

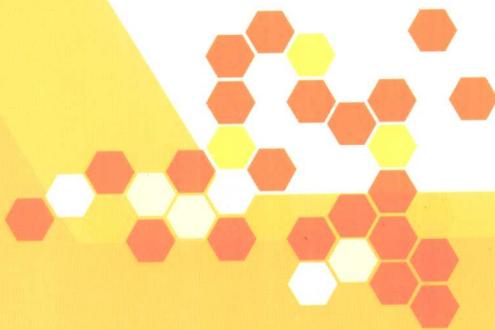


高等学校理工类课程学习辅导丛书

无机化学 与 化学分析 学习指导 (第二版)

配套史启祯主编《无机化学与化学分析》(第三版)

高胜利 谢 钢 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



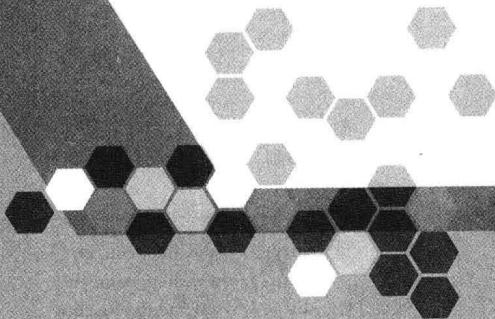
高等学校理工类课程学习辅导丛书

无机化学 与 化学分析 学习指导 (第二版)

Wuji Huaxue yu Huaxue Fenxi Xuexi Zhidao

配套史启祯主编《无机化学与化学分析》(第三版)

高胜利 谢 钢 主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书为史启祯主编的《无机化学与化学分析》(第三版)的配套教学参考书。全书分为四个部分：一、指导说明，包括课程简介、基本化学原理部分指导意见、化学分析部分指导意见、元素化学部分指导意见；二、指导内容，包括教材各章教学基本要求、要点、学生自测练习题及答案、主教材习题解答、中文参考文献；三、附加英文练习题；四、附录。本书内容丰富、难度适中、编排特色明显，适于学习使用。

本书可作为综合性大学和师范类院校化学、应用化学、材料化学和化学教育等专业学生学习普通化学和化学分析课程的辅助教材，也可供其他高等院校相关专业学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学与化学分析学习指导/高胜利，谢钢主编。--
2 版。--北京：高等教育出版社，2011.12

ISBN 978 - 7 - 04 - 033185 - 1

I . ①无… II . ①高…②谢… III . ①无机化学—高等学校—教学参考资料②化学分析—高等学校—教学参考资料 IV . ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 229409 号

策划编辑 鲍浩波

插图绘制 尹 莉

责任编辑 沈晚晴

责任校对 金 辉

封面设计 赵 阳

责任印制 田 甜

版式设计 王艳红

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印 刷 北京市联华印刷厂

开 本 787 mm×960 mm 1/16

印 张 30.75

字 数 570 千字

购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

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

网上订购 <http://www.landraco.com>

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

版 次 2006 年 5 月第 1 版

2011 年 12 月第 2 版

印 次 2011 年 12 月第 1 次印刷

定 价 44.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 33185 - 00

第二版序言

我们曾为了有助于任课教师和学生配合使用、学习史启祯教授主编的《无机化学与化学分析》一书,编写了该书第二版的“学习指导”,并由高等教育出版社出版。它在过去的6年中发挥了积极的作用。

今年,史启祯教授修订的《无机化学与化学分析》(第三版)已经由高等教育出版社出版。为了同样的目的,我们严格按照修订后的主教材的内容修订了“学习指导”。主要修订内容如下:

1. 增加了“指导说明”部分。它是通过对该书教学和使用体会的简要说明。这些体会曾经在全国几次大的教学会议中与同行交流。读者可参考相关教学论文(高胜利,陈三平,谢钢,等. 精品课程“无机化学与化学分析”的创建与成效. 大学化学化工课程报告论坛论文集(2007). 北京:高等教育出版社,2008,139–142.)。
2. 基本内容编排与前版相同,增加了第8章“溶液的物理性质”,后面各章节序号顺延。
3. 各章学生自测题部分除修改了错误,还适当做了一些补充,将各类型题目增加到20题。
4. 各章后面增加了近几年的相关中文文献。
5. 为了满足一些程度高的同学要求,每章增加了5个英文习题。
6. 为了紧密配合教学,书后适当增加了几个必要的附表,取自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, Lide D R (editor – in – chief), 89th Edition, 2008—2009。

参加本书修订的都是“无机化学与化学分析”国家级教学团队的成员,他们是高胜利(全书策划、统稿,指导说明)、陈三平(1~7章)、赵景婵(9~12章)、谢钢(13~16章)、王尧宇(17、18章)和杨奇(8章、19章及英文练习题和附录)。全书由史启祯教授审校。

这里对在教学实践中使用过本书并提出过宝贵意见的众多老师及同学表示感谢。

高胜利
于西北大学科学楼
2011年4月

第一版编者的话

史启祯教授编写的《无机化学与化学分析》是高等教育出版社为应用化学专业出版的第一本专业基础课教材,这是一本将无机化学与化学分析内容合并的教材。该教材第一版深得教师和学生的喜爱,我们已经连续使用了6年。由于在史先生身边工作,我们得以先睹第二版书稿的“芳容”。不论是内容、结构还是语言,它均给人耳目一新的感觉。

我们曾经为第一版编写了“学习指导书”,但当时仅供“内部使用”。当然,我们也不时遇到兄弟院校主讲教师和考研学生索要这本资料的情况。为了给使用该教材的读者提供教学方便,我们编写了这本学习指导书,它配套于同时出版的第二版教材主篇各章的内容,每章内容包括以下几个方面:

1. 教学基本要求 注重与教材、教学过程的结合,让学生了解要求达到的基本水准。

2. 要点 按照教材内容的顺序,摘出基本概念、名词(与各章的“glossary”相呼应)和公式,用学生更易接受和理解的文字作表述。元素部分则侧重于重点元素主要化学反应的提要。

3. 学生自测练习题 侧重于学生对概念的理解,通常是较为简单的练习,随手而习之。常言道,“过手一遍,胜过过目千遍”,自测题提供了一个“过手”的机会,对学生加深印象不无好处。各章自测题均有是非题、选择题和填空题,第1至第11章及第18章加有计算题,第12至第17章加有完成并配平化学方程式及简答题。所有自测练习题配有答案供参考。

4. 课后习题 教科书习题本身是以英文表达的,教学指导书将其译为中文并配有答案。这部分内容意在让学生更好地掌握主教材的内容。

5. 中文参考文献 让刚入大学的学生一开始就培养查阅化学文献的习惯,一直是我们加强素质教育和能力培养的重要举措之一。考虑到一年级学生的实际情况,这里引用的全是中文文献。

参加本书编写的都是课程组教学一线的成员,他们是高胜利(全书策划、统稿)、陈三平(1~7章、18章)、赵景婵(8~11章)、谢钢(12~15章)和王尧宇(16~17章)。最后由史启祯先生审稿。这里对在教学实践中使用过本书内容并提出过宝贵意见的西安电子科技大学梁燕萍教授、陕西科技大学李仲谨教授和顾玲教授表示感谢。

我们期望本书的出版能为学习主教材锦上添花。如果有的学生只图方便而与主教材本末倒置，那就不是我们的本意了。限于水平，错误和不足在所难免，期望使用本书的教师和学生提出批评。

高胜利
于西北大学紫藤园
2004年12月

目 录

第一部分 指 导 说 明

I 课程简介.....	3
II 基本化学原理部分指导意见.....	4
III 化学分析部分指导意见.....	7
IV 元素化学部分指导意见	10

第二部分 指 导 内 容

第1章 原子结构和元素周期表	15
第2章 化学键与分子结构	38
第3章 化学热力学的初步概念与化学平衡	66
第4章 化学反应速率与化学动力学的初步概念	92
第5章 酸、碱和酸碱反应	115
第6章 氧化还原反应与电化学	138
第7章 金属配位化合物	160
第8章 溶液的物理性质	184
第9章 酸碱平衡和酸碱滴定	206
第10章 沉淀-溶解平衡和沉淀滴定	228
第11章 络合平衡和络合滴定	245
第12章 条件电势和氧化还原滴定	266
第13章 s区元素	286
第14章 p区元素(一)	305
第15章 p区元素(二)	327
第16章 d区元素	347
第17章 f区元素	373
第18章 氢	392

第19章 核化学简介	408
------------------	-----

第三部分 附加英文练习题

Chapter 1 Atomic Structure and the Periodic Table	431
Chapter 2 Chemical Bonding and Molecular Structure	432
Chapter 3 Basic Concepts of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium	433
Chapter 4 Reaction Rates and the Basic Concepts of Chemical Kinetics	434
Chapter 5 Acids, Bases, and Acid-Base Reaction	435
Chapter 6 Redox Reaction and Electrochemistry	436
Chapter 7 Chemistry of Coordination Compounds	439
Chapter 8 Physical Properties of Solutions	440
Chapter 9 Acid-Base Equilibria and Acid-Base Titration	441
Chapter 10 Solubility Equilibria and Precipitation Titration	443
Chapter 11 Conditional Stability Constant and Complexometric Titration	444
Chapter 12 Conditional Potential and Oxidation-Reduction Titration	445
Chapter 13 s-Block Elements	446
Chapter 14 p-Block Elements(I)	447
Chapter 15 p-Block Elements(II)	448
Chapter 16 d-Block Elements	449
Chapter 17 f-Block Elements	450
Chapter 18 Hydrogen	451
Chapter 19 A Brief Introduction to Nuclear Chemistry	452

第四部分 附录

附录 1 常见单质和化合物的热力学函数(298.15 K,100 kPa)	457
附录 2 常见物质的标准摩尔燃烧焓(298.15 K,100 kPa)	462
附录 3 常见弱酸和弱碱的解离平衡常数(298.15 K)	463
附录 4 常见难溶电解质的溶度积常数(298.15 K)	465
附录 5 常见配位化合物的稳定常数	467
附录 6 常见电极的标准电极电势(298.15K)	473
附录 7 常用酸、碱、盐溶液的活度系数(298.15 K)	477

第一部分

指导说明

► I 课程简介

从 1998 年开始,西北大学化学与材料科学学院大一化学课程组,以国家级教学名师史启祯教授和博士生导师高胜利教授及王尧宇教授为主体,进行了应用化学专业基础课程《无机化学与化学分析》课程体系的建设和实践。该课程 2007 年批准为国家级精品课程,课程建设成果 2007 年获陕西省人民政府普通高等学校优秀教学成果奖特等奖,教材获得 2007 年陕西省普通高等学校优秀教材奖一等奖。

应用化学专业人才培养体系的基本特色是,既具有基础化学人才的一般特点,又具有鲜明的知识、技术创新特色,因而基础扎实、知识面宽和科学思维活跃成为本课程创新改革的指导思想。为此,本课程进行了两大方面的积极探索:

一是将基础无机化学和化学分析内容有机结合组成新的课程,既较好解决了原有课程知识点相互交叉、重复多的弊病,又便于无机元素教学中渗透定性分析、实验中引入“量”的概念,加强了学生科学精神的培养。

二是在教材中,努力实践“教材个性化”理念,将教学内容划分为“主篇”和“副篇”两部分,既保证了基本内容的讲授,又可以满足个性化教育思想,融入和拓宽新知识、新概念和新成果,真正起到了化学导论的作用和目的。在全国高等院校应用化学专业和近化学专业教学改革中,率先提出组成“无机化学与化学分析”课程组,史启祯教授主编了第一部将无机化学与化学分析合并的教材,在理科化学系进行新的教学体系和课程教学实践。

本课程设置“正课”和“副课”。“正课”指以教材“主篇”为主要内容的课堂教学,包括三个知识模块:

基本化学原理部分(1~7 章)

内容包括原子结构,分子结构,化学热力学初步与化学平衡,化学反应速率与反应动力学初步概念,酸、碱和酸碱反应,氧化还原反应与电化学,金属配位化合物化学。

化学分析部分(8~12 章)

结合相关的平衡原理,介绍酸碱滴定、沉淀滴定、络合滴定和氧化还原滴定。



元素化学部分(13~19 章)

按周期表分区介绍重要元素资源、性质和应用,核化学也安排在这个模块。

副篇按“化学原理”和“化学应用”两部分编排,共编写了156个条目,内容上大量吸收了国外一流教材的精彩内容,写法上则顾及中国学生的阅读习惯,条目精短、文字活泼。大部分条目反映化学在现代科技和国民经济中的重要应用实例,一部分则介绍化学发展中的标志性事件,非常贴近化学新概念、新知识、新发现和新技术。结果扩大了学生的知识面,大大增强了新生学习化学的兴趣。

新的课程体系以及相应的正,副课内容层次具有如下几个教学特点和人才培养特色:

(1) “正课”是基础,是纲,也是核心。原理部分要做到内容选择必要、深度满足后续课程要求,讲授力求科学而简明,但不要越俎代庖,替代后续课程某些内容,真正起到导论的作用。

(2) 正课将无机化学原理和化学分析有机地结合,强化了化学理论的统一性,同时将化学分析技术又单列章节,使之合并但不弱化。

(3) 元素化学是无机化学的本体,重视周期律和反应规律,同时又十分注意新反应和新化合物的介绍。

(4) “副课”是国内同类课程的一项首创,在于让学生洞察无机化学新发展,体会无机化学研究的乐趣,延伸“正课”的深度和广度。

► II 基本化学原理部分指导意见

► 一、课程内容

本篇包括:

- 第1章 原子结构和元素周期表
- 第2章 化学键与分子结构
- 第3章 化学热力学的初步概念与化学平衡
- 第4章 化学反应速率与化学动力学的初步概念
- 第5章 酸、碱和酸碱反应
- 第6章 氧化还原反应与电化学
- 第7章 金属配位化合物

前两章介绍涉及物质结构中的原子结构和分子结构基本理论,由于所有成键模型在原子性质基础上,故将原子结构内容安排在第一章,第二章实际是第一章的应用和扩展;第三、四章介绍学习无机化学反应必须知道的“化学热力学和动力学”基础;后三章则介绍化学反应的基本原理,先介绍涉及质子转移和电子对共享的反应,许多化学反应是归于其中的一类,事实上,后一类反应有助于说明元素(特别是过渡元素)形成的一类化合物——金属配位化合物——的结构和

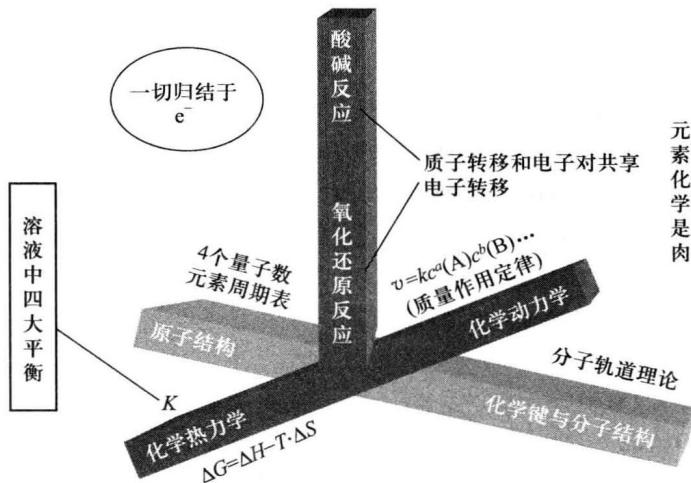
性质(第7章)。第6章介绍另一大类反应——氧化还原反应及其应用。

► 二、教学原则

- (1) 承前启后:既关注中学基础,又注意与后续课程的衔接,兼顾叙述的系统性和要求层次的区别;
 - (2) 深入浅出:既要讲述基本原理的核心内容,保证概念的准确性,又不过多涉及物理和数学推导;
 - (3) 注重实验与史实:引入必要的实验现象和数据,参照历史发展过程介绍一些概念的产生和演变,使学生能初步领会人类认识自然的相对性和局限性,以利于科学思维和创新精神的培养。

► 三、学习目的

建立无机化学框架(可用下图表示)。



► 四、授课方法:采用大纲式教学法

我们认为，讲基础课的教师，授课要有自己的观点、见解，并事先写成提纲发给学生。让学生在整个学习过程中知道预习什么、听什么、问什么，这样才有可能实施讨论，才可能获得好的教学效果。好的教师都应有自己的授课大纲，有自己的观点和见解、特点和艺术，而不是照本宣科。例如，讲授玻尔理论的提纲如下：

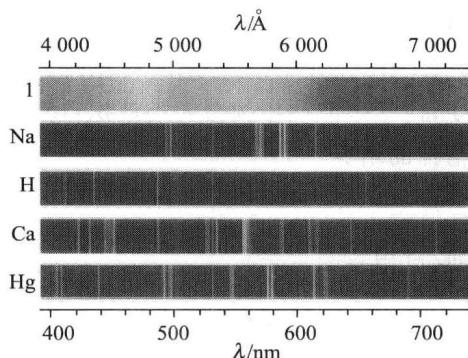
- (1) 背景:原子的“行星式模型”;氢原子光谱各线系的发现;普朗克的量子论;爱因斯坦的光子理论。

(2) 内容:关于固定轨道的概念;关于轨道能量量子化的概念;关于能量的吸收和发射。

(3) 贡献:解释了氢及类氢粒子的光谱;说明了原子的稳定性;解释了其他发光现象,如X光的形成;计算氢原子的电离能。

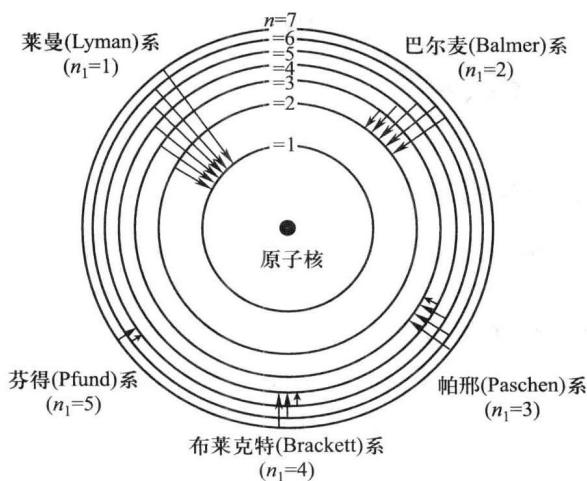
(4) 局限性:不能解释氢原子的精细结构;不能解释氢原子光谱在磁场中的分裂;不能解释多电子原子的光谱。

以上各部分又有较详细的提纲,如“氢原子光谱各线系的发现”一节:



(1) 研究者:瑞士巴塞尔女子学校物理数学教授巴尔麦(J. J. Balmer, 1825—1898);瑞典隆德大学物理学讲师里德伯(J. R. Rydberg, 1854—1919);德国汉诺威大学实验物理学教授帕邢(L. C. H. F. Paschen, 1865—1947);美国哈佛大学物理学家莱曼(T. Lyman, 1874—1954);美国霍普金斯大学物理学家布莱克特(F. S. Brackett)和芬得(A. H. Pfund)。

(2) 发现:完成了各光谱区的谱线系。



(3) 结果:总结出任何一条谱线的波数都满足下述简单的经验关系式

$$\sigma = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中, σ 为波数的符号, 它定义为波长的倒数, 单位常用 cm^{-1} ; R_∞ 为里德伯常量, 实验确定为 $1.097\ 37 \times 10^5\ \text{cm}^{-1}$; n_2 大于 n_1 , 二者都是不大的正整数。各线系 n 的允许值见下表。

线系	n_1	n_2
莱曼系	1	2,3,4,...
巴尔麦系	2	3,4,5,...
帕邢系	3	4,5,6,...
布萊克特系	4	5,6,7,...
芬得系	5	6,7,8,...

总之, 将大纲交给学生, 让学生全面了解讲授的内容, 知道要怎么预习, 要听什么, 要问什么, 将来准备研究什么, 这样学生就会掌握学习的主动权。这是一种易于学生自学的方法, 可以激发学生的学习积极性, 增强学生学习的自觉性, 多读书、多思考、多提问, 使学生学习热情高涨, 处于饱满的精神状态, 从而营造出和谐宽松的教学氛围。对于学生感兴趣的问题, 可以作为学生小论文的课题去研究, 从而激发学生的创新思维。

► III 化学分析部分指导意见

► 一、课程内容

本篇包括:

第 8 章 溶液的物理性质

第 9 章 酸碱平衡和酸碱滴定

第 10 章 沉淀-溶解平衡和沉淀滴定

第 11 章 络合平衡和络合滴定

第 12 章 条件电势和氧化还原滴定

本篇安排 5 章内容介绍溶液中的四大平衡及容量分析方法。

第 8 章首先介绍有关溶液的一些概念, 包括溶液的类型、浓度和依数性, 强电解质溶液理论及活度、离子强度等概念。目的在于为处理后面的溶液中的容量分析做些准备。第 9—12 章, 具体介绍溶液中的“四大平衡理论”, 即酸碱平衡、沉淀平衡、络合平衡和氧化还原平衡, 其平衡常数均为标准平衡常数 K^\ominus , 不过各有具体含义; 在此基础上建立了定量的容量分析方法, 即酸碱滴定、沉淀滴

定、络合滴定和氧化还原滴定法及其相关技术,强调的是条件稳定常数 K' 。化学分析的第一要求是数据正确可靠。因此,简介了有关误差的初步知识和有效数字概念。

本篇内容在学习中起着承上启下的作用。

► 二、学习目的

1. 初步了解分析化学发展的 4 个阶段

(1) 定性分析(利用物质的化学性质,提高化学反应来回答“是什么”的问题)。18世纪末,瑞典化学家贝格曼(T. O. Bergman,1735—1784)总结前人的工作,创立了一系列有关定性分析方法。贝格曼用黄血盐鉴定铜和锰、用硫酸鉴定碳酸盐、用草酸和磷酸铵钠鉴定钙、用石灰水鉴定碳酸盐、用氯化钡鉴定硫酸和硫酸盐、用硝酸银鉴定硫离子和氯离子、用硝酸汞鉴别苛性碱和碳酸盐、用醋酸铅鉴别盐酸和硫酸等。贝格曼还用吹管分析法根据矿物体产生的气体来判别矿物内的非金属元素。

(2) 容量分析(利用溶液的四大平衡基本理论建立起来的常量分析方法)。容量分析的奠基人是盖·吕萨克(Joseph Louis Gay-Lussac,1778—1850),1835年他发现的银量法有快速、简便、准确等优点,迄今还有使用价值。后来法国化学家马格里特发明高锰酸钾法,比拉迪厄发明碘量法。随着容量法的发展,指示剂不断增加,1877年勒克人工合成第一个指示剂——酚酞,到19世纪末,用于容量分析的指示剂已达到14种。20世纪初,关于沉淀反应、酸碱反应、氧化还原反应及络合物形成反应的四个平衡理论的建立,使分析化学家的检测技术一跃成为分析化学学科,称之为经典分析化学。

(3) 仪器分析(以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法)。20世纪中叶,一些以化学反应和物理特性为基础的仪器分析方法逐步创立和发展起来。这些新的分析方法都是采用了电学、电子学和光学等仪器设备,因而称为“仪器分析”,光度分析法、电化学分析法、色谱法相继产生并迅速发展。20世纪70年代后,分析化学已打破了化学与其他学科的界限,利用化学、物理学、生物学、数学等其他学科一切可以利用的理论、方法、技术对待测物质的组成、组分、状态、结构、形态、分布等性质进行全面的分析。分析化学正逐步转化成为一门边缘学科——分析科学。

(4) 现代分析化学的发展。主要是仪器分析:在电分析化学方面有极谱分析法、库仑分析法;在热化学分析法方面有热重量分析法、差热分析法;在光谱分析法方面有红外光谱法、紫外光谱法、分光光度法等。此外,还有X射线分析法、色谱法、核磁共振法、阳极电子分析法等。这些都是20世纪以后发展起来的分析法,提高了分析的准确度和灵敏度,扩大了应用领域。目前它们在分析化学

领域中各领风骚。

2. 学习化学分析

化学分析也叫容量分析(volumetry)。根据滴定所消耗标准溶液的浓度和体积以及被测物质与标准溶液所进行的化学反应计量关系,求出被测物质的含量,此乃建立滴定分析方法的基础和计算根据。溶液中的4大平衡:酸碱(电离)平衡、氧化还原平衡、络合(配位)平衡、沉淀-溶解平衡是建立化学分析的原理。依据其反应类型的不同,可将其分为

- (1) 酸碱滴定法:测各类酸碱的酸碱度和酸碱的含量。
- (2) 氧化还原滴定法:测具有氧化还原性的物质。
- (3) 络合滴定法:测金属离子的含量。
- (4) 沉淀滴定法:测卤素和银。

► 三、教学原则(如何进行化学分析教学?)

1. 化学分析法教学不能弱化

(1) 虽然化学分析实现了从经典的化学分析到现代仪器分析的转变,仪器分析又是体现学科交叉、科学与技术高度结合的一个综合性极强的科技分支,它发展极为迅速,应用前景极为广阔。但是,化学分析仍是分析化学的重要组成部分,特别是其中的误差理论及化学平衡仍是其他分析方法的基础。陈恒武教授根据高校分析化学类基础课程的教学内容和课程设置现状的一份调查,说明化学分析仍是教学的主要部分之一,开出率是整齐的(陈恒武. 分析化学基础课教学与社会需求的调查和思考. 大学化学, 2009, 24(6): 6)。

(2) 陈恒武教授根据在环境、商检、药检、疾控、食品、材料、地矿、质检等行业中的调查问卷,说明分析化学的应用仍是与社会需求相符的。

(3) 仪器分析是以物质的物理化学性质为基础建立起来的一种分析方法。利用较特殊的仪器,可对物质进行定性分析、定量分析、形态分析。虽然它有灵敏度高、取样量少、快速、无损、专一性强,便于遥测、遥控、自动化和操作简便等优点,但有许多仪器分析方法仍需要样品的化学前处理,定量是相对的,是根据标准工作曲线估计出来。因此仪器分析代替不了化学分析方法。

2. 重点学习

(1) 强调以“化学平衡—化学分析”为主线,因为

建立滴定分析方法的基础是计量反应

分析化学结果计算的根据是计量关系比

判断反应是否完全的根据是条件平衡常数

积极抓住标准平衡常数 K° 到 K' 的过渡

(2) 学习次序