

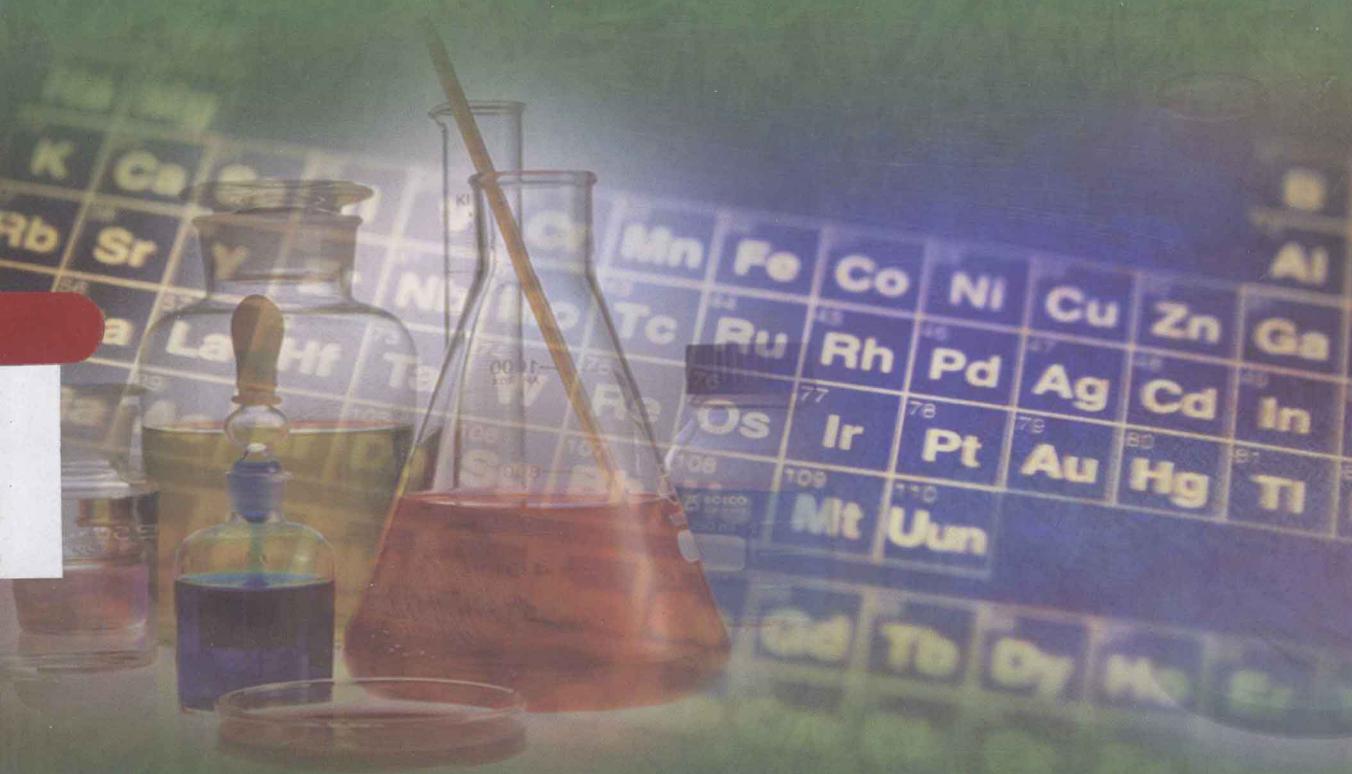
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机与分析化学

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

(第二版)

陈若愚 朱建飞 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机与分析化学

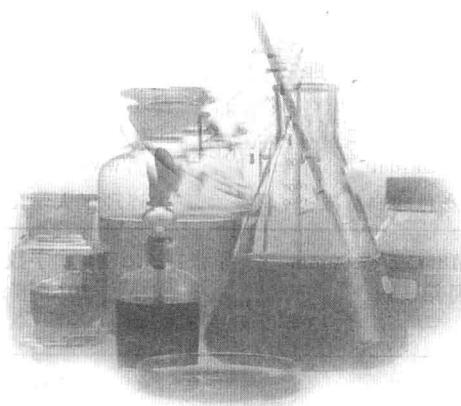
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

(第二版)

主编 陈若愚 朱建飞

编者 戎红仁 赖梨芳 程美玲 王红宁

刘 琦 王国平 陈若愚 朱建飞



大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学 / 陈若愚, 朱建飞主编. — 2 版.
— 大连 : 大连理工大学出版社, 2013.9
高等学校理工科化学化工类课程规划教材
ISBN 978-7-5611-8232-1

I. ①无… II. ①陈… ②朱… III. ①无机化学—高等学校—教材 ②分析化学—高等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 219769 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: http://www.dutp.cn

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 27.25 字数: 627 千字
2007 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 2 版

2013 年 9 月第 5 次印刷

责任编辑: 于建辉

责任校对: 庞丽

封面设计: 季强

ISBN 978-7-5611-8232-1

定 价: 45.00 元

第二版前言

本书第一版自 2007 年出版至今已过 6 载,在这 6 年中,随着教学改革的不断深化,课程体系也在不断地调整。“无机与分析化学”作为工科高等学校的的专业基础课,所担当的培养学生创新能力、实践能力和自学能力的任务和要求也相应提高。为了适应这种新的形势,同时考虑到无机化学、分析化学学科的发展以及中学化学教学大纲的变化,我们对本书进行了修订。

本次修订保留了第一版的基本特色:

(1)从学生角度来看,第一版教材充分注意到了与中学化学课程的衔接,由浅入深,循序渐进。既有利于学生掌握教学大纲要求的内容,又能培养学生的自主学习能力。

(2)从教师角度来看,第一版教材将无机化学的“四大平衡”与分析化学的化学分析有机结合,构成了一个完整的知识体系,较好地解决了教学内容与教学学时之间的矛盾。

本次修订注意贯彻以下指导原则:

(1)突出“以学生为主”教学理念

无机与分析化学是工科高等学校化工、材料等专业学生的第一门专业基础课。大学一年级学生面临从中学生到大学生的角色转换问题,我们充分注意与中学化学课程的衔接,力求帮助学生尽快掌握学习方法,提高自主学习能力。

(2)构建“大工程观”教学体系的基础,突出工科特色

“大工程观”教学体系目标是培养高质量工程应用人才,我们突出工科特色,不仅注重对学生基础理论知识的培养,更注重与专业知识的结合。

(3)体现环境保护意识,关注学科发展前沿

从“大工程观”教学体系的角度看,培养的人才不但具有良好的专业素质,还应具有良好的社会责任感。要具有良好专业素质,就要求对学科发展前沿有一定的了解,而环境保护意识是社会责任感的基本要求。我们对这两方面的内容进行了整合。

(4)注重科学素质和创新能力的培养

注重术语和概念的正确性、法定计量单位的普及,并且增加例题和习题,以提高学生分析问题和解决问题的能力,为培养学生的创新能力打下基础。

本次修订在贯彻以上指导原则的基础上,还做了如下工作:第 3 章简化了定量分析的

一般程序,增加了测定数据的统计处理。第4章强化了酸碱质子理论,增加了酸碱电子理论和软硬碱理论;对弱酸(碱)的离解平衡进行了重新组合,增加了溶液的酸碱性和pH;简化了pH的精确计算,强化了pH的近似计算;对酸碱滴定的内容进行了重新组合和增减。第5章增加了沉淀的生成。第6章对原电池和电极电势进行了增减,对电极电势的应用进行了重新组合;改写了高锰酸钾法的应用,增加了水体化学需氧量的测定;增加了碘量法的应用实例,增加了氧化还原滴定法的结果计算例题。第8章增加了离域 π 键。对第10~12章进行了较大的修改,并且增加了元素在自然界中的分布、元素的分类和在自然界中的存在形态、从自然界中提取元素单质的一般方法、清洁生产和绿色化学的内容。

参加本书第二版修订工作的有朱建飞(第1、10~13章)、赖梨芳(第2、5章)、程美玲(第3章)、王红宁(第4章)、戎红仁(第6章)、陈若愚(第7、8章)、刘琦(第9章)。蒋海燕校验了各章例题、习题和图表。全书由陈若愚、朱建飞统稿并定稿。

在本书修订过程中,参阅了已出版的相关教材,并引用了一些图表、数据,特在此说明,并向这些教材的编者致谢。

限于编者的学识水平,书中错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2013年9月于常州

第一版前言

无机与分析化学是大学化学专业的一门必修基础课程,是培养化学化工及化学近源专业,如生命科学、环境科学、医学、药学、轻工等专业技术人才所必需的整体知识结构的重要组成部分。同时本课程也是与中学化学教学内容关系最为密切的专业基础课程。

目前工科院校在基础化学课程设置上要充分考虑到学科的交叉与融合,课程的结构和内容则趋向于整体性的优化,为学生提供综合的知识背景,为复杂工程问题的解决奠定基础。本教材是在原来试用讲义的基础上,经过多年教学实践,将原有的“无机化学”、“分析化学”、“物理化学”和“仪器分析”的课程内容进行整合编写而成的。教材中将原“无机化学”中热力学和动力学简介统一并入物理化学课程中(该部分一直是物理化学课程的重点之一),将原“分析化学”中仪器分析部分并入到“仪器分析”课程,重点对化学分析和无机化学课程中的四大化学平衡进行整合,重新安排内容,形成有机的整体。教材突出了两条主线,一是四大化学平衡的原理及其应用,改变了以往原理和应用分离的状况。二是以元素周期系为基础的元素结构、性质、反应及无机化合物的合成。教材内容经整合后,删除了原化学分析的原理重复部分,使内容更加紧凑,内容安排符合学生的认知规律。将化学分析课程内容重点放到分析方法和分析方案制定等实际应用上,更加贴近化学分析的特点,增强学生解决实际问题的能力。对原子结构和分子结构进行了精简,减少了过于深奥的理论部分,在分子结构部分加强了与后续课程“有机化学”的联系,体现了课程之间的联系和基础化学的整体思想。在实例的选择上注意了教材的通用性。本书适用于化学工程、材料科学和环境科学等专业。

参加本书编写的人员有:朱建飞(第1、11、13章),赖梨芳(第2、5章),佟惠娟(第3、4章),戎红仁(第6章),陈若愚(第7、8章),刘琦(第9章),王国平(第10、12章),蒋海燕校验了各章例题、习题和图表,全书由陈若愚和朱建飞统稿并最后定稿。江苏大学谢吉民教授审阅了全书,并提出了宝贵的意见。另外,在本书的编写过程中,参考了已出版的相关教材,并引用了一些图表、数据,特在此说明并向这些教材的作者致谢。

限于编者对教学改革的认识和理解,以及学识水平所限,书中谬误之处在所难免,欢迎读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2007 年 8 月于常州

目 录

第1章 绪论 /1

第2章 化学平衡的基本概念 /5

- 2.1 可逆反应和化学平衡 /5
- 2.2 平衡常数 /6
 - 2.2.1 实验平衡常数 K_p 和 K_c /6
 - 2.2.2 标准平衡常数 /6
 - 2.2.3 活度与活度系数 /8
- 2.3 多重平衡规则 /9
- 2.4 标准平衡常数的应用 /10
 - 2.4.1 判断化学反应的程度 /10
 - 2.4.2 预测化学反应的方向 /10
 - 2.4.3 利用标准平衡常数计算化学平衡的组成 /11
- 2.5 化学平衡的移动 /13

思考题 /15

习题 /15

第3章 定量分析概论 /17

- 3.1 概述 /17
 - 3.1.1 分析方法的分类 /17
 - 3.1.2 定量分析的一般程序 /18
 - 3.1.3 分析结果的表示 /18
- 3.2 定量分析中的误差 /19
 - 3.2.1 误差的分类 /20
 - 3.2.2 误差与准确度 /21
 - 3.2.3 偏差与精密度 /22
 - 3.2.4 准确度与精密度的关系 /24
 - 3.2.5 测量误差的减免 /24
 - 3.2.6 有限次测定数据的统计处理 /25
- 3.3 有效数字及其运算规则 /29
 - 3.3.1 确定有效数字的原则 /29
 - 3.3.2 有效数字的修约 /30

3.3.3 有效数字的运算规则 /30

3.4 可疑数据的取舍 /31

3.5 滴定分析法概述 /33

3.5.1 滴定分析法分类 /34

3.5.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式 /34

3.5.3 标准溶液和基准物质 /35

3.5.4 滴定分析结果的计算 /37

思考题 /40

习题 /41

第4章 酸碱平衡和酸碱滴定法 /43

4.1 酸碱理论 /43

4.1.1 酸碱电离理论 /43

4.1.2 酸碱质子理论 /43

4.1.3 酸碱电子理论和软硬碱理论 /45

4.2 酸碱离解平衡 /47

4.2.1 弱酸(碱)的离解平衡 /47

4.2.2 水的离解平衡和溶液的酸碱性 /49

4.2.3 共轭酸碱对 K_a^\ominus 与 K_b^\oplus 之间的关系 /50

4.2.4 离解度和同离子效应 /51

4.3 酸碱溶液中各组分的分布 /53

4.3.1 一元弱酸(碱)溶液 /53

4.3.2 多元弱酸溶液 /54

4.4 酸碱溶液 pH 的计算 /56

4.4.1 酸碱溶液 pH 的精确计算 /57

4.4.2 酸碱溶液 pH 的近似计算 /60

4.5 缓冲溶液 /64

4.5.1 缓冲溶液及其作用原理 /64

4.5.2 缓冲溶液的 pH /64

4.5.3 缓冲容量和缓冲范围 /66

4.5.4 缓冲溶液的选择和配制	/67
4.6 酸碱指示剂	/68
4.6.1 酸碱指示剂	/68
4.6.2 酸碱指示剂的作用原理	/69
4.6.3 混合指示剂	/70
4.7 酸碱滴定法的基本原理	/72
4.7.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	/72
4.7.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	/75
4.7.3 多元酸(碱)的滴定	/78
4.7.4 混合酸和混合碱的滴定	/82
4.8 终点误差	/83
4.8.1 一元酸碱的滴定	/83
4.8.2 多元酸碱的滴定	/85
4.9 酸碱滴定法的应用及计算示例	/86
4.9.1 酸碱标准溶液的配制和标定	/86
4.9.2 酸碱滴定法应用示例	/87
4.9.3 酸碱滴定法结果计算示例	/88
思考题	/93
习题	/94

第5章 沉淀平衡和沉淀滴定法 /97

5.1 溶解度和溶度积	/97
5.1.1 溶解度	/97
5.1.2 溶度积	/97
5.1.3 同离子效应和盐效应	/98
5.1.4 溶度积与溶解度的关系	/100
5.2 沉淀的生成和溶解	/101
5.2.1 溶度积规则	/101
5.2.2 沉淀的生成	/102
5.2.3 沉淀的溶解	/103
5.3 分步沉淀和沉淀转化	/108
5.3.1 分步沉淀	/108
5.3.2 沉淀转化	/110
5.4 沉淀滴定法	/111
5.4.1 沉淀滴定法对沉淀反应的要求	/111
5.4.2 几种沉淀滴定法	/112
5.4.3 沉淀滴定法的应用	/114
5.5 重量分析法	/114

5.5.1 重量分析法概述	/115
5.5.2 沉淀反应的条件	/115
5.5.3 共沉淀现象及其减免	/116
5.5.4 重量分析结果的计算和误差	/117
5.5.5 重量分析法应用实例	/117

思考题 /122

习题 /122

第6章 氧化还原平衡和氧化还原滴定法 /125

6.1 氧化还原反应的基本概念	/125
6.1.1 氧化数	/125
6.1.2 氧化还原反应	/126
6.2 氧化还原反应方程式的配平	/128
6.2.1 氧化数法	/128
6.2.2 离子-电子法	/128
6.3 原电池与电极电势	/129
6.3.1 原电池	/129
6.3.2 电极电势	/132
6.4 影响电极电势的因素	/134
6.4.1 电极电势的能斯特方程	/134
6.4.2 影响电极电势的因素	/136
6.5 电极电势的应用	/139
6.5.1 判断原电池的正、负极，计算原电池的电动势	/140
6.5.2 比较氧化剂、还原剂的相对强弱	/140
6.5.3 选择合适的氧化剂和还原剂	/141
6.5.4 判断氧化还原反应进行的次序	/141
6.5.5 判断氧化还原反应进行的方向	/142
6.5.6 判断氧化还原反应进行的程度	/142
6.5.7 溶度积常数的测定和计算	/144
6.6 元素电势图及其应用	/144
6.6.1 元素电势图	/144
6.6.2 元素电势图的应用	/145
6.7 氧化还原滴定法	/146

6.7.1 氧化还原滴定法的特点 /146 6.7.2 条件电极电势与条件平衡常数 /146 6.7.3 氧化还原滴定曲线 /148 6.7.4 氧化还原滴定指示剂 /152 6.7.5 氧化还原滴定的预处理 /153 6.8 氧化还原滴定法的应用 /155 6.8.1 高锰酸钾法 /155 6.8.2 重铬酸钾法 /158 6.8.3 碘量法 /160 6.9 氧化还原滴定结果的计算 /163 思考题 /170 习 题 /170	8.1.1 离子键 /198 8.1.2 离子晶体 /201 8.1.3 离子极化对晶体结构及性质的影响 /202 8.2 共价键和原子晶体 /204 8.2.1 价键理论 /204 8.2.2 杂化轨道理论 /208 8.2.3 分子轨道理论 /211 8.2.4 离域 π 键 /217 8.2.5 原子晶体 /218 8.3 分子间力、氢键和分子晶体 /218 8.3.1 分子间作用力 /218 8.3.2 氢 键 /222 8.3.3 分子晶体 /223 8.4 金属键 /223 8.4.1 金属键理论 /224 8.4.2 能带理论 /224 思考题 /228 习 题 /229
第 7 章 原子结构 /173	
7.1 原子结构理论发展概况 /173 7.1.1 原子结构的早期发展 /173 7.1.2 原子的玻尔模型 /174 7.2 原子结构的近代概念 /175 7.2.1 电子的波粒二象性 /175 7.2.2 核外电子运动状态的近代描述 /177 7.3 原子的电子结构与元素周期系 /182 7.3.1 多电子原子能级 /182 7.3.2 核外电子排布规则 /184 7.3.3 元素周期系 /186 7.4 原子结构和元素性质的关系 /188 7.4.1 元素有效核电荷的周期性变化 /188 7.4.2 原子半径的周期性变化 /188 7.4.3 元素电离能和亲和能的周期性变化 /190 7.4.4 元素电负性的周期性变化 /192 7.4.5 元素氧化数的周期性变化 /193 思考题 /195 习 题 /196	9.1 配合物的组成与命名 /231 9.1.1 配合物的组成 /231 9.1.2 配合物的命名 /234 9.1.3 配合物的磁性 /235 9.2 配合物的化学键理论 /237 9.2.1 价键理论 /237 9.2.2 晶体场理论 /240 9.3 配位平衡 /246 9.3.1 配位平衡常数 /246 9.3.2 配位平衡的计算 /248 9.3.3 配位平衡的移动 /248 9.4 融合物 /254 9.4.1 融合物的组成 /255 9.4.2 融合物的特性 /255 9.5 EDTA 的性质及配位滴定 /256 9.5.1 EDTA 的性质 /256 9.5.2 EDTA 配合物的特点 /257 9.6 影响金属 EDTA 配合物稳定性的
第 8 章 化学键和分子结构 /198	
8.1 离子键与离子晶体 /198	

因素 /259	
9.6.1 主反应和副反应 /259	
9.6.2 EDTA 的酸效应及 酸效应系数 /260	
9.6.3 金属离子的配位效应及 配位效应系数 /260	
9.6.4 EDTA 配合物的条件 稳定常数 /261	
9.7 配位滴定曲线 /262	
9.7.1 配位滴定曲线 /262	
9.7.2 准确滴定的条件 /266	
9.7.3 酸效应曲线和配位滴定中 酸度的控制 /267	
9.8 金属指示剂 /269	
9.8.1 金属指示剂的性质和 作用原理 /269	
9.8.2 金属指示剂应具备的条件 /269	
9.8.3 常用的金属指示剂 /270	
9.9 配位滴定的方式和应用 /271	
9.9.1 单组分含量的测定 /271	
9.9.2 混合物中各组分含量的测定 /272	
9.9.3 预先分离 /275	
9.9.4 其他配位剂 /275	
习题 /279	

第 10 章 s 区元素 /282

10.1 元素概述 /282	
10.1.1 元素在自然界中的分布 /282	
10.1.2 元素的分类及其在 自然界中的存在形态 /283	
10.1.3 从自然界中提取元素单质的 一般方法 /284	
10.1.4 清洁生产和绿色化学 /286	
10.2 氢及其化合物 /288	
10.2.1 氢的制备、性质和用途 /288	
10.2.2 氢化物 /289	
10.3 碱金属和碱土金属 /291	
10.3.1 概述 /291	
10.3.2 氧化物 /293	

10.3.3 氢氧化物 /295	
10.3.4 盐类 /297	
10.4 元素的 ROH 规则和对角线 关系 /301	
10.4.1 元素的 ROH 规则 /301	
10.4.2 对角线关系 /302	
思考题 /304	
习题 /305	

第 11 章 p 区元素 /307

11.1 概述 /307	
11.2 卤素 /307	
11.2.1 卤素单质 /308	
11.2.2 卤化氢、氢卤酸、卤化物、 多卤化物和卤素互化物 /308	
11.2.3 卤素的含氧酸及其盐 /311	
11.3 氧族元素 /313	
11.3.1 氧、臭氧、过氧化氢 /314	
11.3.2 硫及其重要化合物 /317	
11.4 氮族元素 /321	
11.4.1 氮及其重要化合物 /322	
11.4.2 磷及其重要化合物 /326	
11.4.3 砷、锑、铋的重要化合物 /330	
11.5 碳族元素 /332	
11.5.1 碳族元素的单质 /332	
11.5.2 碳的重要化合物 /333	
11.5.3 硅的重要化合物 /335	
11.5.4 锡、铅及其重要化合物 /337	
11.6 硼族元素 /340	
11.6.1 硼的重要化合物 /340	
11.6.2 铝的重要化合物 /344	
11.7 稀有气体 /345	
11.7.1 稀有气体的性质和用途 /346	
11.7.2 稀有气体的存在和分离 /347	
11.7.3 稀有气体的化合物 /347	
11.8 p 区元素化合物性质小结 /348	
11.8.1 p 区元素的氢化物 /348	
11.8.2 p 区元素的氧化物及其 水合物 /348	

11.8.3 p 区元素化合物的 氧化还原性 /349	12.5.4 锌、镉、汞的重要化合物 /389
11.8.4 p 区元素含氧酸盐的 热稳定性 /349	思考题 /397
思考题 /351	习 题 /398
习 题 /351	
第 12 章 过渡元素 /354	第 13 章 定量分析中的分离方法 /402
12.1 概 述 /354	13.1 溶剂萃取分离法 /402
12.1.1 原子半径 /354	13.1.1 分配系数、分配比和 萃取效率、分离因数 /402
12.1.2 物理性质 /355	13.1.2 萃取体系的分离和 萃取条件的选择 /404
12.1.3 氧化态 /355	13.1.3 有机物的萃取分离 /406
12.1.4 单质的化学活泼性 /356	13.2 色谱分离法 /406
12.1.5 配位性和磁性 /357	13.2.1 纸上萃取色谱分离法 /406
12.1.6 水合离子的颜色 /357	13.2.2 薄层萃取色谱分离法 /407
12.2 钛族、钒族元素 /358	13.3 离子交换分离法 /408
12.2.1 概 述 /358	13.3.1 离子交换树脂法 /408
12.2.2 钛的重要化合物 /359	13.3.2 离子交换色谱法 /409
12.2.3 钒的重要化合物 /362	13.4 沉淀分离法 /410
12.3 铬族和锰族元素 /364	13.5 其他方法 /412
12.3.1 概 述 /364	
12.3.2 铬的重要化合物 /365	附 录 /413
12.3.3 锰的重要化合物 /369	附录 1 弱酸和弱碱的离解常数 /413
12.4 铁系元素 /372	附录 2 难溶化合物的溶度积常数 /415
12.4.1 概 述 /372	附录 3 标准电极电势 /416
12.4.2 铁、钴、镍的重要化合物 /373	附录 4 条件电极电势 /418
12.5 铜族和锌族元素 /380	附录 5 配离子的稳定常数 /419
12.5.1 概 述 /380	附录 6 部分化合物的相对分子 质量 /420
12.5.2 铜的重要化合物 /383	附录 7 元素周期表 /422
12.5.3 银的重要化合物 /388	参 考 文 献 /423

• 扩 展 阅 读 •

环境友好的固体酸及其应用 /90
沉淀反应在处理工业废水中
重金属离子的应用 /119
化学电源实例 /166
原子轨道径向波函数 /194
价层电子对互斥理论 /225

配位化合物的应用 /276
我国元素的自然资源 /303
锂电池简介 /303
几种新型无机材料简介 /349
过渡元素和新型材料 /394

绪 论

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。化学涉及自然界中的物质——地球上的矿物，空气中的气体，海洋里的水和盐，动物体内的化学物质以及人类创造的新物质，还涉及自然界的变化——因闪电而着火的树木，与生命有关的化学变化以及由化学家发明和创造的新变化。

化学是 21 世纪的中心科学，起着移上游学科之花，接下游学科之木的作用。社会发展的各个方面以及个人的衣、食、住、行都与化学密切相关（图 1-1）。

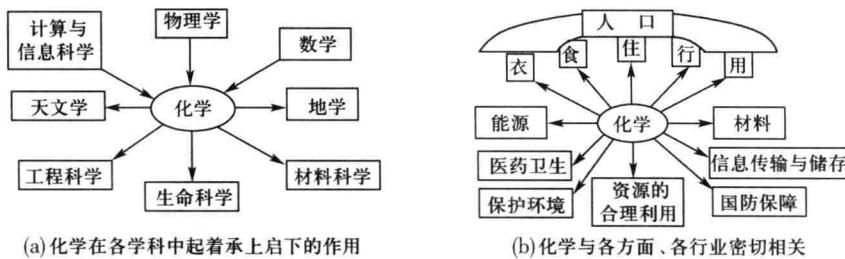


图 1-1 化学是 21 世纪的中心科学

化学的研究范围极其广泛，无机化学、分析化学、有机化学和物理化学是四大基础化学，它们与其他学科交叉形成多种边缘学科：生物化学、生物无机化学、环境化学、农业化学、医学化学、材料化学、地球化学、放射化学、计算化学、高分子化学以及星际化学等。

无机化学是研究无机物的组成、结构、性质以及无机物反应与过程的科学。现代无机化学的形成以 1870 年前后门捷列夫 (D. I. Mendeleev) 和迈耶 (J. L. Meyer) 发现元素周期律和公布元素周期表为标志。无机化学对所有元素及其化合物及化学反应进行了实验研究和理论解释。制备和组装新物质、组装和加工新材料是无机化学研究的永恒目标，如高温超导材料 $Y\text{-Ba}\text{-Cu}\text{-O}$ (90 K) 和 $Tl\text{-Ba}\text{-Ca}\text{-Cu}\text{-O}$ (125 K) 的合成；尤其是 C_{60} 的碱金属化合物超导性的发现，为超导材料的发展开辟了一个新的空间。此外，还有 Fe-Nd-B 永磁材料的应用，无机非金属材料（如高温结构陶瓷 Si_3N_4 ）的应用，砷化镓半导体材料的发展应用，气敏陶瓷材料的发展应用等。这些代表当今科技最前沿的发明创造都是以元素的性质和反应为基础的。无机材料的发展为无机化学理论的发展奠定了坚实的基础，例如，作为无机化学的最重要部分之一的配位化学，其研究对象已经不再局限于以共价键相结合的分子，超分子化学的发展为配位化学提供了广阔的空间。

无机化学是四大基础化学的基础，在化学的学习中，人们最先接触的是无机化学，主要研究酸碱反应、沉淀反应、配位反应、氧化还原反应的基本理论和实践，以及元素和物质结构的基础知识。

现代分析化学以化学平衡理论和近代物理理论为基础，研究获得物质化学组成、结构信息的方法及相关理论。分析化学分支形成最早，贝采里乌斯分析天平的使用和定量分析方法的建立标志着现代分析化学的形成。19世纪初相对原子质量的准确测定，促进了分析化学的发展，这对相对原子质量数据的积累和元素周期律的发现都起了很重要的作用。1841年J. J. Berzelius的《化学教程》、1846年C. R. Fresenius的《定量分析教程》和1855年E. Mohr的《化学分析滴定法教程》等著作相继出版，其中介绍的仪器设备、分离和测定方法，已初具今日化学分析的端倪。随着电子技术的发展，借助对物质的光学性质和电学性质的深入了解，现代分析化学已经建立了X射线衍射法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法等近代仪器分析方法，分析化学也从传统课题“有什么”和“有多少”发展到今天对物质的成分、价态、状态和结构的全方位分析。分析方法的灵敏度也不断提高，从常量分析($>1\%$)到微量分析($0.01\% \sim 1\%$)，现已发展到痕量分析($<0.01\%$)，如对运动员的兴奋剂检测，尿样中某些药物浓度即使低达 $10^{-13}\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，也可以被检测出来。现代分析化学不但包括了传统的分析方法，也包括现代仪器分析方法(图1-2)。分析化学现在仍在不断发展：从静态分析到动态分析，从离线分析到在线分析，并向实时分析、活体内原位分析发展；灵敏度也向分子、原子级水平提高；分析仪器高度自动化、数字化、信息化和智能化。

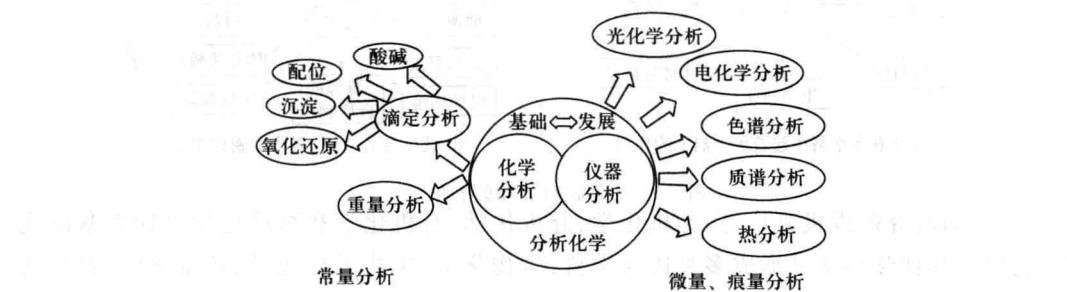


图 1-2 现代分析化学的分类

有机化学的结构理论和有机化合物的分类形成于19世纪下半叶。如1861年凯库勒(F. A. Kekule)提出碳的四价概念及1874年范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Lebel)的四面体学说，至今仍是有机化学最基本的概念之一，世界有机化学权威杂志就是由“Tetrahedron”(四面体)命名的。有机化学是最大的化学分支学科，它以碳氢化合物及其衍生物为研究对象，可以说有机化学就是“碳的化学”。医药、农药、染料、化妆品等无不与有机化学有关。在有机化学中有些小分子，如乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丁二烯(C_4H_6)，在一定温度、压力和催化剂的条件下可以聚合成为相对分子质量为几万、几十万的高分子材料，这就是塑料、人造纤维、人造橡胶等，它们已经走进千家万户、各行各业。目前高分子材料的年产量已超过1亿吨，预计不久的将来其总产量将远远超过各种金属总产量之和。若按使用材料的主要种类来划分时代，人类在经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代后，

目前正在迈向高分子时代。现在已把高分子列为另一个化学分支学科——高分子化学。有机化学中另外一些小分子,如氨基酸、单糖则是构成生物体的蛋白质、DNA、纤维素的基础,它们是另一个化学分支学科——生物化学的研究对象。

物理化学是从化学变化与物理变化的联系入手,研究化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应的速率和机理(化学动力学)以及物质的微观结构和宏观性质间的关系(结构化学)等问题,它是化学学科的理论核心。1887年奥斯特瓦尔德(W. Oswald)和范特霍夫合作创办了《物理化学杂志》,标志着这个分支学科的形成。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼,空间分辨率现已达 10^{-10} m,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级($1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$),这和原子世界里电子运动速度差不多。借助于仪器的延伸肉眼观察原子已经逐步成为现实,微观世界的原子和分子不再那么神秘莫测。

无机与分析化学是由化学学科的四大基础化学中的无机化学和分析化学中的化学分析部分合并而成的一门新课程。进入21世纪后,高等学校教学体制改革不断深化,教学思想、教学观念也不断转变。这些教学改革对基础化学教学的最直接影响就是教学学时数不断减少,使得教学内容与教学学时之间的矛盾十分突出。要化解这一矛盾,显然不能简单删减教学内容,因为无机化学和分析化学这两门课程经历数百年的发展,具备了完整的知识结构体系和严密的教学逻辑,教学内容的简单删减会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,也会破坏学生知识结构的完整性。目前,解决这一矛盾的有效方法是对教学内容进行重新整合。考虑到在无机化学和分析化学这两门课程中,无机化学的四大平衡——酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀-溶解平衡正是化学分析的酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀-溶解滴定和重量分析的基础,因此,将无机化学和分析化学中的化学分析部分合并,不但不会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,而且避免了教学内容的重复,压缩了学时。教学内容由浅入深,从定性到定量,教学过程循序渐进,知识结构更具系统性。

无机与分析化学的知识结构体系可用两条主线和一些必备的基本概念概括:

第一条主线是与化学平衡有关的基础知识,主要内容是用化学平衡的基本概念讨论不同类型的化学反应,得到无机化学的四大平衡:酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。然后讨论无机化学的四大平衡在分析化学中的应用,这就是以四大平衡为基础的四大滴定分析法:酸碱滴定法、沉淀-溶解滴定法、氧化还原滴定法和配位滴定法。

第二条主线是以物质结构初步知识和元素周期系为基础,讨论元素和化合物的结构与性质的关系、性质与用途的联系。主要内容有原子结构、化学键和分子结构、晶体结构、元素和化合物。

两条主线在内容上并不是完全独立的,它们之间有一定程度的相互渗透,如讨论酸碱理论、氧化还原的基本概念、配位化合物的基本知识等内容是在物质结构知识的基础上进行的,而讨论化合物的性质、制备往往离不开化学平衡的基础知识。

一些必备的基本概念指的是无机化学和分析化学中的最基本的常识和概念,它们中的许多已经在中学化学中有所涉及。无机化学的基本概念主要有酸碱理论、溶液的pH、

溶解度、氧化和还原、元素周期律、离子键和共价键等;分析化学的基本概念主要有定量分析的一般程序、分析结果的表示方法、定量分析的误差、有效数字及其运算规则、可疑数据的取舍、分析结果的计算及其评价、标准溶液及其配制方法、酸碱指示剂的作用原理及选择原则、金属指示剂的作用原理及选择、氧化还原滴定的指示剂等。

无机与分析化学是一门基础性很强的课程,在学习过程中,要特别注意以下几点:(1)理论联系实际。无机与分析化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及它们的制备和应用的一门科学。因此,在学习时,要将所学的理论知识与生产实践、日常生活紧密结合起来,通过具体实例,加深对理论的理解。(2)重视实验。无机与分析化学是一门以实验为基础的科学,因此,在学习时,要重视实验,通过实验,掌握实验技能,培养实验能力,提高解决问题的能力。(3)加强理论与实践的结合。无机与分析化学是一门理论与实践密切结合的学科,因此,在学习时,要将理论与实践结合起来,通过实践,巩固理论,通过理论,指导实践。

无机与分析化学是一门基础性很强的课程,在学习过程中,要特别注意以下几点:(1)理论联系实际。无机与分析化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及它们的制备和应用的一门科学。因此,在学习时,要将所学的理论知识与生产实践、日常生活紧密结合起来,通过具体实例,加深对理论的理解。(2)重视实验。无机与分析化学是一门以实验为基础的科学,因此,在学习时,要重视实验,通过实验,掌握实验技能,培养实验能力,提高解决问题的能力。(3)加强理论与实践的结合。无机与分析化学是一门理论与实践密切结合的学科,因此,在学习时,要将理论与实践结合起来,通过实践,巩固理论,通过理论,指导实践。

无机与分析化学是一门基础性很强的课程,在学习过程中,要特别注意以下几点:

(1)理论联系实际。无机与分析化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及它们的制备和应用的一门科学。

(2)重视实验。无机与分析化学是一门以实验为基础的科学,因此,在学习时,要重视实验,

通过实验,掌握实验技能,培养实验能力,提高解决问题的能力。

(3)加强理论与实践的结合。无机与分析化学是一门理论与实践密切结合的学科,因此,在学习时,

要将理论与实践结合起来,通过实践,巩固理论,通过理论,指导实践。

无机与分析化学是一门基础性很强的课程,在学习过程中,要特别注意以下几点:

(1)理论联系实际。无机与分析化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及它们的制备和应用的一门科学。

(2)重视实验。无机与分析化学是一门以实验为基础的科学,因此,在学习时,要重视实验,

通过实验,掌握实验技能,培养实验能力,提高解决问题的能力。

(3)加强理论与实践的结合。无机与分析化学是一门理论与实践密切结合的学科,因此,在学习时,

要将理论与实践结合起来,通过实践,巩固理论,通过理论,指导实践。

无机与分析化学是一门基础性很强的课程,在学习过程中,要特别注意以下几点:

(1)理论联系实际。无机与分析化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及它们的制备和应用的一门科学。

(2)重视实验。无机与分析化学是一门以实验为基础的科学,因此,在学习时,要重视实验,

通过实验,掌握实验技能,培养实验能力,提高解决问题的能力。

第2章

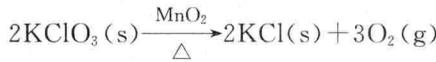
化学平衡的基本概念

化学平衡是本课程基本理论的重要部分,它是后面有关章节所要讨论的各种平衡的理论基础。研究化学平衡,在理论和实践上都有着重要意义。

本章主要讨论化学平衡的基本概念、标准平衡常数及其意义以及影响化学平衡移动的主要因素。

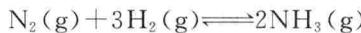
2.1 可逆反应和化学平衡

仅有少数化学反应的反应物能全部转化成生成物,即反应能进行到底。例如



在密闭容器中,这类反应的反应物能全部转化为产物。而 KCl 与 O₂ 不能直接反应生成 KClO₃。像这种只能向一个方向进行的反应叫不可逆反应。

大多数化学反应都是可逆的。例如,在密闭的容器中合成 NH₃,只要外界条件一定,无论经过多长时间,N₂ 和 H₂ 不可能完全转化为 NH₃。这是因为在 N₂ 和 H₂ 生成 NH₃ 的同时,部分 NH₃ 在同样的条件下又可以分解为 N₂ 和 H₂。习惯上,把从左向右进行的反应叫正反应,把从右向左进行的反应叫逆反应。这种在同一条件下,既可以正向进行又可以逆向进行的反应称为可逆反应。可以表示为



在合成 NH₃ 的反应中,在一定温度下,定量的反应物在密闭的容器中进行可逆反应,随着反应物的不断消耗,正反应速率逐渐降低,生成物浓度逐渐增加,逆反应速率逐渐增大,当反应进行到某一时刻,正、逆反应速率相等时,反应物和生成物的浓度不再随时间而发生变化,这种状态称为化学平衡。从宏观上看,反应似乎“终止”;从微观上看,正、逆反应仍在进行。反应达到的平衡是动态平衡。

达到平衡的化学反应有如下特点:

(1) 达到平衡的化学反应前提是反应在一个密闭体系内进行。如果在水溶液中反应,且没有气体放出,可近似视为密闭体系。

(2) 达到平衡时,正反应和逆反应速率相等,即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$, 达到动态平衡。

(3) 达到平衡时,各物质的浓度不再随时间而变化。