

CHU HUA XUE XUE XI ZHIDAO

CHU HUA XUE XUE XI ZHIDAO

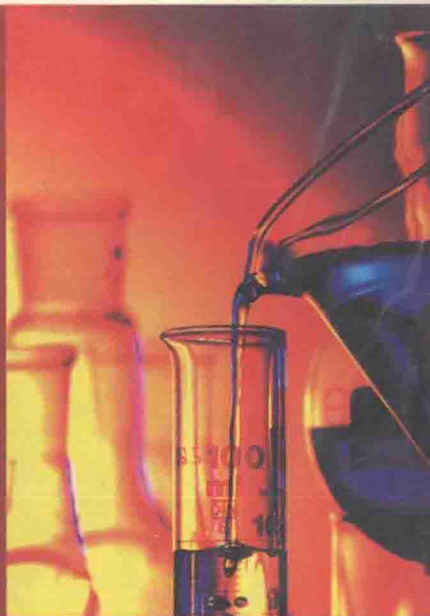
CHU HUA XUE XUE XI ZHIDAO

CHU HUA XUE XUE XI ZHIDAO

基础化学学习指导

■ 刘晓庚 主编

化学工业出版社



基础化学学习指导

刘晓庚



气象出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学学习指导/刘晓庚主编.-北京:气象出版社,
1999.9

ISBN 7-5029-2773-5

I. 基… II. 刘… III. 化学-高等学校-教学参考资料
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 38488 号

气象出版社出版

(北京市海淀区白石桥路 46 号 邮编:100081)

责任编辑:方益民 王祥国 终审:郭彩丽

封面设计:东 生 责任技编:陈 红 责任校对:方益民

* * *

北京市白河印刷厂印刷

气象出版社发行 全国各地新华书店经销

开本:787×1092 1/32 印张:11.375 字数:255千字

1999年9月第一版 1999年9月第一次印刷

印数:1—4000 定价:16.00元

ISBN 7-5029-2773-5/G·0841

前 言

大学教学改革正在深化。基础化学作为一门基础性学科,已成为许多专业的重要必修课程之一。本书是根据 1995 年全国高等农林院校基础化学教学大纲的要求,结合目前高等农林院校开设的《无机及分析化学》、《普通化学》、《基础化学》和《定量分析化学》等基础化学课程的教学实际而编写的教学参考书。

本书以解答学习基础化学的疑难点为核心。在编写上采取先对每章进行归纳小结,以典型例题来帮助读者学会解题方法和解题技巧,通过一定量的习题和自测题的练习来理解、掌握和巩固所学的化学知识。编写的重点放在解题上。根据“少而精,兼顾全面”的原则,精心选择了适合高等农林院校各专业和各层次基础化学教学需要的内容。全书共十四章,内容包括:溶液和胶体、化学热力学、化学平衡和化学反应速率、原子结构和分子结构、分析化学基础知识、酸碱平衡和酸碱滴定法、沉淀溶解平衡和沉淀滴定法、氧化还原反应和氧化还原滴定法、配位平衡和配位滴定法、无机物性质、分光光度法、电位分析法、色谱分析法、模拟试题和附录等。习题、自测题和模拟题的参考答案都附在书后的附录中。附录中还有基础化学教学科研中常用的重要书刊、中华人民共和国法定计量单位等内容。书中带*号的内容不属《无机及分析化学》的内容。

参加本书编写的有(按编写章序排列):徐贵祥(第一、三

章)、周德红(第二、四、十章)、任建敏(第五、七章)、胡春燕(第六、十三章)、刘晓庚(第八、十四章和附录部分)、白玲(第九、十一、十二章)。全书由刘晓庚统稿。刘晓庚担任本书的主编。按姓氏笔划为序:白玲、任建敏、周德红、胡春燕、徐贵祥为本书副主编。

在本书编写过程中,得到江西农业大学有关部门的领导及化学教研室全体教师的关怀和支持。也得到了江西省宜春农业专科学校曾锦萍老师的热情帮助,在此一并致以真诚的谢意。

由于时间仓促和编者水平有限,虽然经过全体编者多次讨论修正,但书中难免有不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

编者

1999年5月

于南昌

目 录

前言

第一章 溶液和胶体..... (1)

第二章 化学热力学 (21)

第三章 化学平衡和化学反应速率 (36)

第四章 原子结构和分子结构 (63)

第五章 分析化学基础知识 (89)

第六章 酸碱平衡和酸碱滴定法..... (107)

第七章 沉淀溶解平衡和沉淀滴定法..... (139)

第八章 氧化还原反应和氧化还原滴定法..... (157)

第九章 配位化合物和配位滴定法..... (201)

第十章 无机物的性质..... (232)

第十一章 吸光光度法..... (244)

第十二章 电位分析法..... (263)

第十三章 色谱分析法..... (276)

第十四章 模拟试题..... (291)

附录一、中华人民共和国法定计量单位表 (321)

附录二、一些非推荐单位、导出单位与SI单位的换算..... (323)

附录三、一些常用的物理常数 (324)

附录四、希腊字母表 (324)

附录五、国际原子量表 (325)

附录六、微溶化合物的溶度积 (326)

附录七、部分化合物的式量表 (328)

附录八、基础化学常用重要化学文献简介 (330)

附录九、习题、自测题、模拟试题部分参考答案 (333)

第一章 溶液和胶体

学习要求

1. 了解分散系的基本概念。
2. 掌握溶液组成量度的表示方法及其计算。
3. 了解溶液依数性的含义。掌握稀溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降、渗透压与溶液组成量度的关系,以及它们在农业生产中的实践意义。
4. 了解溶胶的光学、动力学和电学性质,掌握吸附的基本规律。掌握胶团的组成和结构,理解溶胶的双电层结构与溶胶稳定性之间的关系,掌握溶胶的聚沉作用原理。
5. 了解表面活性物质的含义,制备乳浊液的原理。

内容提要

1 分散系

1.1 体系和相

我们把所研究对象的整体(包括物质和空间)叫做体系。体系中物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分叫做相。它可分为:气相(g)、液相(l)、固相(s),相与相之间有明显的界面。

1.2 分散系的基本概念

一种或几种物质的微粒分散在另一种物质中所形成的体系叫做分散系。其中被分散的物质叫分散质(或分散相),分散质所处的介质叫分散剂(或分散介质)。

1.3 分散系的类型及特点

分散系按其分散质粒子大小的不同,可以分为三大类,见表 1-1。

表 1-1 按分散质粒子大小分类

分散系类型	分散质粒子直径	分散质	主要性质	实例			
				分散系	分散质	分散剂	
低分子或离子分散系	>1nm	小分子、离子或原子	均相、稳定、扩散快、能透过半透膜	食盐水	Na ⁺ 、Cl ⁻	H ₂ O	
胶体分散系	高分子溶液	1~100nm	大分子	均相、稳定、扩散慢、不能透过半透膜	血液	蛋白质	H ₂ O
	溶胶	1~100nm	分子的小聚集体	均相、较稳定、扩散慢、不能透过半透膜	AgI 溶胶	AgI	H ₂ O
粗分散系	>100nm	分子的大聚集体	多相、不稳定、扩散很慢、不能透过滤纸	泥浆	泥土	H ₂ O	

2 溶液组成量度的表示方法

溶液的组成量度就是指一定量溶液或溶剂中所含溶质的量,它可以用不同的方法来表示。

2.1 物质的量及其导出单位

物质的量 国际单位制的七个基本单位之一,它的符号为 n 。物质的量是反映某系统中所含物质基本单元为多少的物理量。物质 B 的 n 正比于特定单元 B 的数目(N_B),即

$$n_B = \frac{1}{L} N_B$$

式中 L 为阿伏加德罗常数, $L = (6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。 $\{L\}_{\text{mol}^{-1}}$ 等于 0.012kg 碳-12 的数目。

摩尔质量 物质 B 的质量(m_B)与物质 B 的物质的量(n_B)之比称为物质 B 的摩尔质量(M_B),即

$$M_B = \frac{m_B}{n_B} \quad (1-1)$$

摩尔质量的常用单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当摩尔质量(M_B)以 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位时,摩尔质量的数值等于物质 B 的相对分子(或原子)质量。

摩尔体积 物质 B 的体积(V)与物质 B 的物质的量(n)之比称为物质 B 的摩尔体积(V_m),即

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-2)$$

摩尔体积的常用单位为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 溶液组成量度的表示方法

表 1-2 溶液组成量度的表示方法

名称	定义	数学表达式	
物质的量浓度 (简称浓度)	溶质 B 的物质的量(n_B) 除以溶液的体积(V)	$c_B = \frac{n_B}{V}$	常用单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
质量分数	物质 B 的质量(m_B)与混 合物的质量(m)之比	$\omega_B = m_B/m$	无量纲量,常用来表示 固体试样中某组分的 相对含量
体积分数	在相同温度和压力下, 物质 B 的体积(V_B)与混 合物的体积(V)之比	$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$	无量纲量,常用来表示 混合气体中某组分气 体的相对含量
物质的量分数	物质 B 的物质的量(n_B) 与混合物中各组分的物 质的量之总和(n)之比	$x_B = \frac{n_B}{n}$	无量纲量
质量摩尔浓度	溶质 B 的物质的量(n_B) 除以溶剂的质量(m_A)	$b_B = \frac{n_B}{m_A}$	常用单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
质量浓度	物质 B 的质量(m_B)除以 混合物的体积(V)	$\rho_B = \frac{m_B}{V}$	常用单位 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

2.3 表示溶液含量和浓度的各物理量之间的换算

表示溶液含量和浓度的物理量之间的换算方程很多,应用也很灵活。

质量浓度和体积浓度之间可以借助溶液的密度(ρ)进行换算:

$$\text{溶液的密度}(\rho) = \frac{\text{溶液的质量}(m)}{\text{溶液的体积}(V)}$$

一些常用的换算方程:

$$\rho(B) = \rho w(B) \quad (1-3)$$

$$c(B) = \frac{\rho(B)}{M(B)} \quad (1-4)$$

$$c(B) = \frac{\rho w(B)}{M(B)} \quad (1-5)$$

$$c(B) = \frac{b(B)m(A)}{V} \quad (1-6)$$

$$b(B) = \frac{\rho(B)V/M(B)}{m(A)} \quad (1-7)$$

$$b(B) = \frac{w(B)/M(B)}{1-w(B)} \quad (1-8)$$

(此式适用于二组分体系)

3 稀溶液的依数性

实验发现溶液有四种性质主要由溶质粒子数的多少决定,而与溶质本性无关,它们是溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压。这四种性质为不同溶质的稀溶液所共有,而且溶液越稀,表现得越有规律性,故称为稀溶液的依数性或稀溶液的通性。

3.1 溶液的蒸气压下降

在同一温度下,纯溶剂的蒸气压 p_A^* (上标 *, 表示纯的) 与溶液的蒸气压 p 的差值 Δp 称为溶液的蒸气压下降,即 $\Delta p = p_A^* - p$ 。

对于难挥发、非电解质的稀溶液,蒸气压下降的定量关系为拉乌尔定律:

$$\Delta p = p_A^* \frac{n_B}{n_A + n_B} = p_A^* x_B \quad (1-9)$$

式中 n_A 、 n_B 分别为溶剂和溶质的物质的量。

对于稀溶液来说, $n_A \gg n_B$, 所以 $n_A + n_B \approx n_A$, 则

$$\Delta p = p_A^* \frac{n_B}{n_A}$$

$$\because n_B = b_B m_A \quad n_A = m_A / M_A$$

$$\therefore \Delta p = p_A^* \frac{b_B m_A}{m_A / M_A} = p_A^* M_A b_B$$

对于指定溶剂来说, p_A^* 、 M_A 都为常数, 两者乘积仍为常数, 即 $p_A^* M_A = k$ (常数)

$$\therefore \Delta p = k b_B \quad (1-10)$$

式(1-10)表示: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。其原因在于浓度越大, 则溶液表面被难挥发的溶质所占据的部分就越多, 故溶液的蒸气压下降亦越多。

3.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

液相的蒸气压等于外界压力时液体的温度称为该液体的沸点。在一定外压下, 纯物质的固相和液相蒸气压相等时的温度称为该物质的凝固点。

一切纯物质都有一定的沸点和凝固点。而溶液则由于蒸气压下降, 其蒸气压低于外界压力, 欲达外界压力必须升高温度, 此即溶液沸点上升。固相蒸气压随温度变化要比液相的大, 由于溶液的蒸气压下降, 欲使液相与固相的蒸气压相等必须降低温度, 此即溶液的凝固点下降, 即

$$\Delta t_b = t_b - t_b^*$$

$$\Delta t_f = t_f^* - t_f$$

式中 t_b 、 t_b^* 分别为溶液和纯溶剂的沸点, Δt_b 为溶液沸点的上

升; t_f 、 t_f^* 分别为溶液和纯溶剂的凝固点, Δt_f 为溶液凝固点的下降。

对于难挥发、非电解质的稀溶液, 其沸点上升和凝固点下降的定量关系为拉乌尔定律:

$$\Delta t_b = k_b b_B \quad (1-11)$$

$$\Delta t_f = k_f b_B \quad (1-12)$$

式中 k_b 、 k_f 分别为摩尔沸点上升常数和摩尔凝固点下降常数, 它们的单位为 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.3 溶液的渗透压

只允许溶剂分子通过而不允许溶质分子通过的薄膜叫半透膜。溶剂分子通过半透膜的单方面扩散现象叫渗透。溶液的渗透压是为阻止溶剂通过半透膜流入溶液所施加于溶液液面上的最小额外压力。

稀溶液的渗透压的定量关系为范特荷甫公式, 即

$$\Pi = c_B RT \quad (1-13)$$

或
$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT \quad (1-14)$$

式中 Π 为渗透压(kPa), c_B 为溶液浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), T 为绝对温度(K), R 为摩尔气体常数, 在标准状态下 $R = 8.314 \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

综上所述, 难挥发、非电解质的稀溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压与溶质的本性无关, 而只和溶液的浓度——溶质的粒子数目有关, 故叫稀溶液的依数性, 又称稀溶液定律。

电解质溶液也有蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降及渗透压等现象, 但是稀溶液定律所表达的这些依数性的定量关系不适用于电解质溶液。在电解质溶液中, 由于溶质发生电

离,使溶液中溶质粒子数增多,因而对上述性质的影响更大。

而对浓度不太大的一组溶液定性分析上述依数性质时,一般有:

同类物质:先看浓度,浓度越大,影响越大;

同一浓度的不同物质,其影响:强电解质最大,弱电解质次之,非电解质最弱。

4 胶体溶液

4.1 表面能和表面吸附

物质的表面分子和内部分子所处的环境不同,因而能量也不同。表面层分子比内部分子的能量高,这种高出的能量称为表面能。显然体系的分散程度越高,表面积就越大,表面能也越大。

物质表面分子具有表面能,因此表面分子能够吸附其它物质,从而降低表面能,使体系趋于稳定,可见吸附总是产生在表面(或界面)上。

一种物质的微粒(如分子、原子、离子等)自动聚集到另一种物质表面(或界面)上的过程称为吸附。具有很大聚集能力的物质称为吸附剂,被吸附的物质称为吸附质。

溶胶粒子的吸附属于溶液内固-液界面上的吸附。根据固体吸附剂对溶质的不同吸附,固体在溶液中的吸附可分为两类:分子吸附和离子吸附。

(1) 分子吸附

分子吸附是指固体吸附剂对溶液中以分子状态存在的物质的吸附,其吸附作用的强弱由吸附剂和吸附质的本性决定。

分子吸附的规律是“相似相吸”,即极性吸附剂易吸附极性分子,非极性吸附剂易吸附非极性分子。例如硅胶是极性吸附剂,在乙醇-苯二元溶液中主要吸附乙醇;活性炭是非极性

吸附剂,在上述溶液中主要吸附苯。

(2) 离子吸附

固体吸附剂在强电解质溶液中的吸附主要是离子吸附。离子吸附又可分为两种:离子选择吸附和离子交换吸附。

① 离子选择吸附

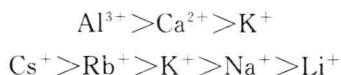
固体吸附剂在电解质溶液中优先选择其中一种离子的现象,称为离子选择吸附。

一般认为,固体优先选择吸附与它组成有关的离子。以溴化银固体来说,如果溶液中有过量的 Ag^+ 、 NO_3^- 离子,由于 Ag^+ 离子是溴化银的组成离子之一,因此优先被吸附,而使溴化银固体表面带正电荷, NO_3^- 离子则留在溶液中。

② 离子交换吸附

固体吸附剂从强电解质溶液中吸附某种离子的同时,吸附剂本身要有等电量的同符号离子交换到溶液中去,这种吸附称为离子交换吸附或离子交换。能进行离子交换的吸附剂称为离子交换剂。

不同的离子交换能力不同。一般来说,离子的电荷越高,交换能力越强;同电荷离子中,水合离子半径越小的离子交换能力越强。例如对于同一阳离子交换剂,下列两组离子的交换能力顺序为:



4.2 溶胶的性质

(1) 光学性质——丁铎尔效应

这是由于溶胶中的分散质粒子对光散射的结果。

(2) 动力学性质——布朗运动

胶体粒子在分散剂中的不规则运动称为布朗运动。布朗

运动是溶胶中分散质粒子本身的热运动以及不断热运动的分散剂分子对分散质粒子撞击的综合结果。

(3) 电学性质

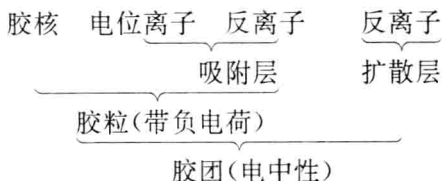
① 电泳 在外加电场作用下,溶胶中的分散质粒子在分散剂中定向移动的现象称为电泳。

② 电渗 在外加电场作用下,固定固相而使分散剂定向移动的现象称为电渗。

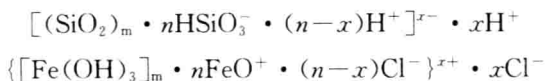
电泳和电渗都是在外加电场作用下产生的固、液两相间的相对移动现象,二者统称为电动现象。

4.3 胶团结构

溶胶的胶团具有双电层结构。如硫化砷溶胶的胶团结构示意图如下:



硅酸负溶胶和氢氧化铁正溶胶的胶团结构式分别如下:



在吸附层和扩散层形成的双电层间存在着电势差,习惯上称为 ζ 电势,因该电势与电泳等电动现象有关,故也称电动电势。 ζ 电势的大小反映溶胶稳定性的大小。

4.4 溶胶的稳定性和聚沉

4.4.1 溶胶的稳定性

溶胶是热力学不稳定体系,但是溶胶可以稳定存在相当长的时间,这说明溶胶具有暂时的聚结稳定性。

使溶胶稳定的主要因素有两个：一个是溶胶的双电层结构；另一个是双电层中各种离子溶剂化的作用。

由于双电层结构的存在使胶粒带电，同一种溶胶中的胶粒带有相同的电荷，从而阻止胶粒的聚结合并，保持了溶胶的稳定性。同时双电层中的离子都是溶剂合离子，并形成具有一定厚度和弹性的溶剂化膜，阻止了胶粒之间的直接接触，从而保持了溶胶的稳定性。双电层越厚，溶剂化膜越厚，胶团越稳定。

4.4.2 溶胶的聚沉

溶胶的稳定性只是暂时的、相对的和有条件的。一旦稳定性的条件受到破坏，溶胶粒子就会相互聚结变大，最后从分散剂中沉降分离出来，这个过程称为溶胶的聚沉。

影响溶胶聚沉的主要因素是：

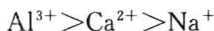
(1) 电解质对溶胶的聚沉作用

对溶胶起聚沉作用的电解质，主要是与胶粒所带电荷符号相反的离子，并且其价数越高，聚沉能力越强，这一规律被称为叔采-哈迪规则。

例如，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正溶胶聚沉的不同价负离子聚沉能力为：



使 As_2S_3 负溶胶聚沉的不同价正离子的聚沉能力为：



同价离子聚沉能力相近，但离子的大小不同其聚沉能力也有差别，如阴离子相同时，则：



这是因为在同族同价离子半径越大，其水合离子半径越小，越易靠近胶粒而发挥聚沉作用。这种将同价离子按聚沉能力大

小排成的顺序称为感胶离子序。

(2) 溶胶的相互聚沉

带相反电荷的溶胶互相混合时也会发生聚沉,这种现象叫做溶胶的相互聚沉作用。聚沉的程度取决于两种溶胶所带相反电荷的量之比,比值等于1(即溶胶混合物电价为零)时,聚沉最完全。

4.5 溶胶的制备

制备溶胶的方法大致分为两类:分散法和凝聚法。

4.6 凝胶

高分子溶液和某些溶胶在适当条件(如降低温度)下,可失去流动性,成为一种具有弹性的半固态物质,这种物质叫凝胶。生成凝胶的过程叫做胶凝作用。例如明胶、琼脂等加热溶解于水,冷却时就逐渐胶凝成凝胶。凝胶是普遍存在的,如日常生活中的果酱、粉皮、鲜肉等都是凝胶。

4.6.1 凝胶的结构

凝胶具有立体网状结构,这种立体网状结构是由于高分子很长,在相互接近时彼此可以在好几个地方形成结合点,交联起来形成的,自由水和结合水被包含在网状结构中不能自由流动,从而形成凝胶。

4.6.2 凝胶的类型

凝胶按其于干燥前后的性质可分为脆性凝胶和弹性凝胶两种。脆性凝胶(如硅胶)干燥后体积缩小不多,但失去弹性而变脆,易磨成粉末。弹性凝胶(如淀粉浆、白明胶)干燥后,体积缩小很多,但仍能保持弹性。

4.6.3 凝胶的性质

(1) 溶胀

干燥后的弹性凝胶,吸收溶剂后,体积会显著增大,这种