ² 186.207(1)	76 Os 锇 5d ⁶ 6s ² 190.23(3)	77 Ir 铱 5d ⁷ 6s ² 192.227(3)	78 Pt 铂 5d ⁹ 6s ¹ 195.078(2)	79 Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 196.96655(2)	80 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.59(2)	81 Tl 铊 6s ² 6p ¹ 204.3833(2)	82 Pb 铅 6s ² 6p ² 207.2(1)	83 Bi 铋 6s ² 6p ³ 208.98038(2)	84 Po 钋 6s ² 6p ⁴ 209	85 At 砹 6s ² 6p ⁵ 209.99*	86 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ 222.02
7	87 Fr 钫 7s ¹ 223.02*	88 Ra 镭 7s ² 226.03*	89-103 Ac-Lr 锕系 铜系		104 Rf 𨭈 6d ² 7s ² 261.11*	105 Db 𨭉 6d ³ 7s ² 262.11*	106 Sg 𨭊 6d ⁴ 7s ² 263.12*	107 Bh 𨭋 6d ⁵ 7s ² 264.12*	108 Hs 𨭌 6d ⁶ 7s ² 265.13*	109 Mt 𨭍 6d ⁷ 7s ² 266.13	110 Ds 𨭎 6d ⁸ 7s ² 269	111 Rg 𨭏 6d ⁹ 7s ² (272)*	112 Uub 𨭐 (277)*	114 Uuq 𨭒 (289)*	116 Uuh 𨭔 (289)*				

★ 镧系	57 La 镧 5d ¹ 5d ¹ 6s ² 138.9055(2)	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.116(1)	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.90765(2)	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.24(3)	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² 144.91*	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.36(3)	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 151.964(1)	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.25(3)	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.92534(2)	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.500(1)	67 Ho 钬 4f ¹¹ 6s ² 164.93032(2)	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.259(3)	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.9342(2)	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.04(3)	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 174.967(1)
★ 锕系	89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² 227.03*	90 Th 钍 5f ² 6d ¹ 7s ² 232.038(1)	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.03588(2)	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.02891(3)	93 Np 镎 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 237.05*	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² 244.06*	95 Am 镅 5f ⁷ 7s ² 243.06*	96 Cm 锔 5f ⁷ 7s ² 247.07	97 Bk 锫 5f ⁹ 7s ² 247.07*	98 Cf 锿 5f ¹⁰ 7s ² 251.08	99 Es 镱 5f ¹¹ 7s ² 252.08	100 Fm 镆 5f ¹² 7s ² 257.10	101 Md 钔 5f ¹³ 7s ² 258.10	102 No 锘 5f ¹⁴ 7s ² 259.10	103 Lr 铹 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² 260.11

目 录

第一章 化学热力学与能源	1	本章小结	27
第一节 热力学基本概念	1	复习思考题	28
一、体系和环境	1	习题	29
二、状态和状态函数	1	第三章 酸碱反应	31
三、化学计量数和反应进度	1	第一节 溶液的通性	31
四、热和功	2	一、非电解质溶液的通性	31
五、热力学能	3	二、电解质溶液的通性	34
第二节 反应热	3	第二节 酸碱理论概述	34
一、热力学第一定律	3	一、酸碱的电离理论	35
二、化学反应的反应热与焓	3	二、酸碱的溶剂理论	35
三、反应标准摩尔焓变的计算	5	三、酸碱的质子理论	36
第三节 能源	6	四、酸碱的电子理论	37
一、世界能源的结构与能源危机	6	五、软硬酸碱理论	38
二、洁净煤技术	7	第三节 酸碱平衡中有关的计算	39
三、核能	8	一、溶液的 pH 值	39
四、新型能源	9	二、酸碱平衡中有关的计算	39
五、合理用能的基本原则	10	第四节 缓冲溶液	41
本章小结	10	一、同离子效应	41
复习思考题	10	二、缓冲溶液	41
习题	11	第五节 沉淀反应	43
第二章 化学反应的基本原理	13	一、难溶电解质的溶度积和溶解度	44
第一节 化学反应的方向和吉布斯函数变	13	二、沉淀的生成和溶解	46
一、影响反应方向的因素	13	三、沉淀反应的某些应用	49
二、反应自发性的判断	15	本章小结	50
三、反应的标准摩尔吉布斯函数变的 计算及应用	17	复习思考题	51
第二节 化学反应进行的程度和化学平衡	19	习题	52
一、反应限度的判据与化学平衡	19	第四章 氧化还原反应和电化学	54
二、平衡常数与多重平衡规则	19	第一节 氧化还原反应的基本概念	54
三、化学平衡的有关计算	21	一、氧化数	54
四、化学平衡的移动及温度对平衡常数 的影响	23	二、氧化还原反应的本质	55
第三节 化学反应速率	24	第二节 氧化还原反应方程式的配平	55
一、浓度的影响和反应级数	24	一、氧化数法	55
二、温度的影响和阿伦尼乌斯公式	25	二、离子-电子法	56
三、反应的活化能和催化剂	26	第三节 电极电势	58
四、链反应和光化反应	26	一、原电池	58
		二、标准电极电势	60
		三、电极电势公式	63

第四节 氧化还原反应的方向和程度	65	第六章 分子结构	102
一、氧化还原反应的方向	65	第一节 化学键参数	102
二、氧化还原反应的程度	67	一、键能	102
三、氧化还原反应的速度	68	二、键长	102
第五节 元素电势图及其应用	69	三、键角	103
一、元素标准电极电势图及其应用	69	第二节 价键理论	103
二、 $\Delta_r G_m^\ominus$ -N 图	71	一、共价键	103
第六节 电解	71	二、离子键	103
一、分解电压和超电势	72	第三节 分子的几何构型	105
二、电解池中两极的电解产物	73	一、价键理论的局限性	105
三、电解的应用	73	二、杂化轨道理论	105
第七节 金属腐蚀及防护	74	三、价层电子对互斥理论	107
一、腐蚀的分类	74	第四节 分子轨道理论	109
二、腐蚀电池的非平衡电势和腐蚀速率	75	一、分子轨道的基本概念	109
三、金属腐蚀的防护	76	二、分子轨道的形成	109
第八节 化学电源	77	三、分子轨道的能级	110
一、锌锰干电池	77	四、分子轨道的应用	110
二、蓄电池	78	第五节 分子间力和氢键	111
三、微型电池	78	一、分子的极性	111
四、燃料电池	79	二、分子间力	112
本章小结	79	三、氢键	113
复习思考题	80	第六节 离子的极化	113
习题	82	一、离子的极化作用和变形性	113
第五章 原子结构与元素周期表	85	二、离子的附加极化作用	114
第一节 原子结构的近代概念	85	第七节 晶体的结构	114
一、波函数	85	一、晶体的基本类型	114
二、电子云	87	二、过渡型的晶体	116
三、量子数	89	三、晶体的缺陷与非整比化合物	116
第二节 多电子原子结构和元素周期表	90	本章小结	117
一、基态原子中电子分布原理	90	复习思考题	118
二、多电子原子轨道的能级	90	习题	118
三、基态原子中的电子分布	91	第七章 配位化合物和配位反应	119
四、简单基态阳离子的电子分布	93	第一节 配位化合物的基本概念	119
五、元素周期表与核外电子分布的关系	93	一、配位化合物的组成和结构	119
六、元素周期表	94	二、配位化合物的命名	121
第三节 原子性质的周期性	94	第二节 配位化合物的化学理论	122
一、原子半径	94	一、价键理论	122
二、电离能和电子亲和能	96	二、晶体场理论	127
三、电负性	97	第三节 螯合物	130
四、元素的氧化数	98	一、螯合物的概念	130
五、元素的金属性和非金属性	98	二、螯合剂	131
本章小结	99	三、生物学中的螯合物示例	132
复习思考题	99	第四节 配位化合物中的解离平衡	132
习题	100	一、配位化合物的稳定常数	132

二、配位平衡的移动	135	四、定量分析的过程	203
第五节 配位化合物及配位化学的应用	138	五、定量分析的误差	204
一、在分析、分离中的应用	138	六、有效数字及运算规则	206
二、在冶金方面的应用	138	本章小结	207
三、在电镀方面的应用	139	复习思考题	207
四、在生物和医药方面的应用	139	习题	208
本章小结	139	第十一章 滴定分析	209
复习思考题	140	第一节 滴定分析法概述	209
习题	142	一、滴定分析过程和分类	209
第八章 s 区和 p 区元素	144	二、滴定分析法对化学反应的要求和 滴定方式	209
第一节 s 区元素	144	三、标准溶液的配制、基准物、基准 溶液	210
一、s 区元素概述	144	四、滴定分析的计算	210
二、碱金属和碱土金属的性质	144	第二节 酸碱滴定法	212
三、氧化物	146	一、弱酸碱溶液中各物种的分布	212
四、氢氧化物	148	二、酸碱溶液中 pH 值的计算	214
五、盐类	150	三、缓冲溶液	219
六、配合物	152	四、酸碱指示剂	220
第二节 p 区元素	152	五、酸碱滴定基本原理	221
一、卤族元素及其化合物	152	六、终点误差	224
二、氧族元素及其化合物	163	七、酸碱滴定法的应用	226
本章小结	177	八、非水溶液中酸碱滴定简介	228
复习思考题	178	第三节 配位分析法	230
习题	178	一、配位分析法概述	230
第九章 d 区、ds 区和 f 区元素	180	二、氨羧配位剂与配位平衡	231
第一节 过渡元素	180	三、配位滴定的基本原理	235
一、过渡元素原子的特征	180	四、终点误差	237
二、钛族、钒族元素及其化合物	180	五、金属离子指示剂	239
三、铬族元素及其化合物	183	六、配位滴定中酸度的控制	241
四、锰族元素及其化合物	185	七、提高配位滴定选择性途径	243
五、铁系、铂系元素及其化合物	187	八、配位滴定方式及其应用	244
六、铜族元素及其化合物	191	第四节 氧化还原滴定法	245
七、锌族元素及其化合物	193	一、概述	245
第二节 镧系元素、锕系元素及其化 合物	196	二、氧化还原滴定原理	247
一、镧系元素、锕系元素概述	196	三、氧化还原滴定指示剂	249
二、稀土元素	197	四、氧化还原滴定结果的计算	250
第三节 生物无机化学简介	198	五、终点误差	250
本章小结	198	六、氧化还原滴定的预处理	252
复习思考题	199	七、氧化还原滴定法的应用	252
习题	200	本章小结	255
第十章 定量分析化学导论	202	复习思考题	256
一、分析化学的任务和作用	202	习题	257
二、分析方法的分类	202	第十二章 重量分析法和沉淀滴定法	259
三、分析方法的进展	203		

一、重量分析法概论	259	六、双波长分光光度法	292
二、沉淀重量法对沉淀形式和称量 形式的要求	259	第七节 紫外吸收分光光度法	293
三、沉淀的溶解度及其影响因素	260	第八节 红外吸收光谱法	294
四、沉淀的形成和沉淀的纯度	261	一、基本原理	294
五、沉淀条件的选择	264	二、红外光谱图的表示方法	294
六、有机沉淀剂	265	三、红外光谱的特征吸收频率及其与 分子结构的关系	294
七、沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	266	四、红外光谱图谱解析	296
八、重量分析结果的计算	266	五、红外光谱法应用	297
九、沉淀滴定法	267	第九节 分子荧光分析法	299
本章小结	270	一、原理	299
复习思考题	272	二、激发光谱和发射光谱	299
习题	273	三、荧光分析仪	301
第十三章 吸光光度法	275	四、溶液的荧光强度	301
第一节 概述	275	五、荧光分析法及其应用	302
一、光的基本性质	275	第十节 流动注射分析	303
二、分子吸收光谱的形成	275	一、概述	303
三、物质的颜色与光的关系	276	二、分析过程及其原理	303
四、目视比色法和吸光光度法的特点	277	三、仪器设备	305
第二节 光吸收的基本定律	277	四、流动注射分析的应用	306
一、透射比和吸光度	277	本章小结	307
二、朗伯-比耳定律	278	复习思考题	307
三、摩尔吸收系数和桑德尔灵敏度	278	习题	308
第三节 比色法和吸光光度法及其仪器	279	第十四章 现代仪器分析法简介	310
一、目视比色法	279	第一节 原子吸收分光光度法	311
二、吸光光度法	279	一、概述	311
三、分光光度计及其基本部件	279	二、基本原理	311
第四节 显色反应及显色条件的选择	281	三、原子吸收分光光度计	312
一、显色反应的选择	281	四、定量分析方法	313
二、显色条件的选择	282	五、特点及应用	313
三、显色剂	284	第二节 电位分析法	314
四、三元配合物的光度特性简介	286	一、基本原理	314
第五节 光度法的误差及测量条件的 选择	286	二、指示电极和参比电极	314
一、对朗伯-比耳定律的偏离	286	三、离子选择性电极	316
二、吸光度测量的误差及测量条件的 选择	287	四、直接电位法	318
第六节 吸光光度法的应用	289	五、电位滴定法	319
一、高含量组分的测定——示差吸光 光度法	289	第三节 色谱分析法	320
二、多组分分析	290	一、概论	320
三、光度滴定	290	二、色谱分析法的原理	320
四、弱酸和弱碱解离常数的测定	291	三、色谱定性和定量分析	323
五、配合物组成的测定	291	四、气相色谱仪及气相色谱法的特点	324
		五、高效液相色谱仪及高效液相色谱法 的特点	326
		本章小结	327

复习思考题	327	第二节 铜合金分析	347
习题	328	一、铜合金试样的分解	347
第十五章 分析化学中常用的分离与富集方法	329	二、铜锌的连续测定	347
第一节 沉淀分离法	329	三、铅的测定	347
一、常量组分的沉淀分离	329	四、铁和铝的测定(硫氰酸盐法和铝试剂光度法)	347
二、痕量组分的共沉淀分离和富集	330	第三节 废水试样分析	348
第二节 液-液萃取分离法	330	一、金属元素的测定	348
一、萃取分离的基本原理	330	二、有机物污染综合指标的测定	349
二、重要的萃取类型	333	第四节 中草药有效成分综合分析	350
第三节 离子交换分离法	334	本章小结	356
一、离子交换剂的种类和性质	334	复习思考题	356
二、离子交换的亲合力	336	习题	356
三、离子交换分离操作过程	337	附录	357
四、离子交换法应用示例	337	附录 1 某些水合离子的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能和标准熵的数据(298.15K)	357
第四节 薄层色谱分离法	337	附录 2 标准热力学数据(298.15K, 100kPa)	357
一、方法原理	338	附录 3 解离常数(298.15K)	358
二、薄层的制备和展开	338	附录 4 溶度积常数(298.15K)	359
三、薄层色谱法的定性和定量分析	339	附录 5 常见配离子的稳定常数	360
第五节 一些新的分离与富集方法简介	339	附录 6 标准电极电势(298.15K)	360
一、超临界流体萃取分离法	339	附录 7 常用氧化剂、还原剂及其反应产物	362
二、毛细管电泳分离	340	附录 8 常见阳离子、阴离子的主要鉴定方法	363
三、膜分离	341	附录 9 国际原子量表(以 ¹² C 相对原子质量=12 为基准)	367
本章小结	341		
复习思考题	342		
习题	342		
第十六章 复杂物质的分析示例	343		
第一节 硅酸盐分析	343		
一、硅酸盐系统分析方案	343		
二、硅酸盐试样的分解及测定	344		

第一章 化学热力学与能源

第一节 热力学基本概念

一、体系和环境

客观世界是由多种物质构成的，但人们可能只研究其中一种或若干种物质。选取物质的一部分作为研究对象，称为体系（亦称物系、系统）。体系以外的部分，通常是指与体系有密切联系的有限部分，称为环境。例如，一杯水，如果只研究杯中的水，水就是体系，而杯和杯外的部分（有限的部分）则为环境。

根据体系与环境的关系，可将体系分为三类：

- (1) 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。
- (2) 封闭体系 体系与环境之间无物质交换，仅有能量交换。
- (3) 孤立体系（隔离体系） 体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换。

例如将盛有一定量水的广口瓶选作体系，则此体系为敞开体系，因为它既有水的蒸发和气体的溶解（即体系与环境之间有物质交换），又有瓶内外的热量交换（即体系与环境之间有能量交换）。若将瓶口塞起来，则此体系就成为封闭体系，热力学中主要讨论封闭体系。若把此广口瓶改为封闭的保温瓶，则此体系就接近于孤立体系。应当指出，真正的孤立体系是不存在的。

二、状态和状态函数

系统的状态是指用来描述体系的诸如压力、体积、温度、质量和组成等各种宏观性质的综合表现。当体系的所有性质都有确定值时，就说体系处于一种状态。如果某种或几种性质发生变化，则体系状态也就发生变化。这些能够描述体系特征的宏观性质，称为体系的状态函数。

体系的各状态函数之间往往是有联系的。因此，通常只需确定体系的某几个状态函数，其他的状态函数也随之而定。例如，一种理想气体，如果知道了压力（ p ）、体积（ V ）、温度（ T ）、物质的量（ n ）这四个状态函数中的任意三个，就能利用气体状态方程（ $pV = nRT$ ）来确定第四个状态函数。

状态函数的重要特性是它仅取决于体系的始态和终态，而与体系变化的具体途径无关。例如将一杯水从 280K 加热到 300K，则水温变化只由 280K（始态）和 300K（终态）所决定，即 $\Delta T = (300 - 280)K$ ，至于 280K 的水是用酒精灯加热，还是用电炉加热，或是将水由 280K 加热到 320K 再冷却至 300K，都对温度这一状态函数的变化值（ ΔT ）没有影响。

三、化学计量数和反应进度

1. 化学计量数（ ν ）

对于一般化学反应方程式



若移项表示

$$0 \rightleftharpoons -aA - bB + gG + dD$$

令

$$-a = \nu(A), -b = \nu(B), g = \nu(G), d = \nu(D)$$

代入上式得

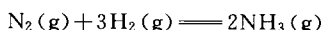
$$0 \rightleftharpoons \nu(A)A + \nu(B)B + \nu(G)G + \nu(D)D$$

可简化写出化学计量式的通式：

$$0 = \sum_B \nu(B)B \quad (1-1)$$

式中, B 表示包含在反应中的分子、原子或离子; $\nu(B)$ 为数字或简分数, 称为 B 的化学计量数, 对反应物取负值, 对产物为正值。这样, $\nu(A)$ 、 $\nu(B)$ 、 $\nu(G)$ 、 $\nu(D)$ 分别为 A、B、G、D 的化学计量数。

对于同一个化学反应, 化学计量数与化学方程式的写法有关。例如合成氨反应



式中各物质的化学计量数为 $\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$, $\nu(\text{NH}_3) = 2$ 。

又如

$$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$$

则 $\nu(\text{N}_2) = -\frac{1}{2}$, $\nu(\text{H}_2) = -\frac{3}{2}$, $\nu(\text{NH}_3) = 1$

2. 反应进度 (ξ)

为了表示化学反应进行的程度, 规定了一个量——反应进度 (ξ)。

对于化学计量方程式

$$0 = \sum_B \nu(B)B$$

$$d\xi = \nu(B)^{-1} dn(B)$$

式中, $n(B)$ 为 B 的物质的量; $\nu(B)$ 为 B 的化学计量数; ξ 的单位为 mol。若将上式改写为

$$dn(B) = \nu(B)d\xi$$

从反应开始时 $\xi_0 = 0$ 的 $n(B, \xi_0)$ 积分到 ξ 时的 $n(B, \xi)$, 上式可得

$$n(B, \xi) - n(B, \xi_0) = \nu(B) \times (\xi - \xi_0)$$

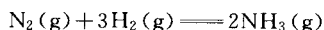
则 $\Delta n(B) = \nu(B)\xi$

可见, 随着反应的进行, 任一化学反应各反应物及产物的改变量 $[\Delta n(B)]$ 均与反应进度 (ξ) 及各自的计量数 $[\nu(B)]$ 相关。

对产物 B 而言, 若 $\xi_0 = 0$, $n(B, \xi_0) = 0$

则 $n(B) = \nu(B)\xi \quad (1-2)$

引入反应进度这个量的最大优点是在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或产物来表示反应进行的程度, 所得的值总是相等的。以合成氨反应为例, 对于反应式



反应前物质的量 n_1/mol 5 15 0

反应某时刻物质的量 n_2/mol 3 9 4

则反应进度为

$$\xi = \frac{[n_2(\text{N}_2) - n_1(\text{N}_2)]}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{(3-5)\text{mol}}{-1} = 2\text{mol}$$

或 $\xi = \frac{[n_2(\text{H}_2) - n_1(\text{H}_2)]}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{(9-15)\text{mol}}{-3} = 2\text{mol}$

或 $\xi = \frac{[n_2(\text{NH}_3) - n_1(\text{NH}_3)]}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{(4-0)\text{mol}}{2} = 2\text{mol}$

可见, 对同一反应方程式, 不论选用哪种物质表示反应进度均是相同的。但是, 同一化学反应如果化学反应方程式的写法不同 [亦即 $\nu(B)$ 不同], 因而 ξ 也就不同, 所以当涉及反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

反应进度是计算化学反应中质量和能量变化以及反应速率时常用的物理量。

四、热和功

热和功是体系状态发生变化时与环境进行能量交换或传递的两种不同形式。体系和环境

之间因温差而传递的能量称为热。除热以外，以其他各种形式被传递的能量都称为功。

功有多种形式，如表面功、电功和体积功等。通常把体积功以外的其他功，统称为非体积功，化学反应在一般条件下只做体积功。通常以 Q 表示热量，以 W 表示功，其单位均以焦 (J) 或千焦 (kJ) 表示。

热力学对热和功的正、负号做出如下规定：①体系吸热时， Q 为正值；体系放热时， Q 为负值。②体系得功时（表示环境对体系做功，体系被压缩）， W 为正值；体系失功时（表示体系对环境做功，体系体积膨胀）， W 为负值。

必须注意，热和功都是体系发生变化时与环境之间交换或传递能量的两种形式，因此热和功不仅与体系始、终态有关，而且与过程的具体途径有关，所以热和功不是状态函数。

五、热力学能

热力学能是指体系内部能量的总和，以往称内能，用符号“ U ”表示。它主要包括分子的平动能、转动能、振动能、分子间的势能以及分子内部具有的能量（如原子间键能、电子运动能、原子核能）。一定量的某种物体的热力学能是由物质种类、温度、体积等性质所决定的，所以它也只与体系的状态有关，是状态函数。任何一个体系的热力学能的绝对值均难以确定。当体积发生变化时，其热力学能变化值 (ΔU) 可以通过体系与环境所交换的热和所做的功来衡量。

第二节 反 应 热

一、热力学第一定律

人们经过长期实践认识到，在孤立体系中能量是不会自生自灭的，它可以变换形式，但在转化过程中能量的总值不变，这就是能量守恒定律。将能量守恒定律应用于热力学中即称为热力学第一定律。

若封闭体系由始态（热力学能为 U_1 ）变到终态（热力学能为 U_2 ），同时体系从环境吸热 Q ，得功 W ，则体系热力学能的变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-3)$$

式 (1-3) 为热力学第一定律的数学表达式。它的含义是指封闭体系热力学能的变化，等于以热和功的形式传递的能量。

二、化学反应的反应热与焓

大多数化学反应总是伴随着吸热或放热。例如， H_2 和 Cl_2 化合成 HCl 时会放热，煅烧石灰石生产石灰时要吸热。化学反应时，如果体系不做非体积功，当反应后的温度恢复到反应前的温度时，体系所吸收或放出的热量，称为该反应的反应热（又称热效应）。

如前所述，热是能量传递的一种形式，不是状态函数，但是在特定的条件下，过程中的热却可以成为一个只取决于体系始态和终态的量。现以热力学第一定律分别讨论如下。

1. 恒容反应热

在密闭容器中进行的化学反应，不论有无气体产生，反应前后体系的体积未发生变化，属于恒容过程。此过程的反应热称为恒容反应热，由符号 Q_V 表示。在恒容过程中， $\Delta V = 0$ ，因而 $W = p\Delta V = 0$ ，根据热力学第一定律，可得出

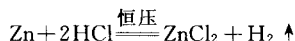
$$\Delta U = Q_V + W = Q_V + 0 = Q_V \quad (1-4)$$

式 (1-4) 的物理意义是：在体系不做体积功的条件下，恒容过程所吸收的热量全部用来增加体系的热力学能 (ΔU)。因 ΔU 是状态函数， ΔU 只取决于体系的始、终态，而与途径无关，所以恒容过程中的热 (Q_V) 也必然只决定于始、终态而与途径无关。应当强调的是，只有在这种特定的条件（恒容）下，两者在数值上才相等；而从概念上来讲，两者的性质是

完全不同的，一个是能量的传递，另一个是能量的变化值。

2. 恒压反应热与焓

大多数化学反应是在常压（恒压）下进行的，如果体系不做非体积功，此过程的反应热称为恒压反应热，由符号 Q_p 表示。例如锌与稀盐酸的反应



对有气体参加或产生的反应，可能会引起体积变化（由 $V_1 \rightarrow V_2$ ），则体系对环境所做的体积功为

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

对于封闭体系、体系只做体积功的恒压过程，由热力学第一定律可得出

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$U + pV$ 是一种能量组合形式，令 $H = U + pV$ ， H 称为焓。因为 U 、 p 、 V 均为状态函数，所以 H 也是状态函数。焓和热力学能一样，其绝对值难以测定，能测定并有实际意义的是状态改变时焓的变化值 ΔH （称为焓变）。 ΔH 只与体系始态和终态有关，而与变化过程无关。在恒压及反应始、终态温度相等的条件下，反应热恰好为生成物与反应物的焓差

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-5)$$

ΔH 具有能量单位，通常用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

式（1-5）的物理意义：在恒压过程的特定条件下，体系只做体积功时，体系所吸收或放出的热量 Q_p 等于体系的焓变 ΔH 。

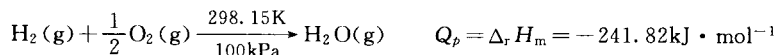
应当强调的是， $\Delta H = Q_p$ 只是在特定的条件（恒压）下，二者在数值上才相等，而不是概念和性质上的等同。 ΔH 是状态函数，而热量不是状态函数，但若限制为恒压过程，则恒压反应热也只取决于始态和终态，这是恒压反应热的特点。

3. 盖斯定律

1840 年，俄籍瑞士人盖斯（I. N. Iecc，即 G. H. Hess）根据大量的实验结果总结出一条重要的经验规律：在恒压条件下，化学反应的反应热只与反应的始态和终态（包括温度、反应物和产物的量及聚集态等）有关，而与变化的途径无关。

盖斯定律的意义在于利用热化学方程式，能方便地计算一些难以直接测量或根本无法测量的反应热。

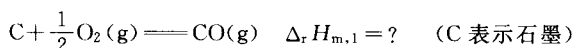
热化学方程式是表示化学反应与热效应关系的方程式。例如



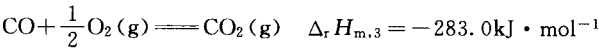
上式表示：在 298.15K、100kPa 下，1mol H_2 与 $\frac{1}{2}$ mol O_2 反应生成 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时，放出 241.82kJ 的热量。 $\Delta_r H_m$ 称为摩尔反应焓变。

由于反应热与反应方向、反应条件、物质状态、物质的量有关，因此书写热化学方程式应注明反应的温度、压力和物质的聚集状态，并注意正、逆方向的 Q_p 绝对值相同、符号相反，而且 Q_p 与反应式系数有关。

例如，在煤气生产中，需要知道下列反应的热效应



若使石墨经燃烧完全变成 CO 那是很难做到的，因为 CO 可以继续被氧化成 CO_2 ，因此 $\Delta_r H_{m,1}$ 不能直接由实验测得。但是石墨燃烧生成 CO_2 以及 CO 再燃烧生成 CO_2 的热效应是可以测得的。



可以设想，在恒温、恒压下碳燃烧生成 CO_2 的反应可以按图 1-1 所示的两种不同途径来完成。

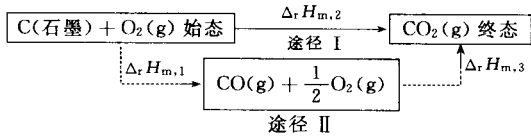


图 1-1 恒温、恒压下碳燃烧生成 CO_2 的两种途径

$$\Delta_r H_{\text{m},2} = \Delta_r H_{\text{m},1} + \Delta_r H_{\text{m},3}$$

则 $\Delta_r H_{\text{m},1} = \Delta_r H_{\text{m},2} - \Delta_r H_{\text{m},3} = [(-393.50) - (-283.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -110.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

上述计算表明，碳（石墨）不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 时所放出的热量只有它完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 时所放出热量的 $1/4$ 多一些，从而可以理解使燃料完全燃烧的经济及社会意义（ CO 的环境危害更大）。

三、反应标准摩尔焓变的计算

1. 标准状态

化学热力学规定了物质的标准状态（简称标准态）如表 1-1 所示。

表 1-1 物质的标准态

物 质	标 准 态
气 体	标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下纯气体的状态
液体、固体	标准压力 ($p^\ominus$) 下最稳定的纯液体、纯固体的状态
溶液中的溶质	标准压力 ($p^\ominus$) 下质量摩尔浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (常近似为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的状态)

从表 1-1 中可见，物质的标准态并无温度的规定。以往的标准压力曾长期定为 $p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ ，根据最新国家标准的规定， $p^\ominus$ 改为 100 kPa 。本书附录提供的为与标准压力新值（ 100 kPa ）配套的标准热力学数据。

2. 标准摩尔生成焓

在标准态下，由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质的焓变，称为该物质的标准摩尔生成焓。标准摩尔生成焓用符号 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus$ 表示，上标“ $\ominus$ ”表示标准态，下标“f” (formation 的词头) 表示生成反应。 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus$ 的单位常用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示，通常使用的是 298.15 K 的标准摩尔生成焓数据。

根据标准摩尔生成焓的定义，最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。因为从稳定单质生成稳定单质，其状态未变，即 $H_1 = H_2$ ，所以 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus$ (稳定单质) = 0。

所谓最稳定的单质，是指常温常压下最稳定最常见的状态。例如 Br_2 是液态稳定， I_2 是固态稳定。有时一种元素有几种同素异形体，如在标准态下，碳就有石墨、金刚石等多种单质，其中石墨是最稳定的。石墨的 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus = 0$ ，而金刚石的 $\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus = 1.895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。特别指出，磷较为特殊，“指定单质”为白磷，而不是热力学上更稳定的红磷。

3. 反应标准摩尔焓变的计算

在标准状态时反应的摩尔焓变叫做该反应的标准摩尔焓变，以 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ (或简写为 $\Delta H^\ominus$) 表示，下角标“r”表示反应，下角标“m”表示按指定反应进行反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的反应。

根据盖斯定律和标准摩尔生成焓的定义，可以导出 298.15 K 温度下化学反应的标准摩尔焓变等于同温度下各参加反应物质的标准摩尔生成焓与其化学计量数乘积的总和。一般计

算式为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu(B) \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{K}) \quad (1-6)$$

对于任一化学反应



当反应物和产物均处于标准状态下时, 它的标准摩尔反应焓变为

$$\Delta_r H_m^\ominus = [g\Delta_f H_m^\ominus(G, s) + d\Delta_f H_m^\ominus(D, g)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A, l) + b\Delta_f H_m^\ominus(B, aq)] \quad (1-7)$$

若体系的温度不是 298.15K, 反应的焓变会有些改变, 但一般变化不大, 即反应的焓变基本不随温度而变, 即

$$\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H(298.15\text{K})$$

例 1-1 计算恒压反应



的标准摩尔反应焓变, 并判断此反应是吸热还是放热。

解 由附录 2 查得

$$\begin{array}{ccccccc} 2\text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) & \xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus} & \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2\text{Fe}(s) \\ \Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & 0 & -824.2 & -1675.7 & 0 \\ \Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, s) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}, s)] - [2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}, s) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)] \\ & = [(-1675.7) + 2 \times 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [2 \times 0 + (-824.2)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & = -851.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

通过计算得知, $\Delta_r H_m^\ominus = -851.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 可判断此反应为放热反应。铝热法正是利用此反应放出的热量熔化和焊接铁件的。

如何合理使用反应热是科技工作者所关心的问题, 在下节将作简单介绍。

第三节 能 源

能源是当今社会发展的三大支柱(材料、能源、信息)之一, 是发展工农业、国防、科学技术和提高人民生活水平的重要物质基础。能源是指向人们提供某种形式能量的自然资源。能源的形式有多种, 如燃料、核能、太阳能、水力、地热能等, 因此世界各国非常重视能源的开发和利用, 这是一个国家的科学技术和生产力水平高低的重要标志。

一、世界能源的结构与能源危机

1. 能源的分类

能源的分类有许多种。

(1) 从能源的形成进行分类 来自太阳的能量; 引力能(潮汐能); 核能; 地热能。

(2) 从能源的基本形态分类

① 一次能源 是指在自然界现成存在, 不改变原有形态就可直接使用的能源, 例如原油、天然气、煤炭、水能、风能、太阳能、地热能、生物质能等。

② 二次能源 是指由一次能源经过加工、转换成另一种形态的能源产品, 例如电力、汽油、煤油、煤气和焦炭等。

(3) 从能源的再生性分类

① 再生能源 又称循环性能源, 是指能持续产生或经历一定时期而再生的能源, 例如太阳能、水能、风能等。

② 非再生能源 又称消耗性能源, 是指埋藏于地壳并经过长期地质作用才形成的能源,