



卓越系列 · 教育部高职高专油气工程类

教指委推荐教材

油田基础化学

Youtian Jichu Huaxue

主编 张玉平



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

卓越系列

教育部高职高专油气工程类教指委推荐教材

油田基础化学

主 编 张玉平

江苏工业学院图书馆
藏书章



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

油田基础化学/张玉平主编. —天津:天津大学出版社,
2009.2

ISBN 978-7-5618-2943-1

I. 油… II. 张… III. 油田-应用化学-高等学校:技
术学校-教材 IV. TE31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 022323 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 廊坊市长虹印刷有限公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 169mm×239mm
印 张 15.5
字 数 331 千
版 次 2009 年 2 月第 1 版
印 次 2009 年 2 月第 1 次
印 数 1—3 000
定 价 25.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

本书根据高职高专教育专业人才的培养目标和规格编写,精选并整合高职高专石油工程技术专业所需的物理化学、有机化学、表面活性剂化学等基础理论知识,深入浅出地阐述油田化学基本理论,油田化学剂的基本性质、制备方法、用途等,着重培养学生的实际操作能力,具有较强的实用性和基础性。

本书由承德石油高等专科学校张玉平主编,由北京理工大学郭燕文副教授审定。全教材共分10章,内容包括绪论,溶液,酸碱平衡与酸碱滴定法,沉淀溶解平衡与沉淀滴定法,配位化合物与配位滴定法,氧化还原反应与电化学基础,有机化学基础知识,界面现象与胶体,表面活性剂和高分子。

教育部高职高专化工类专业教学指导委员会主任委员曹克广教授、教育部高职高专油气工程类专业教学指导委员会主任委员田乃林教授以及天津大学出版社在本书编写过程中给予了大力支持,并提出了许多宝贵意见,在此向他们一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2008年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 实训基本技能	1
1.2 有效数字	6
第 2 章 溶液	8
2.1 溶液的一般概念	8
2.2 溶液组成的表示方法	8
2.3 活度、活度系数和平衡常数	9
第 3 章 酸碱平衡与酸碱滴定法	11
3.1 酸碱电离理论	11
3.2 酸碱质子理论	13
3.3 酸碱离解平衡	14
3.4 酸碱溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算	15
3.5 缓冲溶液	21
3.6 酸碱指示剂	24
3.7 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	26
基本训练 酸碱标准溶液的配制和滴定终点练习	30
综合训练 酸碱标准溶液的标定	31
第 4 章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	35
4.1 沉淀溶解平衡	35
4.2 沉淀滴定法	45
第 5 章 配位化合物与配位滴定法	50
5.1 配位化合物与螯合物	50
5.2 配位平衡及其影响因素	53
基本训练 EDTA 标准溶液的配制和标定	59
综合训练 水的硬度的测定	61
第 6 章 氧化还原反应与电化学基础	64
6.1 氧化还原反应基本知识概述	64
6.2 原电池与电极电势	68
6.3 原电池的电动势与吉布斯自由能变	77
6.4 元素的标准电势图及应用	82
6.5 电化学的应用	84

第 7 章 有机化学基础知识	89
7.1 有机化合物概述	89
7.2 有机化合物的分类和官能团	90
7.3 碳原子和氢原子的类型	92
7.4 有机化合物的命名方法	93
7.5 有机化学反应的类型	102
7.6 各类有机化合物的性质	106
第 8 章 界面现象与胶体	153
8.1 气-液表面现象	153
8.2 气-固表面现象	156
8.3 固-液界面现象与液-液界面现象	159
8.4 胶体	162
综合训练 水的净化	169
第 9 章 表面活性剂	171
9.1 表面活性剂的一般特性及类型	171
9.2 表面活性剂的分类	171
9.3 表面活性剂的性能及其稀溶液特性	177
9.4 表面活性剂的 HLB 值	180
9.5 表面活性剂在固-液界面上的吸附	185
9.6 表面活性剂在油田中的应用	189
综合训练 活性剂类型的鉴别	192
基本训练 乳状液的制备和性质	194
第 10 章 高分子化合物	198
10.1 高分子化合物概述	198
10.2 高分子化合物的基本结构和基本特性	209
10.3 有机高分子材料的特性和应用	216
10.4 有机高分子材料的改性	223
10.5 油田常用高分子材料的合成、性质与应用举例	228
综合训练 聚丙烯酰胺的合成与水解	232
附录一 弱电解质的解离平衡常数	234
附录二 化合物溶度积常数	236
附录三 配位化合物的稳定常数	237
附录四 标准电极电势表	238
参考文献	242

第 1 章 绪 论

1.1 实训基本技能

1.1.1 实训要求

“油田基础化学”是一门实践性很强的课程。“油田基础化学”实训的目的是:加深学生对化学基本知识的理解,培养学生解决问题的能力;使学生熟练掌握油田基础化学的基本操作技能;使学生初步学会正确处理数据及表达结果的方法。

油田基础化学实训可以培养学生实事求是、严谨的科学作风和认真、细致、整洁的科学习惯,锻炼学生使其初步具有分析和解决石油工程类各专业领域的化学实际问题的能力。学生学习并掌握化学知识能更好地为钻井、采油、集输等生产作业的实践服务,也为其自身未来的工作打下坚实的基础。

为达到上述目的,本课程提出如下要求。

1) 预习

充分预习实训内容是做好实训的一个重要环节。预习时,应当了解和熟悉实训的目的、内容、原理、操作方法及注意事项等,并思考、估计每一个反应的预期结果。要根据不同的实训内容及指导教师的要求做好预习报告。如有需要,也可在教师的指导下到实训室进行预习。对于实训内容后面的思考题,预习时应认真思考。

2) 提问和检查

实训开始前由指导教师进行集体或个别提问和检查,一方面了解学生的预习情况,另一方面具体指导学生做好预习。检查的内容主要包括实训的目的、内容、原理、操作方法和注意事项等。如发现个别学生准备不够,教师有权要求他们停止进行本次实训,另外指定日期补做。

3) 进行实训

学生应遵守实训室规则,接受教师指导,按照实训教材上规定的方法、步骤及药品的用量进行实训。实训过程中要细心观察、如实记录,同时要深入思考并分析现象产生的原因。如有可能,可对实训结果进行初步计算或画出草图,以了解实训的进展。结束实训前应认真核对数据,并对最后结果进行估算,如有必要可以补测有关数据。如有疑问,可相互讨论或询问指导教师。每位学生必须准备一个实训记录本,所有数据都应完整、如实地记录。在实训室内应保持安静,不得高声说话及任意走动,严格遵守实训室安全规则,以保证实训顺利进行。实训中应注意爱护仪器、节约药

品。实训结束后应仔细清洗仪器,做好清洁卫生工作。

4)写实训报告

完成实训后,学生应当在指定时间内写好实训报告。撰写实训报告的目的不仅是向指导教师报告实训结果和自己对实训结果的分析,更重要的是锻炼学生总结和表达的能力。实训报告一般应包括实训目的、仪器装置、实训步骤、实训数据、数据处理、作图、问题及讨论等。实训目的的阐述应简单明了,说明所用实训方法和研究的对象。仪器装置用简图表示,并注明各部分的名称。实训数据应尽可能以表格形式表示。注意不要遗忘某些实训条件(如温度、大气压等)的记录。数据处理应写出计算公式,注明公式中所需的已知常数数值,并注明所用的单位。有时可以将实训数据和数据处理合并为一项。作图必须使用坐标纸,图要端正地粘贴在实训报告上。实训报告要描述清楚、结论明确、文字简练、书写整洁。

1.1.2 实训室注意事项

(1) 实训前清点仪器。如发现有破损或缺少,应立即报告教师,并按规定手续从实训准备室补领。实训时仪器如有损坏,亦应按规定手续向实训准备室换取新仪器。未经教师同意,不得挪用别的位置上的仪器。

(2) 实训时应保持肃静,集中思想,认真操作,仔细观察现象,如实记录结果,积极思考问题。

(3) 实训时应保持实训室和桌面清洁整齐。火柴梗、废纸屑、废液、金属屑等应投入指定容器或地点,严禁投入或倒入水槽内,以防水槽和下水道被堵塞和腐蚀。

(4) 要爱护国家财物,小心使用实训仪器和设备,注意节约水、电、药品。使用精密仪器时,必须严格按照操作规程进行,要谨慎细致。如发现仪器有故障,应立即停止使用并及时报告指导教师。药品应按规定量取用。药品自瓶中取出后,不应再倒回瓶中,以免带入杂质;取用药品后应立即盖上瓶塞,并随即将瓶放回原处,以免搞错瓶塞,沾污药品。

(5) 实训时必须按正确的方法操作,注意安全。

(6) 实训完毕后将玻璃仪器洗涤干净,放回原处。然后整理好桌面,将水槽和地面打扫干净,最后洗净双手。

(7) 实训完毕后必须检查电插头或闸刀是否拉开,水龙头、煤气龙头是否关闭等。实训室内的一切物品(仪器、药品和产物等)不得带离实训室。

1.1.3 实训室意外事故处理方法

(1) 若遇酒精、苯或乙醚等着火,应立即用湿布或沙土(实训室内应备有灭火沙箱)等扑灭。若遇电气设备着火,必须先切断电源,再用二氧化碳灭火器灭火。

(2) 遇有烫伤事故,可用高锰酸钾或苦味酸溶液揩洗灼伤处,再搽上凡士林或烫伤药膏。

(3) 若眼睛或皮肤溅上强酸或强碱,应立即用清水冲洗,然后再用碳酸氢钠溶液或硼酸溶液冲洗。

(4) 若吸入有毒气体,应立即到室外呼吸新鲜空气。

(5) 被玻璃割伤时,伤口内若有玻璃碎片,须先挑出,然后抹上碘酒并包扎。

(6) 遇有触电事故发生,应首先切断电源,然后视情况对触电者进行人工呼吸。

(7) 对伤势较重者应立即送医院治疗。

1.1.4 化学实训基本操作

1. 玻璃仪器的洗涤

为了保证实验结果的正确,必须将实验仪器洗涤干净。现以洗涤试管为例说明洗涤方法。在试管内装入约 $1/4$ 的水,摇荡片刻,倒掉。再装水摇荡,倒掉。若管内既不沾附水珠,也不成股流下,可认为试管基本上已洗涤干净。洗涤试管也可以使用试管刷,洗刷时应注意将试管刷前部的毛捏住放入试管内,以免铁丝顶端将试管戳破。如有需要,可用去污粉刷洗(但不要用于去污粉刷洗有刻度的量器,以免氧化刻度线)。

按上述方法将玻璃仪器洗净后,需再用去离子水(或蒸馏水)洗涤,以除去沾附在器壁上的普通水。洗涤的方法一般是用洗瓶向仪器内壁挤入少量水,同时转动仪器或变换洗瓶水流方向,使水能充分淋洗内壁。每次洗涤用水量不要太多,如此洗涤 2~3 次后即可使用。

如果仪器沾污得很厉害,可先用洗(涤)液处理。实验室中较常用的洗液是由重铬酸钾和浓硫酸配成的溶液。一般可将需要洗涤的仪器先在热洗液($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)中浸泡十几分钟,然后取出用水冲洗。用过的洗液如果不显示绿色($+3$ 价铬离子的颜色),仍可倒回原瓶再用。注意:洗液有强烈的腐蚀性,使用时必须小心。有油渍的仪器可先用热的氢氧化钠或碳酸钠溶液处理。

2. 天平的使用

实验室中由于对质量精确度的要求不同,需使用不同类型的天平进行称量。常用的天平有台秤、化学天平、分析天平和电子天平等。一般来说,台秤的感量(称量的精确程度)是 0.1 g ,化学天平的感量是 0.01 g ,分析天平的感量则为 0.0001 g 。电子天平可以有不同的感量。

在油田基础化学实验中经常使用台秤,如图 1.1 所示。

台秤在使用前须先把游码放在刻度尺的零处,检查天平摆动是否平衡。如果平衡,则指针摆动时指示的标尺格数左右应当相等,指针静止时应应对准标尺的中线。如果不平衡,可以调节螺旋使之平衡。

称量时,先将待称的物品放在台秤的左盘内,然后在右盘内添加砝码。砝码通常从大的加起,如果偏重就调换小的砝码。 10 g 以下的砝码用游码代替,直到天平平衡为止。台秤的砝码和游码可以用干净的手指直接拿取和移动。

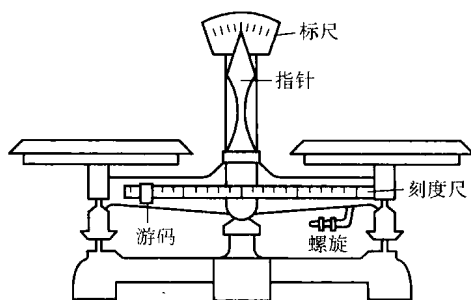


图 1.1 台秤

称量固体药品时,应在台秤的两盘内各放一张质量相仿的纸,然后用药匙将药品放在左盘内的纸上进行称量。称 NaOH、KOH 等易潮解或有腐蚀性的固体时,应用表面皿盛放称量。称量液体药品时,要用已称过质量的容器盛放药品。

3. 加热方式与加热操作

在实验室中,常使用酒精灯等进行加热操作。酒精灯的温度通常可达 $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$,酒精喷灯或煤气灯的最高温度通常可达 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

点燃酒精灯需用火柴,切勿用已点燃的酒精灯直接去点燃别的酒精灯。熄灭火焰切勿用口去吹。将灯罩盖上,酒精灯火焰即自行熄灭,然后再提起灯罩,待灯口稍冷重新盖上灯罩,这样可以防止灯口破裂。长时间加热时最好预先用湿布将灯身包住,以免灯内酒精受热大量挥发以致发生危险。酒精灯不用时,必须将灯罩盖好,以免酒精挥发。

电炉可以代替酒精灯或煤气灯加热。加热时应注意在玻璃器皿和电炉之间放一层石棉网,使受热均匀。

可用来加热的常用仪器有烧杯、烧瓶、锥形瓶、蒸发皿、坩埚、试管等。这些仪器一般不能耐受骤热,受热后也不能立即与潮湿或过冷的物体接触,以免由于骤热骤冷而破裂。烧杯、烧瓶和锥形瓶加热时必须放在石棉网上,否则容易因受热不均而破裂。蒸发皿、坩埚应放在泥三角上灼热,移动时必须用坩埚夹夹取。如果要在一定范围温度下进行较长时间的加热,则可使用水浴、蒸汽浴或砂浴等。

加热液体时,液体体积一般不应超过容器容积的一半。在加热前,必须将容器外壁擦干。如果加热潮湿的或加热后有水产生的固体时,应将试管口稍微向下倾斜,使管口略低于底部,以免在试管口冷凝的水流向灼热的管底使试管破裂。

在火焰上加热试管时,应使用试管夹夹住试管的中上部(微热时也可用拇指和食指持试管),试管与桌面成约 45° 的倾斜。如果加热液体,应先加热液体的中上部,慢慢移动试管热及下部,然后不时上下移动或不停地振荡试管,以使各部分液体受热均匀,避免管内液体因受热不均匀而骤然溅出。

4. 药品的取用

取用药品前应看清标签。如果瓶塞顶是扁平的,瓶塞取出后可倒置桌上;如果瓶

塞顶不是扁平的,可用食指和中指(或中指和无名指)将瓶塞夹住(或放在清洁的表面皿上),绝不可将它横放在桌上。固体药品需用清洁、干燥的药匙(塑料、玻璃或牛角的)取用,不得用手直接拿取。药匙的两端为大小两个匙,取用大量固体时用大匙,取少量固体时用小匙(取用的固体要放入小试管时,也可用小匙)。

液体药品一般可用量筒量取,或用滴管吸取。用量筒量取液体时,应左手持量筒,并以大拇指指示所需体积的刻度处;右手持药品瓶(药品标签应在手心处),瓶口紧靠量筒口边缘,慢慢注入液体到所指刻度。读取刻度时,视线应与液面在同一水平面上。如果不谨慎倾出了过多的液体,只可将多余液体弃用或给他人使用,不得倒回原瓶。用滴管将液体滴入试管中时,应用左手垂直持拿试管,右手持滴管橡皮头将滴管放在试管口的正中上方,然后挤捏滴管的橡皮头使液体滴入试管中。切记不可将滴管伸入试管中,否则滴管口极易沾有试管壁上的其他液体,下次再使用此滴管吸取药品则会玷污该瓶中的药品。若使用滴瓶中的滴管,使用后应立即插回原来的滴瓶中。不得把沾有液体药品的滴管横置或将滴管口向上斜放,以免液体流入滴管的橡皮头。

药品取用后,必须立即盖好瓶塞。实验室药品瓶的安放,一般均有一定的次序和位置,不得任意更动。若需移动药品瓶,使用后应立即放回原处。

取用浓酸、浓碱等腐蚀性药品时,要防止溅到眼睛、皮肤上或洒在衣服上。如果将酸、碱等洒在桌上,应立即用湿布擦去。如果溅到眼睛或皮肤上,要立即用大量清水冲洗。

5. 容量瓶的使用

容量瓶主要用来精确配制一定体积和一定浓度的溶液。如果用浓溶液(尤其是浓硫酸)配制稀溶液,应先在烧杯中加入少量去离子水,然后将一定体积的浓溶液沿玻璃棒分数次慢慢地注入水中。每次加入浓溶液后应进行搅拌。如果用固体溶质配制溶液,应先将固体溶质放在烧杯中用少量去离子水溶解,然后将杯中的溶液沿玻璃棒小心注入容量瓶中。再从洗瓶中挤出少量水淋洗烧杯及玻璃棒2~3次,并将每次淋洗的水注入容量瓶中,最后加水到标线处。但需注意,当液面接近标线时,应使用滴管逐滴将水加到标线处(注意:观察液面高度时,视线、液面与标线均应在同一水平面上)。塞紧瓶塞,将容量瓶倒转数次(此时必须用手指压紧瓶塞以免脱落),并在倒转时加以摇荡,以保证瓶内溶液浓度上下各部分均匀。容量瓶的瓶塞是磨口的,不能张冠李戴,一般可用橡皮圈将其系在瓶颈上。

6. 滴定管的使用

滴定管是精确量度液体的量器,刻度由上而下,与量筒刻度相反。常用的滴定管容量限度为50 mL,刻度为0.1 mL,而读数可估计到0.01 mL。滴定管的阀门有两种,一种是玻璃活塞,另一种是装在乳胶管中的玻璃小球。使用前,旋转玻璃活塞(切勿将活塞横向移动,以免活塞横向移动或脱出,使液体从活塞旁边漏失)即可使液体沿活塞当中的小孔流出;后者用大拇指与食指稍微捏挤玻璃小球旁侧的橡皮管,使之

形成一条缝隙,液体便从缝隙中流出。若要量度对玻璃有腐蚀作用的液体(如碱液),只能使用带橡皮管的滴定管(碱式滴定管)。若要量度能腐蚀橡皮的液体(如 KMnO_4 、 I_2 、 AgNO_3 溶液等),则必须使用带玻璃塞的滴定管(酸式滴定管)。

在使用酸式滴定管前,要在玻璃塞上涂抹润滑脂(一般可用凡士林代替)薄层。润滑脂的涂法如下:先将活塞取下,将活塞筒及活塞洗净并用滤纸碎片将水吸干;然后在活塞筒小口一端的内壁及活塞大头一端的表面分别涂抹一层很薄的润滑脂(活塞筒及活塞的中间小孔处不得沾有润滑脂);再将活塞小心塞好,旋转活塞,使润滑脂均匀地分布在磨口面上;最后检查是否漏水。滴定管在装入滴定溶液前,除了需用洗涤液、水及去离子水依次洗涤清洁外,还需要用少量滴定溶液(每次约 10 mL)洗涤 2~3 次,以免滴定溶液的浓度被管内残留水稀释。滴定管装好溶液后必须把滴定管阀门下端的气泡逐出,以免造成读数误差。滴定管应保持垂直。滴定前后均需记录读数,终读数与初读数之差就是溶液的用量。初读数应调节在刻度“0”或“0”之下。

7. 液体和固体的分离

常用的分离液体和固体的方法有过滤法和离心分离法两种。过滤法需用过滤器或滤纸,可在常压(普通过滤)或减压(如布氏漏斗抽气过滤)下进行。离心分离法无需用滤器或滤纸,而使用离心机。少量溶液与沉淀的混合物可用电动离心机进行离心分离。离心分离法操作简单而且迅速。将盛有溶液和沉淀物的离心管放入离心机试管套管内,打开开关使离心机旋转一定时间即可。停止离心操作时,应让试管套管自然停止转动,不可用手去按离心机的轴;否则,不仅易损坏离心机,而且会因骤然停止转动使已经沉淀的物质又翻腾起来。

8. 试纸的使用

实验室中常用的试纸有石蕊试纸、pH 试纸、醋酸铅试纸和碘化钾-淀粉试纸等。如用石蕊试纸测试溶液酸碱性时,先将试纸剪成小条放在干燥的表面皿上,然后用玻璃棒蘸取要测试的溶液滴在试纸的中部,观察试纸的颜色变化,确定溶液的性质。

1.2 有效数字

1.2.1 实验中的有效数字

实验中经常需要对某些物理量(如质量、体积等)进行测量。从仪器上能够直接读出(包括最后一位估计读数在内)的数字叫作有效数字。实验数据的有效数字与测量时所使用仪器的精确度有关。可见,有效数字中的最后一位不是十分准确的。因此,任何超过或低于仪器精确度的有效数字都是不恰当的。例如:对滴定管的读数 24.43 mL,既不能视为 24.430 mL,也不应视为 24.4 mL。

在确定有效数字的位数时,如果“0”在数字前面,只表示小数点的位置,并不包括在有效数字的位数中;如果“0”在数字的中间和最后,则表示一定的数量,应当包括在

有效数字的位数中。

1.2.2 有效数字的计算

在加减法中,计算结果中小数点后的位数,应与各加减数值中小数点后位数最少者相同。

例如: $0.0121+1.0568+25.64=26.7089$,应改为 26.71。

在计算中,也可先采用“四舍六入五留双”的规则弃去过多的数字,然后再进行计算。如上述 3 个数值之和可简单写为 $0.01+1.06+25.64=26.71$ 。

在乘除法中,计算结果的有效数字位数应与各数值中有效数字位数最少者相同,而与小数点的位置无关。

例如: 0.0121 、 1.0568 和 25.64 这 3 个数值相乘时,各数值的有效数字只要保留 3 位,其乘积为 $0.0121 \times 1.06 \times 25.6 = 0.328$ 。

1.2.3 其他说明

(1)对于以“0”结尾的正整数,可以认为它的有效数字不确定。如 25 000,这种数应根据实际有效数字情况改写成指数形式。如果为两位有效数字,则写成 2.5×10^4 ;如果为三位有效数字,则写成 2.50×10^4 。

(2)在计算过程中,可以暂时多保留一位有效数字,待到最后结果时,再根据“四舍六入五留双”的规则弃去过多的数字。

(3)对数值的有效数字位数仅由尾数的位数决定,首数只起定位作用,不是有效数字。例如: $C(H^+) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,它有两位有效数字,所以 $\text{pH} = 4.74$,其中首数“4”不是有效数字,尾数“74”是两位有效数字,与 $C(H^+)$ 的有效数字相同。

(4)化学计算中常会遇到表示分数和倍数的数字,如 $1 \text{ kg} = 1\,000 \text{ g}$,其中 1 000 不是测量所得,可看作是任意位数的有效数字。

第 2 章 溶 液

溶液(Solution)在生产实际和科学实验以及日常生活中都起着十分重要的作用。自然界中的一切生命现象都和溶液密切相关。许多化学反应也都是在溶液中进行的。

2.1 溶液的一般概念

一种物质以分子或离子的状态均匀地分散在其他物质中得到的分散系统称为溶液。一般地说,溶液中含量少物质称为溶质(Solute),其他的物质称为溶剂(Solvent)。水是最常用的溶剂,通常将水溶液简称为溶液。酒精、汽油和苯等也可用作溶剂,这样的溶液称为非水溶液。以下要讨论的溶液是指水溶液。

2.2 溶液组成的表示方法

溶液是含有一种以上物质的均相物系。在一定溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。为了确定溶液的状态和研究在溶液反应中各物质间的数量关系,必须知道溶液的浓度。浓度的表示方法很多,常用的有以下几种。

1. 溶质 B 的质量分数(Mass Fraction)

溶质 B 的质量分数是指以溶质 B 的质量在全部溶液的质量中所占的分数表示的溶液浓度,量纲为 1,符号用 w_B 表示。这种表示方法非常简便,在生产上经常使用。例如把 10 g NaCl 溶于 100 g 水中,就称此溶液 NaCl 的质量分数为 9.1%。

2. 溶质 B 的物质的量分数(摩尔分数)(Mole Fraction)

溶质 B 的物质的量分数是指以溶质 B 的物质的量与溶液总物质的量之比表示的溶液浓度,量纲为 1。对于液相和固相符号常用 x_B 表示,对于气相常用 y_B 表示。

设 n_A 和 n_B 分别为溶液中溶剂和溶质的物质的量,则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

显然,溶质和溶剂的摩尔分数之和应该等于 1。

思考:已知用 10 g 氯化钠和 90 g 水配制成的溶液,溶质氯化钠的质量分数为 10%。问该溶液氯化钠和水的物质的量分数各是多少?

(答案: $x_{\text{NaCl}}=0.033$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.967$)

实际上,在化学反应中物质的质量比是复杂的,但是摩尔比是简单的,所以用摩尔分数表示浓度可以和化学反应直接联系起来。

3. 溶质 B 的浓度(Concentration)

溶质 B 的浓度也称溶质 B 的物质的量浓度,是指溶质 B 的物质的量除以溶液体积表示的溶液浓度。通常单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,符号用 C_B 或 $[B]$ 表示。

思考:已知 10% 氯化钠溶液在 10 °C 时的密度 $\rho=1.07411 \text{ g/mL}$,则 C_{NaCl} 是多少?

(答案: $1.83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

这种浓度表示方法是实验室最常用的。只要用滴定管、量筒或移液管取一定体积的溶液,很容易计算其中所含溶质的物质的量。此法的缺点是溶液的密度随温度略有变化。

4. 溶质 B 的质量摩尔浓度(Molarity)

溶质 B 的质量摩尔浓度是指以溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量表示的溶液浓度。通常单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,符号用 b_B 或 m_B 表示。例如,将 58.5 g NaCl 溶于 1 000 g 水中或 5.85 g NaCl 溶于 100 g 水中,所得溶液的浓度都是 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

5. 比例浓度

实验室常用 1 : 1 盐酸来溶解矿物样。这种用比例表示的浓度指的是用市售浓盐酸(含 HCl 38%, $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和水按体积比 1 : 1 配制。取 100 mL 盐酸和 100 mL 水,配成溶液浓度为 1 : 1 的盐酸。这种表示方法极为简单,这样的溶液也最容易配制。但由于商品盐酸的浓度是粗略的,比例浓度当然也是粗略的。这种浓度表示方法也常用于硫酸、硝酸、氨水等市售试剂的配制。

6. ppm、ppb、ppt 浓度

当溶液浓度非常稀的时候,其他表示方法就不太方便,分析化学中常用 ppm,即百万分之一来表示稀溶液的浓度。ppm 来源于英文 Parts Per Million,即一百万份中的一份;相应的还有:ppb 和 ppt,分别表示十亿分之一(Parts Per Billion)和万亿分之一(Parts Per Trillion)。

总之,虽然浓度的表示方法多种多样,它们都表示溶质和溶剂的相对含量。根据需要,可以采用不同的表示方法,实际上摩尔分数、质量摩尔浓度和物质的量浓度用得最多。使用时,必须把三者的关系搞清楚。

2.3 活度、活度系数和平衡常数

2.3.1 离子活度与活度系数

离子在化学反应中表现出的有效浓度称为离子活度。离子的活度一般用 a 表

示。离子的活度 a 与浓度 c 的关系为

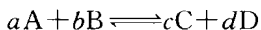
$$a = \gamma_i c$$

式中, γ_i 称为离子的活度系数, 是衡量实际溶液与理想溶液间差别的尺度。在极稀溶液中 $\gamma_i = 1, a = c$ 。

2.3.2 平衡常数的几种表示形式

常见的平衡常数表示形式有活度常数、浓度常数和混合常数等。现分别讨论如下。

设溶液中存在如下化学反应:



若反应物及产物均以活度表示, 其平衡常数为

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

式中, K^0 为活度常数, 又称热力学常数, 它只受温度影响。

若产物及反应物均以浓度表示, 其平衡常数为

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

式中, K 为浓度常数。例如: $HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$, 则

$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

K_a 为 HB 的浓度常数。

若仅将 H^+ (或 OH^-) 用活度表示, 其他组分用浓度表示, 则

$${}_{\text{mix}} K_a = \frac{a_{H^+} [B^-]}{[HB]}$$

${}_{\text{mix}} K_a$ 为混合常数, 与温度及离子强度 I 有关。

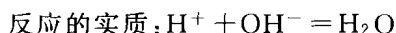
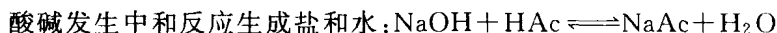
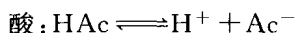
在这里需要注意: 若仅涉及酸碱平衡的处理, 当溶液浓度不太高且对准确度要求不高时 (通常大多为这种情况), I 的影响可以忽略, 即可用 K^0 代替 K 进行计算, 分析化学中一般用这种方法; 若对准确度要求较高, 则必须考虑 I 的影响 (如标准缓冲溶液 pH 的计算)。

第 3 章 酸碱平衡与酸碱滴定法

为了讨论酸碱平衡,首先要确立酸碱的概念。在生产实践中,人们对酸碱的认识已经历二百多年。最初人们对酸碱的认识是基于它们所表现出的不同性质,认为具有酸味、能使蓝色石蕊变红的物质是酸;而具有涩味、滑腻感,能使红色石蕊变蓝,并能与酸反应生成盐和水的物质是碱。随着科学技术的发展,人们又提出了一系列的酸碱理论,其中比较重要的有酸碱电离理论、酸碱质子理论、电子理论等。本章着重讨论酸碱质子理论的有关问题,因为质子理论既适用于水溶液体系,也适用于非水溶液系统和气体间反应体系,且能够定量处理。

3.1 酸碱电离理论

酸碱电离理论是阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)在 1887 年提出的。酸碱电离理论认为,凡是在水溶液中能够电离产生 H^+ 的物质叫酸(Acid),能电离产生 OH^- 的物质叫碱(Base);酸碱的相对强弱可以根据它们在水溶液中电离出 H^+ 或 OH^- 程度的大小来衡量。根据上述酸碱定义,酸碱的性质主要是 H^+ 和 OH^- 的性质,酸碱中和反应的实质就是 H^+ 和 OH^- 结合为水的反应。酸和碱的反应称为中和反应,酸碱反应的产物主要是作为溶剂的水和盐类。如:



根据电离学说,酸碱的强度可用电离度 α 来表示。电离度是指电离平衡时,已电离分子数占电离前原有分子总数的百分数。但实际应用时常以已电离的电解质浓度占电解质初始浓度的百分数来表示。

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{N_{B,0} - N_{B,eq}}{N_{B,0}} \times 100\% \\ &= \frac{c_{B,0} - c_{B,eq}}{c_{B,0}} \times 100\%\end{aligned}$$

对于弱电解质而言,在水溶液中仅仅是部分电离,因此电离度表示弱电解质达到电离平衡时的电离的百分数。

设 HA 为一元酸,它在水溶液中存在如下平衡: