

揭阳职业技术学院

生物工程系

授 课 教 案

2025 -- 2026 学年度第一学期

课程名称 无机及分析化学

班 级 食检 251、食检 (3+) 251

教 研 室 食品教研室

授课教师 黄莹星

绪论和物质结构

章（节）	绪 论	内 容	绪论和物质结构
教学方法	讲授、演示	课时	4
教学三维目标及要求	<p>掌握熟悉微观范畴内原子的机构和分布规律，引导学生对《分析化学》这门课程的兴趣和如何学习这门课。</p> <p>1. 知识目标： 了解原子核外电子运动的波粒二象性、波函数、概率密度等概念；原子结构与元素周期系的关系；杂化轨道理论及其与分子的空间几何构型的关系；分子间作用力和氢键的概念；了解无机及分析化学这门科目主要内容和方法。</p> <p>2. 能力目标： 能自主学习宏观物理知识。</p> <p>3. 素养目标： 培养从事食品专业的责任感。</p>		
课程思政	<p>课程思政新定位：强调课程的思想性、理论性和亲和力、针对性，将思政教育贯穿于专业课程教育的全过程中，形成全员全程全方位的思想政治教育育人体系，帮助学生建立职业理念、树立正确的三观。</p>		
教学内容	<p>1. 无机及分析化学的内容</p> <p>2. 掌握熟悉微观范畴内原子的机构和分布规律</p> <p>3. 课程介绍：培养目标，授课计划. 教学方法，课程性质，考核办法和学习要求</p>		
重点难点	重点	<p>1. 周期表中元素的价电子层结构 杂化轨道理论</p> <p>2. 分析化学的学习方向</p>	
	难点	<p>1. 对原子轨道概念的理解和两种角度分布图的异同</p> <p>2. 杂化轨道理论与分子的空间构型</p>	

本章参考书
与资料

韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.

教学内容

物质结构部分：

1. 原子结构和核外电子的排布
2. 核外电子排布规律
3. 元素周期表

重点认识周期表的规律

4. 化学键和分子结构

掌握几种作用力之间的区别

具体内容如下：

- 1.1 核外电子运动的特殊性
- 1.2 核外电子运动的近代描述
- 1.3 原子核外电子结构
- 1.4 元素重要性质的周期性变化
- 1.5 离子键
- 1.6 共价键
- 1.7 分子间力和氢键
- 1.8 晶体知识简介

绪论部分

2.1 无机及其分析化学的任务和作用

2.2 分析化学的分类

2.3 课程的基本内容

2.4 学习方法和方向

作业与思考题

1. 说明物质性质与分子结构的关系

2. 写出一些常见元素的电子排布

化学反应速率和化学平衡

章(节)	第二章	内 容	化学反应速率和化学平衡
教学方法	讲授、小组 讨论	课时	8
教学三维目标与 要求	<p>掌握对化学反应速率和化学平衡的意义和应用</p> <p>1. 知识目标： 了解化学热力学的基本概念；学会用吉布斯自由能判断化学反应的方向；掌握化学平衡的概念及有关计算；掌握外因对化学平衡的影响。</p> <p>2. 能力目标： 能够通过实验操作和数据处理的整个过程获得熟练的动手能力。</p> <p>3. 素养目标： 能了解食品专业发展前景，掌握常见的化学反应分类。</p>		
课程思政	<p>社会热点研讨：章节总结时，有针对性地选择专业相关的社会热点问题，进行分组专题研讨，如：重金属污染的危害以及检测食品中重金属的方法有哪些，以学生为主体，培养其社会责任感和环保意识。</p>		
教学内容	<p>1. 理解化学反应平衡和速率的正确含义</p> <p>2. 掌握化学反应速率的方程</p> <p>3. 影响化学反应速率的因素以及催化剂的使用</p>		
重点难点	重点	<p>1. 恒压反应热的计算</p> <p>2. 吉布斯-亥姆霍兹方程及其应用</p> <p>3. 化学平衡常数及其应用</p> <p>4. 影响化学平衡的因素</p>	
	难点	<p>1. 熵的含义</p> <p>2. 范特霍夫方程及其变换形式的应用和意义</p>	

本章参考书
与资料

韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社

教学内容

1 化学反应速率部分：

1.1 化学反应速率概念和表示方法

1.2 活化能、活化分子的概念和认识

1.3 影响化学反应速率的因素（重点）

浓度、温度、催化剂

了解化学反应速率方程式，掌握质量作用定律及其适用范围，了解阿累尼乌斯经验式及其应用

了解用碰撞理论、活化能和活化分子的概念来解释各种外界因素对反应速率的影响

掌握化学平衡状态的特点，能从平衡常数表达式来理解化学平衡移动原理

2 化学平衡部分

2.1 可逆反应

2.2 平衡常数

2.3 化学平衡移动——Le Chatelier 原理

2.4 关于公式的计算和应用

2.5 化学反应速率和平衡的应用

2.6 对化学反应速率影响的外部条件总结归纳：

①浓度：其他条件不变时，增加反应物浓度可以增大化学反应速率，浓度越大化学反应速率越大；减小反应物的浓度可以减小化学反应速率，浓度越小化学反应速率越小。原因是物质的浓度的变化使单位体积里活化的分子数发生变化，分子有效碰撞的几率发生了变化。

②压强：对于有气体参加的化学反应，当其他条件一定时，增大压强，增大化学反应速率，压强越大化学反应速率越大；减小压强，减小化学反应速率，压强越小化学反应速率越小。原因是气态物质浓度的变化通常随压强的变化而变化。

③温度：升高温度，可以加快化学反应速率，温度越高化学反应速率越大；降低温度可以降低化学反应速率，温度越低化学反应速率越小。原因是升高温度使一些普通分子吸收能量变为活化分子；降低温度使一些活化分子释放能量变为普通分子。

④催化剂：对于某些化学反应，使用催化剂可以加快化学反应速率。原因是催化剂降低了反应需要的能量，使一些普通分子成为活化分子。

⑤各条件对化学反应速率的影响大小是：催化剂>温度>浓度=压强。各种影响都有其局限性，要针对具体反应具体分析。

⑥对化学反应速率的影响除以上四点外，还有光、超声波、激光、放射线、电磁波、反应物颗粒大小、扩散速率、溶剂等等会对化学反应速率产生影响。

作业与思考题

影响化学平衡的因素

定量分析基础

章（节）	第四章	内 容	定量分析基础
教学方法	讲授、情景 模拟	课时	4
教学三维目标及 要求	<p>通过章节的学习，熟悉掌握化学定量分析时候对数据的处理和 分析实验数据的能力提升。</p> <p>1.知识目标 了解重要元素及其化合物的性质及其变化规律； 了解重要元素及其化合物的性质与用途的关系。</p> <p>2. 能力目标： 能够通过实验操作和数据处理的全过程获得熟练的动手能力。</p> <p>3. 素养目标： 掌握常见的化学反应分类。</p>		
课程思政	<p>价值塑造与知识传授：无机及分析化学课程确立了价值塑造、 知识传授和能力培养三位一体的课程目标，深入梳理课程内容，结 合课程特点、思维方法和价值理念，深入挖掘课程思政元素，主要 从科学世界观、辩证唯物主义思想树立；科研思维、创新能力培养； 职业素养和科学精神教育；社会主义核心价值观和爱国主义教育几个 方面下功夫践行“课程思政”理念。</p>		
教学内容	<p>1. 分析化学的概论 2. 样品的采用方法以及预处理 3. 各种滴定方法概述 4. 偏差与误差 5. 关于有效数字，回收率，准确度等数据的处理问题</p>		
重点难点	重点	<p>1. 误差的来源和减免措施 2. 准确度、精密度及其关系 3. 滴定分析的定量依据及计算通式</p>	

	难点	CV 值和置信区间的计算
本章参考书 与资料	韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.	
<p>教学内容</p> <p>分析化学的概述：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 了解分析化学的分类内容 2. 分析化学的三种分析方法 3. 常量分析、微量分析、痕量分析的区别（重点） <p>分析样品采集部分</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 采样的注意事项 2. 采样方法 <p>会用不同场合来分析采样采取的方法以及防止污染并采到有代表性样品</p> <p>分析化学的一般步骤</p> <p>采样</p> <p>预处理（重点）</p> <p>测定方法的选择</p> <p>预防处理（后面章节）</p> <p>无机前处理部分（后面章节）</p> <p>掌握各种消解方法</p> <p>有机前处理部分（了解）</p> <p>重点：采样的代表性，前处理方法的选择性</p> <p>偏差和误差的计算</p>		

绝对误差

相对误差

绝对偏差

相对偏差

标准偏差

相对标准偏差

误差和偏差产生的内容和消除方法

懂用具体方法去消除系统误差和随机误差

理解平均值的置信区间的概念、可疑值的取舍方法

有效数字的修约（重点）

掌握有效数字的运算规则和意义

掌握定量分析中准确度与误差、精密度与偏差的关系。

掌握各种误差与偏差的计算方法。

掌握系统误差、随机误差的概念、特点、来源和消除方法。

了解随机误差的分布规律、分析结果可靠性检验的意义和方法。

理解平均值的置信区间的概念、可疑值的取舍方法。

掌握有效数字的概念和运算规则

课堂实验模拟练习

以一个实验的处理过程，某个同学做出结果可疑性，那么需要怎么去处理数据的合理与否，引申出准确度，有效数字，变异系数等参数的设计。

作业与思考题	课堂小测试
--------	-------

酸碱平衡和酸碱滴定法

章(节)	第五章	内 容	酸碱平衡
教学方法	讲授、演示	课时	8
教学三维目标及要求	<p>通过章节的学习，熟悉掌握酸碱滴定的基础理论和应用。</p> <p>1. 知识目标</p> <p>了解定量分析的方法分类和一般程序；掌握定量分析误差的来源、分类和减免措施；掌握有效数字的含义，正确取舍原则和运算规则；了解滴定分析方法的有关内容。</p> <p>2. 能力目标：</p> <p>能够通过实验操作和数据处理的全过程获得熟练的动手能力，掌握定量分析测定注意事项，提高本人测定的准确度。</p> <p>3. 素养目标：</p> <p>能了解定量分析对于食品检测的意义，提高本人专业素养及食品安全检测责任意识。</p>		
课程思政	<p>社会责任与职业道德教育：结合课程内容，讨论化学工业对环境的影响，引导学生思考如何在化学实验中做到环保、节约资源。通过分析化学在实际生活中的应用案例，如食品安全检测、环境监测等，强调化学工作者的社会责任和职业道德。</p>		
教学内容	<ol style="list-style-type: none"> 1. 酸碱质子理论 2. 影响上诉案件平衡的因素 3. 酸碱水溶液 pH 计算 4. 指示剂 5. 酸碱滴定法 		

重点难点	重点	1. 质子理论的掌握 2. 弱酸弱碱的分析 3. 滴定分析基础的应用
	难点	指示剂的选择和酸碱滴定的运用
本章参考书 与资料	韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.	
教学内容		
<p>一、电离度和电离常数</p> <p>1、电离度</p> $\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有电解质的分子总数}} \times 100\%$ <p>注：电离度的大小，主要取决于电解质的本性，同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。</p> <p>2、电离常数和稀释定律</p> <p>定义：在一定温度下，弱电解质在水溶液中达到电离平衡时，电离所生成的各种离子浓度的乘积与溶液中未电离的分子的浓度之比是一个常数，称为电离平衡常数，简称电离常数(K_i)</p> <p>(1)HAc 的电离平衡</p> $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ $K_a = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$ <p>注：K_a与其它化学平衡常数一样，其数值大小与酸的浓度无关，仅取决于酸的本性和体系的温度。</p> <p>(2)NH₃·H₂O 的电离平衡</p> <p>NH₃·H₂O 是弱碱，电离方程式为：NH₃·H₂O \rightleftharpoons NH₄⁺ + OH⁻</p>		

$$K_b = \frac{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

(3) 稀释定律

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_i}{c}}$$

在一定温度下，弱电解质的电离度 α 与电离常数的平方根成正比，与溶液浓度的平方根成反比，即浓度越稀，电离度越大。这个关系称为稀释定律。

例 3-1 已知在 298.15K 时， $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离度为 1.33%，求 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数。

二、水的电离和溶液的 pH 值



在一定温度下，当达到电离平衡时，水中 H^+ 的浓度与 OH^- 的浓度的乘积是一个常

数，即 $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$ K_w 为水的离子积常数，简称水的离子积。

注：常温时，无论是中性、酸性还是碱性的水溶液里， H^+ 浓度和 OH^- 浓度的乘积都等于 1.0×10^{-14} 。

$$c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-} \text{ 或 } c_{\text{H}^+} > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{溶液呈酸性}$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{溶液呈中性}$$

$$c_{\text{H}^+} < c_{\text{OH}^-} \text{ 或 } c_{\text{H}^+} < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{溶液呈碱性}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

酸碱质子理论

一、酸碱的定义和共轭酸碱对

酸：凡能给出质子(H^+)的物质(分子或离子)。

碱：凡能接受质子(H^+)的物质(分子或离子)。



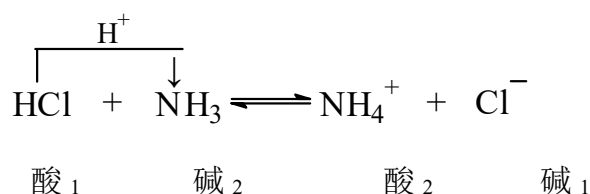
这种对应关系称为共轭酸碱对，右边的碱是左边的酸的共轭碱，左边的酸又是右边碱的共轭酸。

注：（1）酸和碱可以是分子，也可以是阳离子或阴离子；

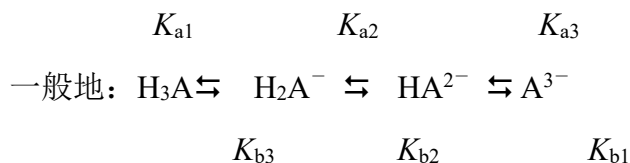
（2）有的物质在某个共轭酸碱对中是碱，而在另一共轭酸碱对中却是酸，如 HCO_3^- 等；

（3）质子理论中没有盐的概念，酸碱电离理论中的盐，在质子理论中都变成了离子酸和离子碱，如 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 是酸， Cl^- 是碱。

二、酸碱反应的实质



三、共轭酸碱对中 K_a 与 K_b 的关系



$$\text{有：} K_{a1} \times K_{b3} = K_{a2} \times K_{b2} = K_{a3} \times K_{b1} = K_w$$

可见，知道 K_a 就可以计算出其共轭碱的 K_b ；知道 K_b 就可以算出其共轭酸的 K_a 。

例 3-2 已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$ ，求 NH_4^+ 的 K_a 。

四、多元酸(碱)

对多元酸，如果 $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，溶液中的 H^+ 主要来自第一级电离，近似计算 c_{H^+} 时，可把它当一元弱酸来处理。对二元酸，其酸根阴离子的浓度在数值上近似地等于 K_{a2} 。

多元碱亦可类似处理。

例 3-4 在室温和 101.3kPa 下， H_2S 饱和溶液的浓度约为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{H}_2\text{S})$ ，试计算 H_2S 饱和溶液中 H^+ 、 HS^- 和 S^{2-} 的浓度。

例 3-5 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH 值。

五、两性物质

在溶液中既能失质子，又能得质子的物质如 NaHCO_3 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 等(以往称酸式盐)和 NH_4Ac (弱酸弱碱盐)都是两性物质。

一般使用最简式。

如 NaHA、NaH₂A，其最简式为： $c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2}}$

如 Na₂HA，其最简式为： $c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{a}2} \cdot K_{\text{a}3}}$

如 NH₄Ac，其最简式为： $c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{a}} \cdot K_{\text{a}}'} = \sqrt{K_{\text{a}(\text{HAc})} \cdot \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}}}$

同离子效应与缓冲溶液

一、影响电离平衡的因素—同离子效应

1、同离子效应

这种在弱电解质溶液中加入一种与该弱电解质具有相同离子的易溶强电解质后，使弱电解质的电离度降低的现象称为同离子效应。

例 3—6 求 0.10mol·L⁻¹HAc 溶液的电离度？如果在此溶液中加入 NaAc 晶体，使 NaAc 的浓度达到 0.10mol·L⁻¹，溶液中 HAc 的电离度又是多少？

例 3—7 在 0.10mol·L⁻¹HCl 溶液中通入 H₂S 至饱和，求溶液中 S²⁻的浓度。

2、盐效应

这种在弱电解质溶液中加入不含相同离子的易溶强电解质，可稍增大弱电解质电离度的现象，称为盐效应。

二、缓冲溶液

能够抵抗外加少量酸、碱或适量稀释，而本身的 pH 值不发生明显改变，这种溶液叫缓冲溶液。缓冲溶液所具有的这种性质，叫缓冲性。

1、缓冲溶液的缓冲原理

是因为在这种溶液中既含有足够量的能够对抗外加酸的成分即抗酸成分，又含有足够量的对抗外加碱的成分即抗碱成分。通常把抗酸成分和抗碱成分称为缓冲对。缓冲溶液主要有以下三种类型。

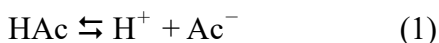
(1)弱酸及其共轭碱。例如，HAc—NaAc 缓冲溶液，H₂CO₃—NaHCO₃ 缓冲溶液。

(2)弱碱及其共轭酸。例如，NH₃·H₂O—NH₄Cl 缓冲溶液。

(3)多元酸的两性物质组成的共轭酸碱对。例如，NaH₂PO₄—Na₂HPO₄ 缓冲溶液。

注：缓冲对之间只能相差一个 H⁺。

以 HAc—NaAc 缓冲溶液为例来说明其缓冲原理。





如果向该缓冲溶液中加入少量的酸时：

如果向该缓冲溶液中加入少量的碱时：

当稍加稀释时：

2、缓冲 pH 值

缓冲溶液本身具有的 pH 值称为缓冲 pH 值。

以 HAc—NaAc 缓冲溶液为例

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_b} \quad (\text{式中 } c_a \text{ 为弱酸的浓度, } c_b \text{ 为共轭碱的浓度, } c_a/c_b \text{ 称为缓冲比。})$$

对弱碱及其共轭酸所组成的缓冲溶液同样可以导出：
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_b}$$

例 3—8 若在 90mL 的 HAc—NaAc 缓冲溶液中(HAc 和 NaAc 的浓度皆为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 加入 10mL $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 后,求溶液的 pH 值,并比较加 HCl 前后溶液 pH 值的变化。

3、缓冲容量和缓冲范围

缓冲容量是指使 1 升缓冲溶液的 pH 值改变 1 个单位时所需外加的酸或碱的物质的量。

注：缓冲容量的大小与缓冲溶液的总浓度及其缓冲比有关

当缓冲溶液的总浓度一定时，缓冲比(c_a/c_b 或 c_b/c_a)愈接近 1，则缓冲容量愈大；等于 1 时，缓冲容量最大，缓冲能力最强。

缓冲范围： $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

4、缓冲溶液的选择和配制

缓冲溶液的选择和配制可按下列步骤进行：

首先选择合适的缓冲对；

其次,选择合适的浓度；

第三是配制，(1)把两个缓冲组分都配成相同浓度的溶液，然后按一定的体积比混合；(2)在一定量的弱酸(或弱碱)中加入一定量的强碱(或强酸),通过中和反应生成的其共轭碱(或共轭酸)和剩余的弱酸(或弱碱)组成缓冲溶液；(3)在一定量的弱酸(或弱碱)溶液中加入对应的固体共轭碱(或共轭酸)。

例 3—9 如何配制 $\text{pH}=5.00$ 的缓冲溶液 1000mL。

例 3—10 要配制 $\text{pH}=5.00$ 的缓冲溶液，需要在 $100\text{mL}0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中，

加入 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 多少 mL?

例 3-11 欲配制 $\text{pH}=9.00$ 的缓冲溶液,应在 $500\text{mL}0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入固体 NH_4Cl 多少克? 假设加入固体后溶液总体积不变。

5、生物体内的缓冲体系

酸碱指示剂

1. 酸碱指示剂的变色原理
2. 酸碱指示剂的变色范围
3. 混合指示剂

根据书本提供的内容,需掌握在一定的 PH 范围内,选择合适的指示剂

酸碱滴定法

1. 对标准溶液配置的要求
2. 酸碱滴定法中突跃范围的掌握
3. 实验中酸碱滴定法的注意事项

作业与思考题

课堂小测试

配位化合物和配位滴定法

章（节）	第六章	内 容	配位滴定法
教学方法	讲授、情景 模拟	课时	8
教学三维目标及要求	<p>通过章节的学习,熟悉掌握配位滴定法的运用和 EDTA 的特性。</p> <p>1. 知识目标</p> <p>掌握一些基本概念,同离子效应、盐效应、缓冲溶液、溶度积常数等;掌握一元弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算、溶度积常数和溶解度之间的换算;掌握缓冲溶液的组成、缓冲原理,用溶度积原理判断沉淀溶解平衡移动的方向。</p> <p>2. 能力目标:</p> <p>能够掌握常见的酸碱滴定方法,并提高数据处理及计算能力。</p> <p>3. 素养目标:</p> <p>能够了解酸碱滴定法在食品检测专业范围的广泛应用,提高本人专业知识水平。</p>		
课程思政	<p>团队协作与职业精神: 培养学生准确、严谨的职业精神,以及创新能力和刻苦钻研精神。通过实验小组的合作,培养学生的团队协作精神;通过化学史和科学家事迹的介绍,激发学生的爱国情怀和科学精神。</p>		
教学内容	<p>1.掌握配合物及其组成。</p> <p>2.掌握配合物命名</p> <p>3.掌握 EDTA 的滴定分析</p>		
重点难点	重点	<p>1. 配合物的组成和命名</p> <p>2. 配位溶解平衡的影响因素</p> <p>3. 金属指示剂的变色原理</p>	

	难点	影响配位溶解平衡的因素
本章参考书 与资料	韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.	
教学内容		
<p>一、配合物及其组成</p> <p>1.中心离子 中心离子绝大多数为金属离子特别是过渡金属离子。</p> <p>2.配体和配位原子 配合物中同中心离子直接结合的阴离子或中性分子叫配体，配体中具有孤电子对并与中心离子形成配位键的原子称为配位原子（单基（齿）配体，多基（齿）配体）</p> <p>3. 配位数 配合物中直接同中心离子形成配位键的配位原子的总数目称为该中心离子的配位数 配位数=配位体数×齿数</p> <p>4.配离子的电荷数 配离子的电荷等于中心离子和配体电荷的代数和。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ <p>↑ ↑ ↑ ↑ 中心 配 配 配 离子 体 位 位 子 体 数 数</p> <p>内界 外界</p> <p>配合物</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ <p>↑ ↑ ↑ ↑ 中心 配 配 配 离子 体 位 位 子 体 数 数</p> <p>外界 内界</p> <p>配合物</p> </div> </div>		
<p>二、配合物的命名 配离子按下列顺序依次命名：阴离子配体→中性分子配体→“合”→中心离子(用罗马数字标明氧化数)。氧化数无变化的中心离子可不注明氧化数。若有几种阴离子配体，命名顺序是：简单离子→复杂离子→有机酸根离子；若有几种中性分子配体，</p>		

命名顺序是：NH₃→H₂O→有机分子。各配体的个数用数字一、二、三……写在该种配体名称的前面。

对整个配合物的命名与一般无机化合物的命名相同，称为某化某、某酸某和某某酸等。由于配离子的组成较复杂，有其特定的命名原则，搞清楚配离子的名称后，再按一般无机酸、碱和盐的命名方法写出配合物的名称。

举例：K₄[Fe(CN)₆] 六氰合铁(II)酸钾

H[AuCl₄] 四氯合金(III)酸

[CoCl₂(NH₃)₃(H₂O)]Cl 氯化二氯三氨一水合钴(III)

[PtCl(NO₂)(NH₃)₄]CO₃ 碳酸一氯一硝基四氨合铂(IV)

[Ni(CO)₄] 四羰基合镍

配离子的配位离解平衡教学目的及要求：

一、配离子的稳定常数

配位



离解

$$K_f^\ominus = \frac{c_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} / c^\ominus}{(c_{\text{Cu}^{2+}} / c^\ominus) \cdot (c_{\text{NH}_3} / c^\ominus)^4} \quad \text{简写为: } K_f = \frac{c_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (c_{\text{NH}_3})^4}$$

在溶液中，配离子的生成一般是分步进行的，因此溶液中存在着一系列的配位平衡，每一步都有相应的稳定常数，称为逐级稳定常数。

例 在 1.0mL 0.04mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液中加入 1.0mL 2.00mol·L⁻¹ NH₃·H₂O，计算平衡时溶液中的 Ag⁺浓度。

二、配位平衡移动

1.配位平衡与沉淀溶解平衡

例 欲使 0.1 mol 的 AgCl 完全溶解，最少需要 1 升多少浓度的氨水？

例 有一含有 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 自由 NH_3 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 和 $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液，问溶液中有否 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？

2. 配位平衡与酸碱平衡

3. 配位平衡与氧化还原平衡

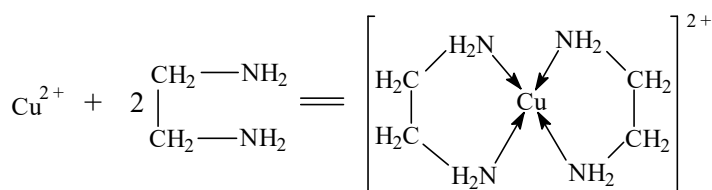
4. 配位平衡之间的转化

螯合物

一、螯合物的形成

螯合物是由中心离子与多基配体形成的环状结构配合物，也称为内配合物。

螯合物结构中的环称为螯环，能形成螯环的配体叫螯合剂



二、螯合物的稳定性

螯合剂必须具备以下两点：

(1) 螯合剂分子或离子中含有两个或两个以上配位原子，而且这些配位原子同时与一个中心离子配位。

(2) 螯合剂中每两个配位原子之间相隔二到三个其它原子，以便与中心离子形成稳定的五员环或六员环。多于或少于五员环或六员环都不稳定。

配位滴定法

一、配位滴定法概述

配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法。它是用配位剂作为标准溶液直接或间接滴定被测物质。在滴定过程中通常需要选用适当的指示剂来指示滴定终点。

现在所说的配位滴定一般就是指 EDTA 滴定。

二、EDTA 配位滴定法的基本原理

1. EDTA 的性质

EDTA 具有很强的配位能力，它与金属离子的配位反应有以下特点：

- ①普遍性
- ②组成一定
- ③稳定性高
- ④可溶性

⑤EDTA 与无色金属离子配位时，一般生成无色配合物，与有色金属离子则生成颜色更深的配合物。

2. 酸度对 EDTA 配位滴定的影响

这种由于 H^+ 的存在而使 EDTA 的配位能力降低的现象称为酸效应。

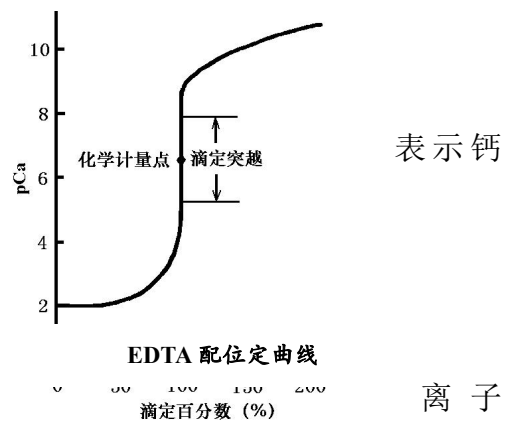
将各种金属离子的 lgK_f 与其滴定时允许的最低 pH 值作图，得到的曲线称为 EDTA 的酸效应曲线，（图见书）

应用这种酸效应曲线，可以比较方便地解决如下几个问题：

- ①确定单独滴定某一金属离子时，所允许的最低 pH 值。
- ②判断在某一 pH 值下测定某种离子，什么离子有干扰。
- ③判断当有几种金属离子共存时，能否通过控制溶液酸度进行选择滴定或连续滴定。

3. 配位滴定曲线

图 3 是 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定 $0.01000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液的滴定曲线。图中 pCa 表示钙离子浓度的负对数。



三、金属指示剂

配位滴定中的指示剂是用来指示溶液中金属离子浓度的变化情况，所以称为金属离子指示剂，简称金属指示剂。

1. 金属指示剂的变色原理



(甲色) (乙色)



(乙色)

(甲色)

2. 金属指示剂应具备的条件

①在滴定的 pH 条件下, MIn 与 In 的颜色应有显著的不同, 这样终点的颜色变化才明显。

②MIn 的稳定性要适当(一般要求 $K_{f, \text{MIn}} > 10^4$), 且其稳定性小于 MY(一般 $\lg K_{f, \text{MY}} - \lg K_{f, \text{MIn}} \geq 2$)。

③MIn 应是水溶性的, 指示剂的稳定性好, 与金属离子的配位反应灵敏性好, 并具有一定的选择性。

3. 金属指示剂在使用中存在的问题

①指示剂的封闭现象

如发生封闭作用的离子是被测离子, 一般利用返滴定法来消除干扰。

②指示剂的僵化现象

可加入适当的有机溶剂促进难溶物的溶解, 或将溶液适当加热以加快置换速度而消除。

③指示剂的氧化变质现象

常将指示剂配成固体混合物或加入还原性物质, 或临用时配制。

4. 常用的金属指示剂

①铬黑 T

②钙指示剂

四、提高配位滴定选择性的方法 *

1. 控制溶液的酸度

2. 加入掩蔽剂

3. 解蔽作用

五、配位滴定法的应用示例

1. 水中钙镁及总硬度的测定——直接滴定法

2. 硫酸盐的测定——间接滴定法

作业与思考题	课堂小测试

氧化还原反应与氧化还原滴定法

章（节）	第七章	内 容	氧化还原滴定法
教学方法	讲授、演示	课时	4
教学三维目标及要求	<p>通过章节的学习，熟悉掌握氧化还原滴定法的运用。</p> <p>1. 教学目标</p> <p>了解配合物的组成及有关基本概念，配合物键价理论的基本内容及配合物的应用；掌握应用配位平衡常数进行简单的计算，配合物命名。</p> <p>2. 能力目标：</p> <p>能够掌握配位滴定法的实验操作，提高本人测定的准确度。</p> <p>3. 素养目标：</p> <p>能了解酸碱滴定法在食品检测专业范围的广泛应用，提高本人专业知识储备。</p>		
课程思政	<p>科学思维培养：通过学习化学知识，培养学生的科学思维，如通过对对立统一规律的学习，培养学生全面认识、分析和解决问题的综合能力。</p>		
教学内容	<p>1. 氧化还原反应方程式的配平</p> <p>2. 掌握影响电极电势的因素</p> <p>3. 判断氧化性、还原性的强弱</p> <p>4. 掌握高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法的原理及注意事项</p>		
重点难点	重点	<p>1 判断氧化性、还原性的强弱</p> <p>2 高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法的原理及注意事项</p>	
	难点	<p>影响电极电势的因素</p>	

本章参考书
与资料

韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社。

教学内容

氧化还原反应

一、氧化数

氧化数是某元素一个原子的荷电数，这个荷电数可由假设每个键中的电子指定给电负性更大的原子而求得。

确定氧化数的规则如下：

(1) 在单质中，元素的氧化数为零。

(2) 在中性分子中各元素的氧化数的代数和等于零，单原子离子中元素的氧化数等于离子所带电荷数，在复杂离子中各元素的氧化数的代数和等于离子的电荷数。

(3) 某些元素在化合物中的氧化数：通常氢在化合物中的氧化数为+1，但在活泼金属(I A 和 II A)氢化物中氢的氧化数为-1；通常氧的氧化数为-2，但在过氧化物如 H_2O_2 中为-1，在氟氧化物如 O_2F_2 和 OF_2 中分别为+1 和+2；氟的氧化数皆为-1；碱金属的氧化数皆为+1，碱土金属的氧化数皆为+2。

二、氧化还原反应

1. 氧化剂和还原剂

氧化剂和还原剂是同一物质的氧化还原反应，称为自身氧化还原反应。

某物质中同一元素同一氧化态的原子部分被氧化、部分被还原的反应称为歧化反应。

2. 氧化还原电对和半反应

在氧化还原反应中，表示氧化还原过程的方程式，分别叫氧化反应和还原反应，统称为半反应，每个氧化还原反应是由两个半反应组成的。

三、氧化还原反应方程式的配平

. 离子—电子法

例 写出酸性介质中，高锰酸钾与草酸反应的方程式。

经验规则

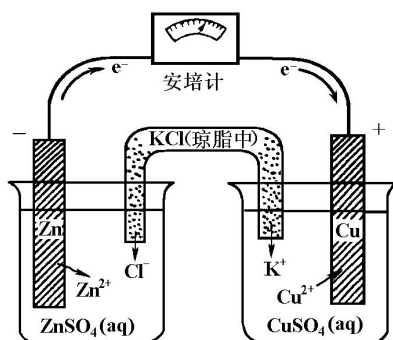
介质种类

反 应 物 中

	多一个氧原子[O]	少一个氧原子[O]
酸性介质	$+ 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{结合[O]}} + \text{H}_2\text{O}$	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{提供[O]}} + 2\text{H}^+$
碱性介质	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{结合[O]}} + 2\text{OH}^-$	$+ 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{提供[O]}} + \text{H}_2\text{O}$
中性介质	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{结合[O]}} + 2\text{OH}^-$	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{提供[O]}} + 2\text{H}^+$

电极电势

一、原电池



铜—锌原电池示意图

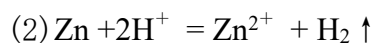


电池符号： $(-) \text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnSO}_4(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{CuSO}_4(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}(\text{s}) (+)$

电池符号书写有如下规定：

- (1) 一般把负极写在左边，正极写在右边。
- (2) 用“|”表示物质间有一界面；不存在界面用“，”表示；用“||”表示盐桥。
- (3) 用化学式表示电池物质的组成，并要注明物质的状态，而气体要注明其分压，溶液要注明其浓度。如不注明，一般指 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 100kPa 。
- (4) 对于某些电极的电对自身不是金属导体时，则需外加一个能导电而又不参与电极反应的惰性电极，通常用铂作惰性电极。

例 7-5 写出下列电池反应对应的电池符号。

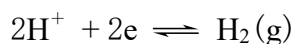


二、电极电势

1. 电极电势的产生*

由于双电层的存在，使金属与溶液之间产生了电势差，这个电势差叫做金属的电极电势。用符号 E 表示，单位为伏特。电极电势的大小主要取决于电极材料的本性，同时还与溶液浓度、温度、介质等因素有关。

2. 标准氢电极和标准电极电势



标准压力的氢气饱和了的铂片和 H^+ 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液间的电势差就是标准氢电极的电极电势，电化学上规定为零，即 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.00\text{V}$

在原电池中，当无电流通过时两电极之间的电势差称为电池的电动势，用 ε 表示；当两电极均处于标准状态时称为标准电动势，用 ε^\ominus 表示，即

$$\varepsilon = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\varepsilon^\ominus = E_{(+)}^\ominus - E_{(-)}^\ominus$$

标准电极电势的测定按以下步骤进行：①将待测电极与标准氢电极组成原电池；②用电势差计测定原电池的电动势；③用检流计来确定原电池的正负极。

使用标准电极电势表时应注意下面几点：

(1) 为便于比较和统一，电极反应常写成：氧化型 + $n\text{e} \rightleftharpoons$ 还原型，氧化型与氧化态，还原型与还原态略有不同，即氧化型包括氧化态和介质；还原型包括还原态和介质产物。

(2) E^\ominus 值较大的电对中的氧化态物质能和 E^\ominus 值较小的电对中的还原态物质反应。

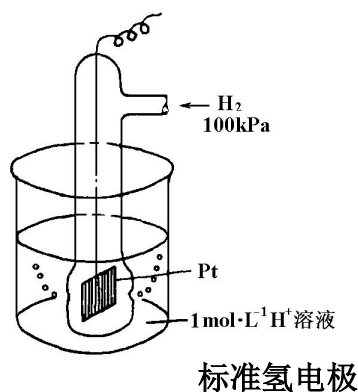
(3) E^\ominus 值与电极反应的书写形式和物质的计量系数无关，仅取决于电极的本性

(4) 使用电极电势时一定要注明相应的电对。如 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77\text{V}$ ，而 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.44\text{V}$ ，二者相差很大，

(5) 标准电极电势表分为酸表和碱表，

三、影响电极电势的因素

1. 能斯特方程式



对于电极反应：a 氧化型 + ne \rightleftharpoons b 还原型

$$\text{能斯特方程式为： } E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{氧化型}}^a}{c_{\text{还原型}}^b}$$

当温度为 298.15K 时，能斯特方程式为：

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c_{\text{氧化型}}^a}{c_{\text{还原型}}^b}$$

应用能斯特方程时须注意几点：

(1) 如果电对中某一物质是固体、纯液体或水溶液中的 H_2O ，它们的浓度为常数，不写入能斯特方程式中。

(2) 如果电对中某一物质是气体，其浓度用相对分压代替。

2. 浓度对电极电势的影响

例 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $E^\ominus = +0.771\text{V}$, 求 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = ?$

例 已知电极反应 $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$, $E^\ominus = 0.80\text{V}$, 现往该电极中加入 KI, 使其生成 AgI 沉淀, 达到平衡时, 使 $c_{\text{I}^-} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求此时 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = ?$ 已知 $K_{\text{sp, AgI}} = 1.5 \times 10^{-16}$ 。

3. 酸度对电极电势的影响

例 已知 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = 1.51\text{V}$, 求当 $c_{\text{H}^+} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{H}^+} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 各自的 E 值是多少 (设其它物质均处于标准态)。

电极电势的应用

一、判断氧化剂和还原剂的相对强弱

E^\ominus 值大, 电对中氧化态物质的氧化能力强, 是强氧化剂; 而对应的还原态物质的还原能力弱, 是弱还原剂。 E^\ominus 值小, 电对中还还原态物质的还原能力强, 是强还原剂; 而对应氧化态物质的氧化能力弱, 是弱氧化剂。

例 比较标准态下, 下列电对物质氧化还原能力的相对大小。

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36\text{V} \quad E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus = 1.07\text{V} \quad E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.53\text{V}$$

二、判断氧化还原反应进行的方向和限度

(1)当 $\varepsilon > 0$, 即 $E_{(+)} > E_{(-)}$ 时, 则反应正向自发进行;

(2)当 $\varepsilon = 0$, 即 $E_{(+)} = E_{(-)}$ 时, 则反应处于平衡状态;

(3)当 $\varepsilon < 0$, 即 $E_{(+)} < E_{(-)}$ 时, 则反应逆向自发进行。

例 判断反应 $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$ 在标准状态时及 $c_{\text{Pb}^{2+}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $c_{\text{Sn}^{2+}} = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应方向。

把一个氧化还原反应设计成原电池, 可根据电池的标准电动势 ε^\ominus 计算出该氧化还原反应的平衡常数, 298.15K 时

$$\lg K = \frac{n\varepsilon^\ominus}{0.0592}$$

三、选择氧化剂和还原剂

例 有一含 Br^- 、 I^- 的混合液, 选择一种氧化剂只氧化 I^- 为 I_2 , 而不氧化 Br^- , 问应选择 FeCl_3 还是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

氧化还原滴定法

一、氧化还原滴定法概述

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

二、氧化还原滴定法指示剂

1. 自身指示剂

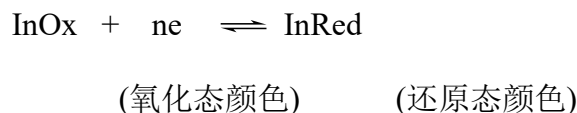
以滴定剂本身的颜色变化就能指示滴定终点的物质称为自身指示剂, 举例。

2. 特殊指示剂

有些物质本身并不具有氧化还原性, 但它能与滴定剂或被测物或反应产物产生很深的特殊颜色, 因而可指示滴定终点。举例。

3. 氧化还原指示剂

这类指示剂本身是氧化剂或还原剂, 其氧化态与还原态具有不同的颜色。在滴定过程中, 因被氧化或被还原而发生颜色变化从而指示终点。



由 Nernst 方程式得: $E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c_{\text{InOx}}}{c_{\text{InRed}}}$

氧化还原指示剂的变色范围是: $E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^\ominus \pm \frac{0.0592}{n}$

氧化还原指示剂的选择原则：指示剂变色的电势范围全部或部分落在滴定曲线突跃范围内。

三、高锰酸钾法

(一)概述

高锰酸钾法是以高锰酸钾标准溶液为滴定剂的氧化还原滴定法。

由于 KMnO_4 在强酸性溶液中的氧化能力强，且生成的 Mn^{2+} 接近无色，便于终点的观察，所以高锰酸钾滴定多在强酸性溶液中进行，所用的强酸是 H_2SO_4 ，不能用 HCl 和 HNO_3 。

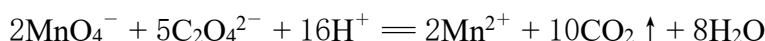
高锰酸钾法的**优点：**氧化能力强，不需另加指示剂，应用范围广。

(二)高锰酸钾标准溶液的配制和标定

1. KMnO_4 标准溶液的配制

2. KMnO_4 标准溶液的标定

标定 KMnO_4 溶液浓度的基准物质有： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 As_2O_3 和纯铁丝等，其中 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 较为常用。



这一反应为自动催化反应，为了使该反应能定量地进行，**应注意以下几个条件：**

(1) 温度： $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 时趁热滴定

(2) 酸度：为了使滴定反应能够定量地进行，溶液应保持足够的酸度。一般在开始滴定时，溶液的酸度约为 $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ ，滴定终了时，酸度约为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 。

(3) 滴定速度：慢，快，慢。

(4) 滴定终点：滴定时溶液中出现的浅红色在半分钟内不褪色，便可认定已达滴定终点。

(三)应用示例

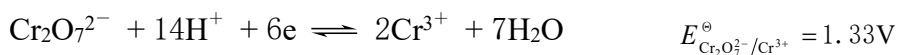
1. 直接滴定法测定 H_2O_2 的含量

2. 间接滴定法测定 Ca^{2+}

四、重铬酸钾法

(一)概述

重铬酸钾法是以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为标准溶液的氧化还原滴定法。一般采用二苯胺磺酸钠作指示剂，在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与还原剂作用被还原为 Cr^{3+} ，半反应为：



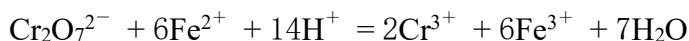
优点：① $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯，可直接配制标准溶液。

② $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液非常稳定，可以长期保存。

③室温下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不与 Cl^- 作用，故可在 HCl 溶液中滴定 Fe^{2+} 。但当 HCl 浓度太大或将溶液煮沸时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也能部分地被 Cl^- 还原。

(二) 应用示例

亚铁盐中亚铁含量的测定可用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定，在酸性溶液中反应式为：



五、碘量法

(一) 概述

碘量法是以 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性为基础的滴定分析方法，其电极反应式为：



1. 直接碘量法

直接碘量法又称碘滴定法，是用 I_2 标准溶液直接滴定还原性物质。

2. 间接碘量法

间接碘量法又称滴定碘法，是利用 I^- 作还原剂，在一定的条件下，与氧化性物质作用，定量地析出 I_2 ，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 I_2 ，从而间接地测定氧化性物质的含量。

碘量法指示剂：淀粉

注意：淀粉溶液必须新鲜配制，在间接碘量法中，淀粉指示剂应在滴定临近终点时加入，否则大量的 I_2 与淀粉结合，不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应，将会给滴定带来误差。

3. 滴定条件

(1) 控制溶液的酸度

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的反应必须在中性或弱酸性溶液中进行。

(2) 防止碘的挥发和碘离子的氧化

措施：

(1) 为防止 I_2 的挥发，应加入过量的 KI ，使 I_2 形成 I_3^- 配离子，增大了 I_2 在水中的溶解度；

(2) 反应温度不宜过高，一般在室温下进行；

(3) 间接碘量法最好在碘量瓶中进行, 反应完全后立即滴定, 且勿剧烈振动。

(4) 为了防止 I^- 被空气中的 O_2 氧化, 溶液酸度不宜过高, 光及 Cu^{2+} 、 NO_2^- 等能催化 I^- 离子被空气中的 O_2 氧化, 应将析出 I_2 的反应瓶置于暗处并预先除去干扰离子。

(二) 标准溶液的配制和标定

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制和标定

配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时应先煮沸蒸馏水, 除去水中的 CO_2 及杀灭微生物, 加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈微碱性, 以防止 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解。日光能促使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解, 所以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液应贮存于棕色瓶中, 放置暗处, 经一两周后再标定。长期保存的溶液, 在使用时应重新标定。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液常用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KBrO_3 、 KIO_3 等基准物质

2. I_2 液的配制和标定

用升华法制得的纯 I_2 , 可以直接配制 I_2 的标准溶液; 市售的 I_2 含有杂质, 采用间接法配制 I_2 标准溶液。

标定 I_2 溶液的浓度, 可用升华法精制的 As_2O_3 (俗称砒霜, 剧毒!) 作基准物质。但一般用已经标定好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液来标定。

(三) 应用示例

1. 直接碘量法测定维生素 C

作业与思考题

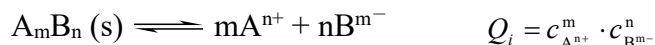
作业

沉淀溶解平衡与沉淀滴定法

章（节）	第八章	内 容	沉淀溶解平衡
教学方法	讲授、演示	课时	4
教学三维目标及要求	<p>通过章节的学习，熟悉掌握化溶解沉淀平衡的反应原理和称量分析法的掌握。</p> <p>1. 教学目标</p> <p>掌握氧化数、氧化还原反应及电极电势的基本概念；掌握电极电势在判断氧化还原反应进行方向、次序方面的应用；掌握 Nernst 公式及其应用；了解氧化还原滴定法中指示剂类型及氧化还原滴定法特点、主要方法和应用。</p> <p>2. 能力目标：</p> <p>能够掌握氧化还原滴定法的实验操作，提高本人测定的准确度。</p> <p>3. 素养目标：</p> <p>能了解氧化还原反应在食品检测专业范围的应用，提高本人专业知识储备。</p>		
课程思政	<p>专业教育融合： 深入挖掘思政教育与专业的契合点，与专业教育融合，协同推进学生综合素质与能力的培养。例如，介绍食品类专业无机及分析化学课程思政的实践路径，渗透生命教育、讲授元素的生理功能、强调知识的应用性。</p>		
教学内容	<p>1、理解溶度积常数和离子积以及溶解度的换算</p> <p>2. 理解沉淀的生成. 溶解与转化</p> <p>3. 掌握银量法终点的确定及银量法的应用</p> <p>4. 称量分析法</p>		
重点难点	重点	<p>1.理解溶度积常数和离子积以及溶解度的换算</p> <p>2.掌握银量法终点的确定及银量法的应用</p>	

	难点	称量分析法的运用以及银盐法的三大法区别
本章参考书 与资料	韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.	
<p style="text-align: center;">教学内容</p> <p style="text-align: center;">溶度积原理教学目的及要求：</p> <p>一、溶度积常数</p> <p style="padding-left: 40px;">溶解</p> $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ <p style="padding-left: 40px;">沉淀</p> $K_{\text{sp,AgCl}}^{\ominus} = (c_{\text{Ag}^+} / c^{\ominus}) \cdot (c_{\text{Cl}^-} / c^{\ominus})$ <p>$K_{\text{sp,AgCl}}^{\ominus}$ 称为 AgCl 的溶度积常数，简称溶度积。</p> $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$ <p>不考虑 K_{sp}^{\ominus} 的量纲时，$K_{\text{sp}} = c_{\text{A}^{n+}}^m \cdot c_{\text{B}^{m-}}^n$</p> <p>注：（1）$K_{\text{sp}}$ 的大小主要决定于难溶电解质的本性，也与温度有关，而与离子浓度改变无关。</p> <p>（2）在一定温度下，K_{sp} 的大小可以反映物质的溶解能力和生成沉淀的难易。</p> <p>二、溶度积与溶解度的相互换算</p> <p>溶解度和溶度积都反映了物质的溶解能力，二者之间必然存在着联系，单位统一时，可以相互换算。</p> <p>一般地：$\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$</p> <p>设溶解度为 $S\text{mol/L}$ 时，则 $K_{\text{sp}} = m^m n^n S^{m+n}$</p> <p>例 25℃时，AgBr 在水中的溶解度为 $1.33 \times 10^{-4}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$，求该温度下 AgBr 的溶度积。</p> <p>例 25℃时，AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10}，Ag_2CO_3 的 K_{sp} 为 8.1×10^{-12}，求 AgCl 和 Ag_2CO_3 的溶解度。</p> <p>溶度积大的难溶电解质其溶解度不一定也大，这与其类型有关。</p> <p>三、溶度积规则</p>		

在某难溶电解质的溶液中，有关离子浓度幂次方的乘积称为离子积，用符号 Q_i 表示，



① $Q_i < K_{sp}$ 时，为不饱和溶液，若体系中有固体存在，固体将溶解直至饱和为止。所以 $Q_i < K_{sp}$ 是沉淀溶解的条件。

② $Q_i = K_{sp}$ 时，是饱和溶液，处于动态平衡状态。

③ $Q_i > K_{sp}$ 时，为过饱和溶液，有沉淀析出，直至饱和。所以 $Q_i > K_{sp}$ 是沉淀生成的条件。

四、影响溶解度的因素*

1. 本性
2. 温度
3. 同离子效应和盐效应

例 计算 $BaSO_4$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度。

由此可知，同离子效应可使难溶电解质的溶解度大大降低。利用这一原理，在分析化学中使用沉淀剂分离溶液中的某种离子，并用含相同离子的强电解质溶液洗涤所得的沉淀，借以减少因溶解而引起的损失。

盐效应：如果向难溶电解质的饱和溶液中加入不含相同离子的强电解质，将会使难溶电解质的溶解度有所增大。

溶度积规则的应用

一、沉淀的生成

根据溶度积规则，在难溶电解质的溶液中，如果 $Q_i > K_{sp}$ 就会生成沉淀，这是生成沉淀的必要条件。

1. 单一离子的沉淀

例 50mL 含 Ba^{2+} 离子浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液与 30mL 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 混合。(1) 是否会产生 $BaSO_4$ 沉淀？(2) 反应后溶液中的 Ba^{2+} 浓度为多少？

用沉淀反应来分离溶液中的某种离子时，要使离子沉淀完全，一般应采取以下几种措施：

- ① 选择适当的沉淀剂
- ② 可加入适当过量的沉淀剂，在分析化学中一般沉淀剂过量 20%~50%

③对于某些离子沉淀时，还必须控制溶液的 pH 值，才能确保沉淀完全。

例 假如溶液中 Fe^{3+} 离子的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求开始生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的 pH 值是多少？沉淀完全时的 pH 值又是多少？已知 $K_{\text{sp},\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1.1 \times 10^{-36}$ 。

2. 分步沉淀

分步沉淀：这种由于难溶电解质溶度积不同，加入同一种沉淀剂后使混合离子按顺序先后沉淀下来的现象。

分步沉淀的基本原则：当溶液中同时存在几种离子时，离子积 Q_i 最先达到溶度积 K_{sp} (即 $Q_i > K_{\text{sp}}$) 的难溶电解质首先沉淀。

例 计算溶液中的 Cl^- 和 CrO_4^{2-} (浓度均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 开始沉淀时各自所需 Ag^+ 的最低浓度是多少？

二、沉淀的溶解

沉淀溶解的必要条件是使 $Q_i < K_{\text{sp}}$ 。

1. 生成弱电解质或微溶气体
2. 发生氧化还原反应
3. 生成配合物

三、沉淀的转化

定义：由一种难溶电解质借助于某一试剂的作用，转变为另一难溶电解质的过程叫沉淀转化。

沉淀滴定法

一、概述

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法。应用于沉淀滴定法最广的是生成难溶性银盐的反应：



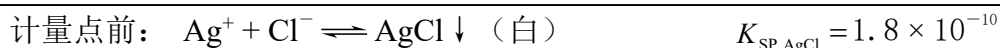
这种以生成难溶性银盐为基础的沉淀滴定法称为银量法。根据所选指示剂的不同，银量法可分为莫尔法、佛尔哈德法、法扬司法、碘—淀粉指示剂法等。

二、银量法终点的确定

(一) 莫尔法(Mohr)

1. 基本原理

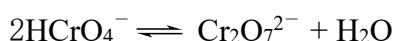
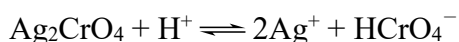
莫尔法是以铬酸钾作指示剂的银量法。



2. 滴定条件

①指示剂的用量。K₂CrO₄的浓度以 0.005mol·L⁻¹为宜。

②溶液的 pH 值。莫尔法只适用于中性或弱碱性 (pH = 6.5~10.5) 条件下进行, 因在酸性溶液中 Ag₂CrO₄ 要溶解。



而在强碱性的溶液中, Ag⁺离子会生成 Ag₂O 沉淀:



如果待测液碱性太强可加入 HNO₃ 中和, 酸性太强可加入硼砂或碳酸氢钠中和。

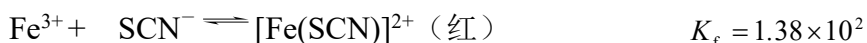
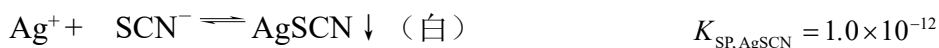
3. 应用范围

莫尔法只适用于测定 Cl⁻ 和 Br⁻。

(二) 佛尔哈德法

1. 基本原理

佛尔哈德法 (Volhard) 法是用铁铵矾(NH₄)Fe(SO₄)₂ 作指示剂, 以 NH₄SCN 或 KSCN 标准溶液滴定含有 Ag⁺离子的试液, 反应如下:



此法测定 Cl⁻、Br⁻、I⁻ 和 SCN⁻ 时, 先在被测溶液中加入过量的 AgNO₃ 标准溶液, 然后加入铁铵矾指示剂, 以 NH₄SCN 标准溶液滴定剩余量的 Ag⁺。

2. 测定条件

①指示剂的用量。通常 Fe³⁺的浓度为 0.015mol·L⁻¹。

②溶液酸度。溶液要求酸性, H⁺离子浓度应控制在 0.1~1mol·L⁻¹ 之间。否则 Fe³⁺ 发生水解, 影响测定。

3. 应用范围

佛尔哈德法在酸性溶液中滴定, 免除了许多离子的干扰, 所以它的适用范围广泛。

不仅可以用来测定 Ag^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ；还可以用来测定 PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} ，在农业上也常用此法测定有机氯农药如六六六和滴滴涕等。凡是能与 SCN^- 作用的铜盐、汞盐以及对 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等测定有干扰的离子应预先除去。能与 Fe^{3+} 发生氧化还原作用的还原剂也应除去。

(三) 法扬司 (Fajans) 法

法扬司法是以吸附指示剂指示终点的银量法。

计量点前 $\text{AgCl} \cdot \text{Cl}^- + \text{Fln}^-$ (黄绿色)

计量点后 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ + \text{Fln}^- \xrightarrow{\text{吸附}} \text{AgCl} \cdot \text{Ag} \cdot \text{Fln}$ (粉红色)

三、银量法的应用

1. 标准溶液的配制和标定

AgNO_3 标准溶液的配制和标定。将优级纯或分析纯的 AgNO_3 在 110°C 下烘 1~2 小时，可用直接法配制。一般纯度的 AgNO_3 采用间接法配制，用基准 NaCl 标定。

NH_4SCN 标准溶液的配制和标定。 NH_4SCN 试剂往往含有杂质，并且容易吸潮，只能用间接法配制，再以 AgNO_3 标准溶液进行滴定。

2. 应用实例

- ① 莫尔法测定可溶性氯化物中氯的含量
- ② 佛尔哈德法测定银合金中银的含量

称量分析法

1. 沉淀法

2. 挥发法

3. 萃取法

作业与思考题

课堂提问

常用分离分析方法

章（节）	九	内 容	组分分离分析方法
教学方法	讲授、演示	课时	8
教学三维目标及要求	<p>了解掌握各种分离分析的方法的运用。</p> <p>1. 教学目标</p> <p>了解分离方法的概念和内容；掌握几种常用分离方法；无机样品前处理方法和注意事项。</p> <p>2. 能力目标：</p> <p>能够掌握常用分离分析方法的实验操作，提高本人测定的准确度。</p> <p>3. 素养目标：</p> <p>能了解食品检测专业范围物质常用的分离分析方法，提高本人专业知识储备。</p>		
课程思政	<p>道德底线与法律法规：作为未来的食品从业者，学生应树立“做食品，做的是诚心和良心”的理念，食品从业者内心要有道德底线，要符合法律法规，将食品安全意识和社会责任感贯穿内容之中。</p>		
教学内容	<p>1、沉淀与沉淀分离法</p> <p>2、溶剂萃取分离法</p> <p>3、无机前处理方法</p>		
重点难点	重点	无机前处理方法的掌握和运用	
	难点	无机前处理方法的掌握和运用	
本章参考书与资料	韩忠霄 孙乃有编著：《无机及分析化学》，化学工业出版社.		
教学内容			

知识讲授

实验前处理

无机前处理部分

A 干法消解

B 湿法消解

C 微波消解

各种消解方法的优缺点（重点）

对于元素类的分析，要选择合适的方法

有机前处理部分（了解）

有机前处理，从皂化，过滤，到浓缩，每个步骤的严谨性，过程的注意事项。

有机前处理部分

萃取技术的运用

A 溶剂萃取的基本原理

B 萃取体系

C 分离技术

离子交换法的运用

A 离子交换树脂

B 性能参数和操作

色谱分离法

色谱部分：

色谱法概述：

色谱法分类-

分离分类，按固定相分类

b 分离的原理

两相之间分离，相似相容的原理

c 色谱法的几个参数

分配比

保留值

保留时间和保留体积

峰高和峰面积	
作业与思考题	总结和分析