

高等学校教材

基础化学

主编 高洪福 李光植

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

基 础 化 学

主 编 高洪福 李光植

 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书是高等院校工科类化学各专业的基础课教材。本书共分十三章,可分为无机化学及分析化学两部分。

无机化学部分包括物质结构(原子结构、分子结构、配合物结构)、化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位解离平衡)、化学反应速率理论及化学热力学基础知识、元素性质四部分。元素性质部分以区为单位进行分区介绍,着重介绍了各族元素通性、单质及化合物的制备、主要性质及应用。

分析化学部分主要包括化学计量、误差与数据处理、可见分光光度法及物质的分析分离方法。

本书也可作为高等学校化学化工类各专业少学时的基础课教材或其他专业的基础化学参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/高洪福,李光植主编. —哈尔滨:哈

尔滨工程大学出版社,2015. 7

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1071 - 8

I. ①基… II. ①高… ②李… III. ①化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 151958 号

选题策划 卢尚坤

责任编辑 张忠远 马佳佳

封面设计 恒润设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号

邮政编码 150001

发行电话 0451 - 82519328

传 真 0451 - 82519699

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm × 1 092mm 1/16

插 页 1

印 张 23.5

字 数 610 千字

版 次 2015 年 8 月第 1 版

印 次 2015 年 8 月第 1 次印刷

定 价 49.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

经济和科技的飞速发展以及教育改革的不断深化,对高等学校教学内容和体系的改革提出了更高的要求,也催促着化学教育与课程体系的改革。基础化学课程是高等工科院校化学课程改革的产物之一,它是高等学校医学、药学、环境、农业、生物工程、食品等有关专业必修的一门化学基础课。本书的编写着重于以下几方面:

1. 从大学化学的实际出发,以工科化学课程教学指导委员会 1993 年修订的《无机化学课程教学基本要求》为依据,编写时力求优化内容、突出重点、加强基础。

2. 立足于新的一门课程体系的基础之上,将原工科无机化学和分析化学的基本内容优化组合成为一个新的体系,力求保持该课程的完整性。充分考虑工科特点,贯彻“结构、平衡、性质、应用”的思想,合理安排四大平衡与其应用的有机结合,元素化学与阴阳离子定性分离鉴定的有机结合,力争符合学生认知规律,强化早期渗透应用意识,有利于学生分析问题、解决问题能力的培养。

3. 结合当今普遍关注的资源、能源、环境、材料、健康等社会实际问题,适当为生物无机化学、生命科学、环境科学等新兴化学领域提供展示窗口。

本书由佳木斯大学高洪福、李光植任主编。其中绪论、第 2 章、第 4 至第 7 章、第 10 章以及第 13 章由高洪福完成,第 1 章、第 3 章、第 8 章、第 9 章、第 11 章以及附录由李光植完成。由于编者水平有限,书中难免有纰漏之处,敬请读者不吝批评指正。

编 者

2015 年 6 月

目 录

绪论	1
第1章 化学计量、误差与数据处理	5
1.1 化学中的计量	5
1.2 误差	11
1.3 有效数字	15
1.4 实验数据的处理	17
习题	23
第2章 化学热力学基础	26
2.1 化学反应中的能量关系	26
2.2 化学反应的方向和限度	32
习题	47
第3章 化学动力学基础	50
3.1 化学反应速率的基本概念	50
3.2 反应机理	52
3.3 影响化学反应速率的因素	53
3.4 反应速率理论	57
3.5 具有简单级数的反应及其特点	59
习题	61
第4章 原子结构	63
4.1 原子结构基本模型	63
4.2 核外电子运动状态	67
4.3 原子电子层结构和元素周期系	73
习题	85
第5章 分子结构	88
5.1 现代价键理论	88
5.2 分子间作用力、氢键	99
5.3 离子化合物	104
习题	114
第6章 酸碱与酸碱平衡	117
6.1 酸碱质子理论与酸碱平衡	117
6.2 酸碱平衡的移动	122
6.3 酸碱平衡中组分分布及浓度计算	125
6.4 溶液酸度的计算	129
6.5 溶液酸度的控制与测试	136

6.6 酸碱滴定法	142
习题	148
第7章 沉淀的形成与沉淀平衡	151
7.1 沉淀—溶解平衡及其影响因素	151
7.2 分步沉淀、沉淀的转化	160
7.3 沉淀的形成与纯度	164
7.4 沉淀测定法	169
习题	171
第8章 电化学与氧化还原平衡	173
8.1 氧化还原反应	173
8.2 电极电势	176
8.3 电极电势的应用	187
8.4 氧化还原反应的速率	195
8.5 氧化还原滴定法	197
习题	207
第9章 配位化合物与配位平衡	210
9.1 配位化合物与螯合物	210
9.2 配位化合物的价键理论	216
9.3 配位平衡及其影响因素	220
9.4 配位滴定法	231
习题	241
第10章 p区重要元素及其化合物	243
10.1 氟、氯、溴、碘及其化合物	243
10.2 氧、硫及其化合物	252
10.3 氮、磷、砷、锑、铋及其化合物	257
10.4 碳、硅、锡、铅及其化合物	266
10.5 硼、铝及其化合物	271
习题	274
第11章 s区、d区、ds区重要元素及其化合物	276
11.1 s区元素	276
11.2 d区元素	282
11.3 ds区元素	295
11.4 钠、镁、钙、锌、铁等金属元素在生物界的作用	303
习题	304
第12章 可见光分光光度法	307
12.1 可见光分光光度法基本原理	307
12.2 可见光分光光度法	311
12.3 可见光分光光度法的应用	318
习题	320
第13章 一般物质的分析步骤和常用分离方法	322

13.1	一般物质的分析步骤	322
13.2	常用分离方法	324
	习题	331
附录		333
附表 1	SI 单位制的词头	333
附表 2	一些物理和化学的基本常数(1986 年国际推荐制)	333
附表 3	一些单质和化合物的热力学数据(298.15 K, 100 kPa)	334
附表 4	一些弱酸和弱碱的解离常数	350
附表 5	一些难溶化合物的溶度积(298.15 K)	352
附表 6	标准电极电势(298.15 K)	356
附表 7	金属配合物质累积稳定常数	362
附表 8	基态原子核外电子排布	364
参考文献		366

绪 论

(Introduction)

世界是物质的,物质是运动的。时间和空间是物质存在的形式。从宇宙间以光年为单位计算其大小的庞大星系,到人肉眼无法看到的分子、原子、电子等微观粒子,都以不同的运动形式存在着。人类本身也是物质运动和演化的产物。人类在与自然抗争获得生存与发展的过程中,不断地认识和改造自然界,建立和发展了自然科学。各门自然科学学科在各个不同的物质层次上、不同的范围内研究物质和物质运动。

1. 化学科学研究的对象与内容

化学科学是自然科学中的一门重要学科,是其他许多学科的基础。化学(Chemistry)是研究物质化学运动的科学,它是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性质、变化规律以及变化过程中能量关系的一门科学。

化学科学来源于生产,其产生和发展与人类最基本的生产活动紧密相连,人类的衣食住行,也无不与化学科学密切相关。化学元素和化学物种是人类赖以生存的物质宝库,人类社会和经济的飞速发展,给化学科学提供了极为丰富的研究对象和物质技术条件,开辟了广阔的研究领域。化学科学来源于生产,反过来又促进了生产的进步。在应对社会发展所面临的人口、资源、能源、粮食、环境、健康等方面各种问题的严峻挑战中,化学科学都发挥了不可缺少的重要作用,做出了杰出的贡献。化学科学的发展正是这样把巨大的自然力和自然科学并入生产过程,推动了生产的迅猛发展。

化学变化的基本特征如下:

(1) 化学变化是质变 化学变化的实质是化学键的重组,即旧化学键的破坏和新化学键的形成。因此化学要研究有关原子结构、分子结构的基本知识。

(2) 化学变化是定量变化 在化学变化中参与反应的元素的种类和数目不变,因此化学变化前后物质的总质量不变,服从质量守恒定律。参与化学反应的各种物质之间有确定的化学计量关系。

(3) 化学变化中伴有能量变化 化学变化中化学键的改组,伴随着体系与环境之间的能量交换,它服从能量守恒定律。

了解并掌握化学变化这三个重要基本特征,将有助于我们加深对各种化学变化实质的理解,帮助我们掌握化学的基本理论和基本知识。

按照研究对象或研究目的的不同,一般可以把化学分为无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和高分子化学五大分支学科(二级学科)。

无机化学(Inorganic Chemistry)是化学领域最早发展起来的一门分支学科。现代无机化学是以化学元素周期表为基础,研究元素及其化合物(除碳氢化合物及其衍生物)的制备、组成、结构及反应的实验测试和理论阐明。

随着宇航、能源、催化、生化等领域的出现和发展,无机化学不论是在实践还是在理论方面都有了许多新的突破。无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学等成为当今无机化学中最活跃的一些研究领域。无机材料化学为人们提供各种性能特异的新型材料,例



如,用蒸气沉积法制成的硅锗氧化物光导纤维可供 25 000 人互不干扰地同时通话;1g 镧镍化合物在几百千帕的压力下竟可以吸收 100 mL H_2 ,而在减压时又可以重新释出 H_2 ,这种化合物成为一种高效的储氢剂。生物无机化学研究生物活性化合物的结构、物化性质与生物活性的关系,研究微量元素在生物体内的行为和作用。多种具有抑癌、抗癌作用的非铂族过渡元素配合物的合成,为人类征服癌症带来了福音。微量元素在生物体内的行为和作用日益引起人们的关注与认识,它们对生物体内的氧输送、酶催化、神经信息传递等过程起着至关重要的作用。各学科间交叉、融合与渗透产生的金属酶化学、物理无机化学、无机固体化学、无机高分子化学、地球化学、宇宙化学、稀有元素化学、金属间化合物化学、同位素化学等新型边缘交叉学科也都生机勃勃。

分析化学(Analytical Chemistry)是研究物质的化学组成的定性鉴定和定量测定、物理性能的测试、化学结构的确定以及相应原理,研究解决上述各种表征和测量问题的方法。

分析化学包括成分分析和结构分析两个方面。成分分析主要可以划分为定性分析(Qualitative Analysis)和定量分析(Quantitative Analysis)。若按分析方法所依据的原理,分析化学又可划分为化学分析(Chemical Analysis)和仪器分析(Instrumental Analysis)。化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法;仪器分析则是利用特定仪器,以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法,包括了光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法和放射化学分析法等。

分析化学若按分析对象来划分,可分为无机分析和有机分析。无机分析的分析对象是无机物。在无机分析中通常要求鉴定试样是由哪些元素、离子、原子团或化合物组成的,各组成成分的质量分数是多少,有时也要求测定它们的存在形式(物相分析)。有机分析的分析对象是有机物。有机分析不仅要求鉴定试样物质中的组成元素,更重要的是要进行试样的官能团分析和结构分析。

生产的高度发展要求分析化学不能仅限于测定物质的组分和含量,而且要能够提供更多更全面的信息。科学技术的不断进步,促进了分析化学理论和分析技术的发展,产生了许多新的测试方法和测试仪器。在分析实验室中,现代分析仪器所须采用的试样质量已经可以低至 10^{-13} g,体积可以小至 10^{-12} mL,检出限量可以达到 10^{-15} g,能够连续提供时间、空间分辨率很高的多维分析数据。而化学计量学的迅速兴起,已使分析化学由单纯的提供数据上升到从分析数据中充分获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者。

目前,生命科学、信息科学和计算机技术的发展,使分析化学进入了第三次变革。分析化学在测定物质的组成和含量的同时,还要对物质的状态(氧化-还原态、各种结合态、结晶态)、结构(一维、二维、三维空间分布)、微区、薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测[原位(In Situ)、活体内(In Vivo)、在线(Online)、线中(Inline)、实时(Realtime)分析]等分析测试及过程控制,甚至要求直接观察到原子和分子的形态与排列。计算机与分析仪器的联用,更是极大地提高了分析仪器提供信息的功能。现代分析化学正在向快速、准确、微量、微区、表面、自动化等方向发展。例如,新的过程光二极管阵列分析器(Process Diode Array Analyzer)可以做多组分气体或流动液体的在线分析,应用于试剂、食品、药物等生产过程中的产品质量控制分析,它在短短的 1 s 内就可以提供出 1 800 种气体、液体或蒸气的分析结果。

有机化学(Organic Chemistry)是研究碳氢化合物及其衍生物的一门学科。1928 年,德

国科学家维勒(F. Wohler)在加热氰酸铵(NH_4CNO)时获得了尿素,证明了有机物能够由无机物产生,宣告了生机论的破产。有机合成的迅速发展带来了有机化学的建立。

物理化学(Physical Chemistry)是应用物理测量方法和数学处理方法来研究物质及其反应,以寻求化学性质与物理性质之间本质联系的普遍规律。它主要包括化学热力学、化学动力学和结构化学三个方面的研究内容。化学热力学(Chemical Thermodynamics)研究化学反应发生的方向和限度。化学动力学(Chemical Dynamics)研究化学反应的速率和机理。结构化学(Structural Chemistry)研究原子、分子水平的微观结构以及这种结构和物质宏观性质间的相互关系。量子化学(Quantum Chemistry)是结构化学的一个重要领域,它以量子力学原理为基础,探讨各类化学键的本质以及原子与分子中电子运动与核运动的状态,从而在理论上阐明许多基本的化学问题。

高分子化学(Polymer Chemistry)研究的是高分子化合物的结构、性能、合成方法、反应机理和高分子溶液的性质。自20世纪30年代H. Staudinger建立高分子学说以来,高分子化学得到了飞速的发展。各种以高分子化合物为基础的具有独特优良性能的新型合成材料,如塑料、橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂等不断涌现,已被广泛应用于工农业生产及人们的日常生活之中。

今天,化学与物理一起成为当代自然科学的核心,它已成为高科技发展的强大支柱,与人类的生存息息相关。

当前化学发展的总趋势可以概括为从宏观到微观,从静态到动态,从定性到定量,从体相到表相,从描述到理论。化学在理论方面将会有更大的突破。在美国化学会成立一百周年纪念会上,原美国化学会会长G. T. Eaborg发表演讲时就指出:“化学必将有指数的而不是线性的增长。化学将在它对人类生活的影响方面发挥日益重大的作用。”

现代科学技术的迅猛发展,促进了不同学科的深入发展、交叉与融合,不同科技领域的共鸣与共振,必将爆发出更为惊人的综合效应。人类对物质世界的探索至广、至深,令人惊叹。目前,科学研究所涉及的空间线度可从 10^{-18} m (电子半径)到 10^{26} m (约100亿光年),纵贯44个数量级,人们凭借扫描隧道显微镜已经能比较直观地看到原子和分子的形貌;所涉及的时间范围可从 10^{-22} s (共振态粒子)到 10^{18} s (约100亿年),横穿40个数量级,人们运用闪光分解技术已经可以直接观测到化学反应最基本的动态历程,可以在飞秒级(10^{-15} s)的时间内追踪化学变化。与分子器件、纳米材料、生物体系的模拟有关的亚微观体系的研究备受青睐,纳米技术涉及原子或分子团簇、超细微粒并与微电子技术密切相关,不只有理论意义而且有实用意义。与此同时,人们把越来越多的注意力投向处理复杂性问题,特别是化学与生物学、生命科学相关联的一些领域。一些物理学的新思想,如非线性科学(Nonlinear Science)中的耗散结构理论、混沌(Chaos)理论、分形(Fractal)理论等在化学中的应用越来越广泛,前景引人注目。可以预测,在解决以开放、非平衡态为特点的生命体系中的化学问题时,必将引起化学领域的新突破。

2. 基础化学课程的基本内容

基础化学课程是对原无机化学和分析化学课程的基本理论、基本知识进行优化组合、有机结合而成的一门课程。其基本内容如下:

(1)近代物质结构理论 研究原子结构、分子结构和晶体结构,了解物质的性质、化学变化与物质结构之间的内在联系。

(2)化学平衡理论 研究化学平衡原理以及平衡移动的一般规律,具体讨论酸碱平衡、

沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

(3)元素化学 在化学元素周期律的基础上,研究重要元素及其化合物的结构、组成、性质的变化规律。

(4)物质组成的化学分析方法及有关理论 应用化学平衡原理和物质的化学性质,确定物质的化学成分、测定各组分的含量,亦即通常所说的定性分析和定量分析。掌握一些基本的分析方法。

因此,基础化学课程的基本内容可以简单归纳为“结构、平衡、性质、应用”八个字。学习基础化学,就是要理解并掌握物质结构的基础理论、化学反应的基本原理及其具体应用、元素化学的基本知识,培养运用无机化学及分析化学的理论去解决一般无机化学及分析化学问题的能力。

化学是一门以实验为基础的学科,化学实验始终是化学工作者认识物质、改变物质的重要手段。我国无机化学家、化学教育家戴安邦院士结合化学教育深刻指出,化学人才的智力因素由动手、观察、查阅、记忆、思维、想像和表达七种能力组成,这些能力能够在化学实验中得到全面的训练。因此,在学习化学基本知识、基本理论的同时,必须十分重视实验,进行严格、科学的实验基本操作训练,掌握实验基本技能,培养良好的科学素养。

强调化学实验的重要性并不意味着可以忽视理论的指导作用。理论能指导实践,理论也能指导学习。由现象的认识提高到理论的高度,是由感性认识到理性认识的飞跃。但是这种理性认识还必须回到实践中去,这是检验理论和发展理论的过程,是另一个更为重要的飞跃。

3. 无机及分析化学课程的学习方法

(1)科学方法和科学思维 科学的方法就是在仔细观察实验现象、搜集事实、获得感性知识的基础上,经过分析、比较、判断,加以推理和归纳,得到概念、定律、原理和学说等不同层次的理性知识,再将这些理性知识应用到实践中去,在实践的基础上又进一步丰富理性知识。学习无机化学及分析化学也是一个从实践到理论再到实践的过程,在整个过程中,人脑所起的作用就是科学思维。

(2)掌握重点,突破难点 要在课前预习的基础上,认真听课,根据各章的教学基本要求,进行学习。凡属重点一定要学懂学通,领会贯通;对难点要作具体分析,有的难点亦是重点,有的难点并非重点。努力学会运用理论知识去分析解决实际问题。

(3)学习中注意让“点的记忆”汇成“线的记忆” 记忆力的培养有四个指标,即记忆的正确性、敏捷性、持久性和备用性。对课程的基本理论、基本知识要反复理解与应用,在理解中进行记忆。把“一”记住了,真正理解了,“一”可以变成“三”。通过归纳,寻找联系,由“点的记忆”汇成“线的记忆”。

(4)着重培养自学能力 充分利用图书馆、资料室,通过参阅各种参考资料,帮助自己更深刻地理解与掌握课程的基本理论和基本知识。

(5)重视实验 结合实验,巩固、深入、扩大理论知识,掌握实验的基本操作技能,培养重事实、贵精确、求真相、尚创新的科学精神和实事求是的科学态度以及分析问题、解决问题的能力。

(6)了解化学史 化学在其形成、发展过程中,有无数前辈为此付出了辛勤的劳动,做出了巨大的贡献。他们的成功经验与失败教训值得我们借鉴,而他们那种不怕困难、百折不挠、脚踏实地、勤奋工作、严谨治学、实事求是的精神更是我们学习的榜样。

第 1 章 化学计量、误差与数据处理 (Stoichiometry, Error and Data Processing)

化学是一门实验科学,许多实验本身离不开计量,一个实验中往往有许多计量过程。

化学计量(Stoichiometry)主要包含化学中的测量(Measurement)及计算(Calculation)两个方面。在计量过程中,误差总是客观存在的。误差的产生具有一定的规律性。误差可以设法消除或减免。实验中通过计量得到的实验数据往往是有限的,数据处理就是要对这些计量所得的数据进行正确的取舍、表示和评价,以使实验结果尽量接近客观真实值。

1.1 化学中的计量

1.1.1 化学中的计量

化学工作中常常会遇到一些物理量的计量,例如质量、体积、长度、温度、压力、时间、物质的量和浓度等。根据国家法律规定,这些物理量必须采用国际单位制(International System of Units,简称 SI)规定的单位。

化学中常用的一些量及其单位见表 1-1。

表 1-1 化学中常用的一些量及其单位

量	量的符号	单位	单位符号	量	量的符号	单位	单位符号
元素的相对原子质量	A_r	—	1	物质 B 的质量浓度	ρ_B	千克每升	$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
物质的相对分子质量	M_r	—	1	相对密度(旧称比重)	d	—	1
摩尔质量	M	千克每摩尔	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	物质 B 的质量分数	ω_B	—	1
摩尔体积	V_m	立方米每摩尔	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	物质 B 的摩尔分数	x_B	—	1
物质 B 的相对活度	$a_{m,B}, a_B$	—	1	物质 B 的物质的量浓度	$c_B, [B]$	摩尔每立方米	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
物质 B 的活度因子	γ_B	—	1	物质 B 的质量摩尔浓度	b_B, m_B	摩尔每千克	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
密度	ρ	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$				

注:单位为 1 的量,往往称为无量纲量。

物质组成的量度有多种表示方法。按照国际标准和国家标准的规定,“B 的组成的量度有质量(摩尔)浓度、浓度或物质的量浓度和物质的质量分数(摩尔分数)”等表示方法。化学上还常用质量分数、质量浓度和滴定度等表示物质的组成。

1. 物质的量浓度

物质的量浓度 (Concentration of Amount - of - substance) (简称为浓度, Concentration) 是指单位体积溶液 (Solution) 所含溶质 (Solute) 的物质的量 (Amount of Substance)。

例如物质 B 的物质的量浓度以符号 c_B 或 $[B]$ 表示, 即

$$c_B = n_B / V \quad (1-1)$$

式中 n_B ——溶质 B 的物质的量;

V ——溶液的体积 (Volume)。

物质的量浓度的单位可以是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 也可以是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质的量浓度随着温度的变化而变化。

2. 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度 (Molality) 是指单位质量溶剂 (Solvent) 中所含溶质 B 的物质的量, 以 b_B 或 m_B 表示, 即

$$b_B = n_B / m_A \quad (1-2)$$

式中, m_A 为溶剂的质量。质量摩尔浓度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。质量摩尔浓度的优点在于其量值不随温度而变化, 这十分有利于在物理化学中对有关问题的讨论。

3. 摩尔分数

物质 B 的摩尔分数 (Mole Fraction of Substances) 是指物质 B 的物质的量与混合物总的物质的量之比, 以符号 x_B 表示, 即

$$x_B = n_B / n_{\text{总}} \quad (1-3)$$

物质的摩尔分数无量纲, 一般用以表示溶液中溶质、溶剂的相对量。

以上这几种物质组成的量度方法都是以物质的量为基础的。

物质的量 n 的单位为摩尔 (Mole)。摩尔是一个系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。如果系统中物质 B 的基本单元数目与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目一样多, 则物质 B 的物质的量 n_B 就是 1 mol 。

基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子, 或是这些粒子的特定组合。因此, 在涉及系统中物质 B 的物质的量 n_B 以及使用单位摩尔时, 必须注明基本单元, 否则就没有明确的意义。同样, 在涉及物质的量浓度、摩尔质量等时, 也必须指出基本单元。

4. 物质的质量分数

物质 B 的质量分数 (Mass Fraction of Substance) 是指物质 B 的质量与混合物质量之比, 一般以符号 ω_B 表示, 即

$$\omega_B = m_B / m \quad (1-4)$$

式中, m 为混合物的质量。物质的质量分数无量纲。也可以采用数学符号 % 表示物质的质量分数, 这种表示方法在物质组成的测定中应用较多, 也就是平常习惯采用的百分含量表示法。

5. 质量浓度

物质 B 的质量浓度 (Mass Concentration of Substance) 是指单位体积溶液中所含溶质 B 的质量, 一般以符号 ρ_B 表示, 即

$$\rho_B = m_B/V \quad (1-5)$$

式中, V 是指溶液的体积, 而不是溶剂的体积。质量浓度的单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 也可以采用 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

6. 滴定度

滴定度 (Titer) 是指与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量 (单位为 g), 用 T (待测组分/标准溶液) 来表示。滴定度是滴定分析中的专用表示法。例如 $T_{(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0.040\,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 表示每毫升 H_2SO_4 标准溶液相当于 $0.040\,01 \text{ g}$ NaOH 。在实际生产中, 常常需要测定大批试样中同一组分的含量, 这时若用滴定度来表示标准溶液所相当的被测物质的质量, 则计算待测组分的含量就比较方便。

若物质 B 与组分 X 之间按下式反应



则物质 B 的量浓度 c_B 与滴定度 $T_{X/B}$ 之间有如下关系

$$c_B = \frac{b}{x} \cdot \frac{T_{X/B}}{M_X} \cdot 10^3 \quad (1-6)$$

式中 M_X ——待测组分的摩尔质量;

X ——表示待测组分。

有时, 滴定度是指每毫升标准溶液所含溶质的质量。例如 $T_{(\text{I}_2)} = 0.014\,68 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 即指每毫升标准碘溶液含有碘 $0.014\,68 \text{ g}$ 。这种表示方法的应用范围不如上一种广泛。

【例 1-1】 已知浓盐酸的密度为 $1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 其中 HCl 的质量分数约为 37% , 求 $c_{(\text{HCl})}$ ①。

解 物质 B 的物质的量 n_B 与物质 B 的质量 m_B 之间有以下关系, 即

$$n_B = m_B/M_B$$

式中, M_B 为物质 B 的摩尔质量, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

因此, 得 1 L 浓盐酸中含有的 $n_{(\text{HCl})}$ 为

$$\begin{aligned} n_{(\text{HCl})} &= m_{(\text{HCl})}/M_{(\text{HCl})} \\ &= 1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1\,000 \text{ mL} \times 0.37/36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 12.1 \text{ mol}^{②} \end{aligned}$$

根据式(1-1), 得

$$c_{(\text{HCl})} = n_{(\text{HCl})}/V_{(\text{HCl})} = 12.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.2 滴定分析法概述

分析化学是化学表征和测量的科学, 它研究物质化学组成的分析方法以及有关理论, 其任务是鉴定物质的化学结构、化学成分及测定各成分的含量。

定量化学分析的方法主要有滴定分析法和质量分析法。两者将在后续章节中分别加以详细讨论。这里仅对滴定分析法作一概括介绍。

①量符号的附加记号除有些有特定位置外, 最常用的是右上角与右下角。此外, 当量的附加记号比较多时, 可以用括号齐线地置于量符号之后。

②严格来讲, 在采用有关的量方程进行运算的过程中, 式中的物理量代以数值时都应带有单位。为使算式简明起见, 以后本书在运算过程中一般采用只代入数值而不附单位, 仅在最后的结果上注明单位的习惯写法。



滴定分析法 (Titrimetry) 是最常用的以化学反应为基础的化学分析法,广泛应用于物质组成的测定。

1. 滴定分析的基本过程

滴定分析是用滴定管将标准溶液滴加到含有被测物质的溶液中,直到它们恰好反应完全为止,根据标准溶液的浓度、所消耗的标准溶液的体积、化学反应的计量关系以及被测物质的质量等关系,求得被测物质的含量。滴定分析中经常涉及如下术语。

标准溶液 (Standard Solution) 指已知准确浓度的试剂溶液,又称滴定剂 (Titrant)。

滴定 (Titration) 是指将滴定剂从滴定管滴加到含有被测物质溶液中去的过程。

化学计量点 (Stoichiometric Point) 是指加入的滴定剂与被测组分正好作用完全的点。化学计量点通常没有明显的外部特征,一般可以根据指示剂的变色来确定。

指示剂 (Indicator) 通常是一种通过改变颜色来指示终点到达的物质。

滴定终点 (Titration End - point) 是指滴定时指示剂刚好发生颜色变化的转变点,滴定就在此刻停止。

终点误差 (End - point Error) 是由于滴定终点与化学计量点不一定刚好符合,所造成的误差。终点误差是滴定分析误差的主要来源之一,其大小取决于化学反应的完全程度以及指示剂的选择是否恰当等因素。

2. 滴定分析法的分类与滴定方式

滴定反应 (Titration Reaction) 滴定分析所利用的化学反应。

根据滴定反应的类型不同,滴定分析法可以分为酸碱滴定法 (Acid - base Titration, 亦称中和滴定法)、沉淀滴定法 (Precipitation Titration, 亦称容量沉淀法)、配位滴定法 (Complexometric Titration) 以及氧化还原滴定法 (Redox Titration)。

适合用作滴定分析的化学反应必须具备以下基本要求:

(1) 反应能定量地按一定的反应方程式进行,无副反应发生,反应完全程度大于 99.9%。这是滴定分析法进行定量计算的依据。

(2) 反应能迅速完成。

(3) 有简便可靠的确定终点的方法。

凡能满足以上要求的反应就可以直接应用于滴定分析,即用标准溶液直接滴定进行测定。这种滴定方式称为直接滴定法。

凡是不具备滴定反应条件的反应,可以设法采用间接滴定法、置换滴定法、返滴定法等方式进行测定。

例如 Al^{3+} 与 EDTA 试剂之间的作用非常缓慢,不能用直接法滴定,但 Zn^{2+} 与 EDTA 的反应很快,而且又有合适的指示剂。因此,可以在 Al^{3+} 溶液中先加入一定量的过量的 EDTA 标准溶液并加热,待 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全后,再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定过量的 EDTA,这样就可以间接测得样品中 Al 或 Al_2O_3 的质量分数。这种滴定方式就是返滴定法。其他的滴定方式将在后续有关章节中讨论。

3. 标准溶液的配制与标定

配制标准溶液一般有下列两种方法。

(1) 直接法

准确称取一定量的物质,溶解后,定量转移到容量瓶内,稀释到一定体积,然后计算出该溶液的准确浓度。

可以用直接法配制标准溶液或标定溶液浓度的物质称为基准物 (Primary Standard Substance)。基准物必须具备下列条件:

- ①物质必须具有足够的纯度 ($>99.9\%$), 一般可用基准试剂或优级纯试剂。
- ②物质的组成 (包括结晶水) 与其化学式应完全符合, 如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。
- ③稳定。

另外, 作为基准物的物质的摩尔质量应尽可能大些, 以减小称量误差。常用的基准物有邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 金属 Zn 等。但是, 用来配制标准溶液的物质大多数不能符合上述条件, 此时必须用间接法配制。

(2) 间接法

粗略地称取一定量物质或量取一定体积溶液, 配制成接近于所需要浓度的溶液。然后用基准物或另一种已精确知道浓度的标准溶液来确定其准确浓度。这种确定浓度的操作过程称为标定 (Standardization)。

间接法配制溶液的计算以及确定基准物称样量的计算与一般定量计算相同。

1.1.3 化学中的计算

1. 一般定量计算

对于确定的化学反应



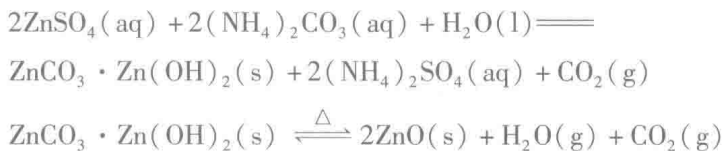
物质 B 的量与物质 A 的量之间存在以下关系:

$$n_{\text{B}} = (b/a)n_{\text{A}} \quad (1-7)$$

根据这种计量关系就可以进行有关的定量计算。

在实际工作中, 许多化学反应往往进行得不完全, 或者是有副反应发生, 如果要求算某产物的产率, 可以仍然以该反应为基础进行计算。

【例 1-2】 2 mol ZnSO_4 溶液与 2.1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应, 能得到多少克活性 ZnO? 已知有关反应如下:



解 根据反应方程式, 2 mol 的 ZnSO_4 与 2 mol 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应, 可以得到 2 mol 的活性 ZnO。显然 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 过量。

$$n_{(\text{ZnSO}_4)} = n_{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = n_{(\text{ZnO})} = 2 \text{ mol}$$

因此

$$\begin{aligned} m_{(\text{ZnO})} &= n_{(\text{ZnO})} \cdot M_{(\text{ZnO})} \\ &= 2 \times 81.39 \\ &= 163 \text{ g} \end{aligned}$$

2. 滴定分析中的定量计算

滴定分析中的定量计算主要包括直接法和间接法配制标准溶液时的有关计算、滴定分析测定结果的计算。

【例 1-3】 欲配制 $c_{(\text{HCl})} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 1 000 mL, 应量取 $c_{(\text{HCl})} =$

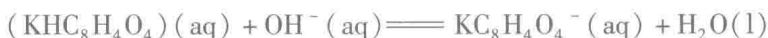
12 mol · L⁻¹ 的浓 HCl 多少毫升?

解 此题涉及有关溶液稀释的计算。虽然稀释前后溶液的体积发生了变化,但所含溶质的物质的量保持不变。因此如果稀释前浓度为 c_1 , 体积为 V_1 (mL); 稀释后浓度为 c_2 , 体积为 V_2 (mL), 则有

$$\begin{aligned}c_1 V_1 &= c_2 V_2 \\12 \times V_1 &= 0.2 \times 1\,000 \\V_1 &= 16.7 \approx 17 \text{ mL}\end{aligned}$$

【例 1-4】 选用邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 作基准物, 标定 $c_{(\text{NaOH})} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液的准确浓度。今欲控制耗去的 NaOH 溶液体积在 25 mL 左右, 应称取基准物多少克? 如改用草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 作基准物, 又应称取多少克?

解 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 为基准物时, 其滴定反应式为



有

$$\begin{aligned}n_{(\text{NaOH})} &= n_{(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} \\c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})} &= m_{(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} / M_{(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}m_{(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} &= c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})} \cdot M_{(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} \\&= 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.2 \\&= 1.021 \approx 1 \text{ g}\end{aligned}$$

若改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物时, 其滴定反应式为



有

$$\begin{aligned}n_{(\text{NaOH})} &= 2n_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \\c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})} &= 2m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} / M_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} &= [c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})} \cdot M_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}] / 2 \\&= (0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 126.1) / 2 \\&= 0.3152 \\&\approx 0.3 \text{ g}\end{aligned}$$

显然, 如果选择 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为基准物, 所需称样的量小多了, 相对来说, 称样时产生的误差就会大些。可见, 在标定 NaOH 时, 选用摩尔质量较大的邻苯二甲酸氢钾作基准物比选用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 要好些, 这样称样量大, 可以减小称量的相对误差。

【例 1-5】 测定工业纯碱中 Na_2CO_3 的含量时, 称取 0.2648 g 试样, 用 $c_{(\text{HCl})} = 0.1970 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定, 以甲基橙指示终点, 用去 HCl 标准溶液 24.45 mL。求纯碱中 Na_2CO_3 的质量分数。

解 该题涉及的滴定反应是



有

$$n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = n_{(\text{HCl})} / 2$$