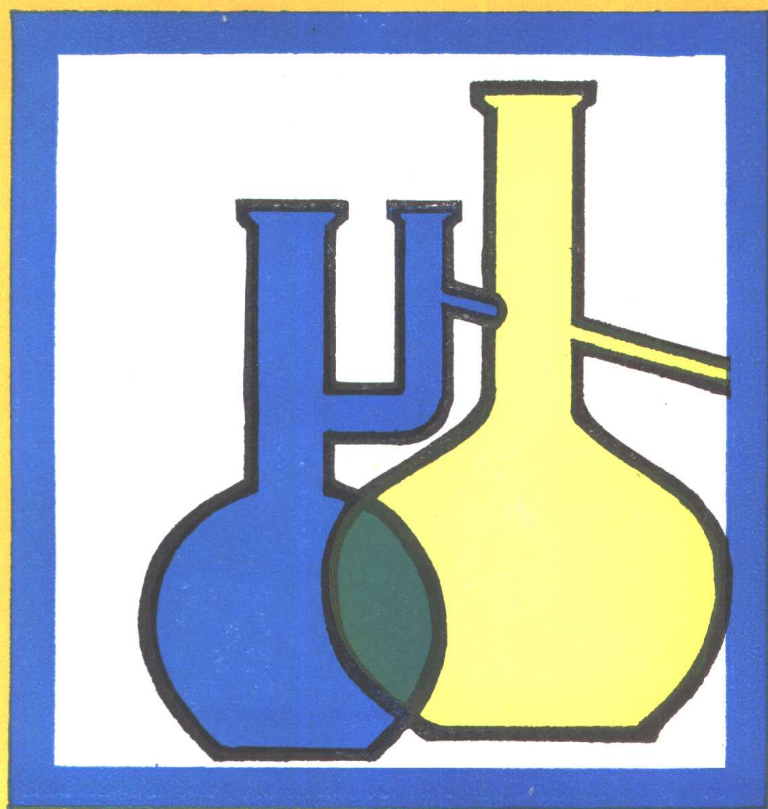


(供基础、预防、临床、口腔医学类专业用)

基础化学实验



江世益 主编
人民卫生出版社

基础化学实验

(供基础、预防、临床、口腔医学类专业用)

江世益 主编

丁绪亮 主审

王春荣 卢炯华 江世益
乔文建 庄碧年 沙崑冈 编写
李毓琦 袁君娉 路生满
(按姓氏笔画为序)

人民卫生出版社

基础化学实验

江世益 主编

人民卫生出版社出版

登记证号：(京) 081号

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京市卫顺排版厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 54印张 117千字

1990年7月第1版 1990年7月第1版第1次印刷

印数：00,001—1,505

ISBN 7-117-01306-0/R·1307 定价：2.75元

〔科技新书目216 — 193〕

前 言

为了加强实验指导,在修订《基础化学》(第三版)的同时,决定编写《基础化学实验》试用教材。希望通过它,使学生能够掌握化学中的实验方法和基本操作技能,并进一步培养学生严谨的科学态度,仔细观察实验现象,正确记录实验数据和处理数据以及分析问题和解决问题的能力。

编写时考虑到实验内容应紧密与理论教材相结合,并特别注意要求学生通过实验逐步建立“量”的概念和比较熟练地掌握常用的仪器,特意增加了学生使用酸度计和分光光度计的次數。

全书包括基本操作训练、化学原理验证、定量分析方法和与医学应用有关的实验共34个,其中有一些基本要求相同或类似的实验,各院校可按不同学制、不同专业的要求结合各自设备情况选用。附录中编有常用仪器的基本操作方法。对于五年制的基础、预防、临床、口腔医学等专业,一般可选做15~18个实验,每个实验3学时。

全书采用中华人民共和国法定计量单位。

本书由南京医学院丁绪亮教授主审,上海医科大学江世益主编,参加编写的还有王春荣(白求恩医科大学)、卢炯华(上海医科大学)、庄碧年(南京医学院)、乔文建(同济医科大学)、李毓琦(华西医科大学)、沙崑冈(湖南医科大学)、袁君娉(湖北医学院)、路生满(中国医科大学)(以姓氏笔画为序)。

上海医科大学王广治绘制了全书插图,陆珊、钮敏兰预试了全部实验,在此谨致谢意!

鉴于编者水平有限,书中存有不妥和错误之处,敬请批评指出。

编 者

目 录

前言

实验一	食盐的精制	1
实验二	硫酸亚铁铵的制备	3
实验三	化学反应速度与活化能的测定	4
实验四	凝固点降低法测定相对分子质量	6
实验五	同离子效应和溶度积原理	8
实验六	缓冲溶液	9
实验七	配位化合物的生成和性质	11
实验八	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 配离子稳定常数的测定	13
实验九	磺基水杨酸与 Fe^{3+} 离子形成配合物的组成和稳定常数的测定	16
实验十	配合物中心离子 d 轨道分裂能的测定	19
实验十一	氧化还原与电极电位	20
实验十二	醋酸离解度与离解常数的测定	23
实验十三	溶胶的制备、净化和性质	24
实验十四	PbCl_2 标准焓变 (ΔH) 的测定方法	27
实验十五	分析天平称量练习	29
实验十六	酸碱标准溶液的配制及标定	30
实验十七	草酸含量的测定	32
实验十八	硼砂含量的测定	33
实验十九	NaOH 、 Na_2CO_3 混合碱分析	34
实验二十	食醋中总酸度的测定	35
实验二十一	氢氧化钠滴定磷酸的电位滴定曲线	56
实验二十二	KMnO_4 标准溶液的配制及标定	38
实验二十三	KMnO_4 法测定双氧水中 H_2O_2 的含量	39
实验二十四	硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定	40
实验二十五	碘标准溶液的配制及标定	42
实验二十六	维生素 C 含量的测定	43
实验二十七	葡萄糖含量的测定	44
实验二十八	NaClO 溶液中有效氯含量的测定	45
实验二十九	EDTA 标准溶液的配制及标定	46
实验三十	水样中总硬度的测定	48
实验三十一	邻二氮菲分光光度法测定铁	50
实验三十二	高锰酸钾的吸收光谱	51
实验三十三	测定溶液渗透压并观察红细胞在低渗、等渗和高渗溶液 中的不同形态	52

实验三十四 氟离子选择性电极法测定自来水中微量氟·····	53
附录一 分析天平的构造和使用·····	56
附录二 滴定分析仪器及其基本操作·····	61
附录三 pH-2 型酸度计·····	66
附录四 721 型分光光度计·····	69
附录五 751 型分光光度计·····	72
附录六 电动离心机的使用方法·····	75
附录七 FM-5J 简易型冰点渗透压计·····	76
附录八 pH-2 型酸度计测定氟离子的操作方法·····	77
附录九 部分常见元素的国际原子量表·····	78

实验一 食盐的精制

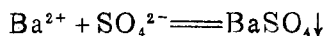
(一) 目的要求

1. 熟悉常用玻璃仪器的洗涤及使用方法。
2. 掌握台平的使用、固体物质的研磨、溶解、过滤、蒸发和结晶等基本操作。
3. 了解食盐精制的原理及方法。

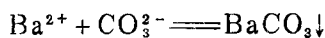
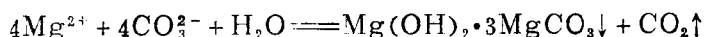
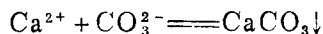
(二) 原理

配制生理盐水所用的 NaCl 都是以食盐为原料精制而成的。粗盐中含有 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、和 SO_4^{2-} 等离子的可溶性杂质，以及泥沙等其他不溶性杂质。不溶性的杂质可用过滤方法除去。

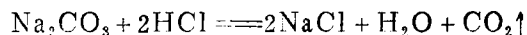
可溶性杂质可用适当的试剂使其生成难溶化合物沉淀而除去。一般是先在食盐溶液中加入 $BaCl_2$ 溶液，以除去 SO_4^{2-} 离子：



继而在溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和过量的 Ba^{2+} 离子：



过量的 Na_2CO_3 可用盐酸中和：



除去杂质后的溶液，再经蒸发、结晶、过滤及干燥，便可得到精制氯化钠。

(三) 仪器和试剂

台平、研钵、烧杯 (50ml)、量筒 (10ml, 50ml)、漏斗、蒸发皿、洗瓶、试管 (15×150)、玻棒、煤气灯 (或酒精灯)、漏斗架、试管架、铁三角架、石棉网、药匙、剪刀、滴管、铁台、铁架、布氏漏斗、吸滤瓶、水流抽气泵。

粗食盐、 $BaCl_2$ ($1mol \cdot L^{-1}$)、 Na_2CO_3 (饱和)、 HCl ($6mol \cdot L^{-1}$)、 HAc ($6mol \cdot L^{-1}$)、 $NaOH$ ($2mol \cdot L^{-1}$)、 $(NH_4)_2C_2O_4$ (饱和)、镁试剂。

pH 试纸、滤纸。

(四) 实验步骤

1. 粗盐的精制

(1) 称量与溶解：用台平称取粗盐 5g 置于研钵中，研碎后转入 50ml 小烧杯中，加入蒸馏水 20ml，加热搅拌使其溶解。此时不溶性杂质则沉淀于烧杯底部。

(2) SO_4^{2-} 离子的除去 将盛有溶液的烧杯置石棉网上加热至近沸，边搅拌边逐滴加入 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 $BaCl_2$ 溶液 2ml，继续加热 5min (使 $BaSO_4$ 沉淀颗粒长大较易于沉淀和过滤)。将烧杯从石棉网上取下，待沉淀沉降后，于上清液中加入几滴 $6mol \cdot$

L^{-1}HCl 和 2 滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液, 检查 SO_4^{2-} 离子是否除尽。若无新沉淀生成, 即可过滤, 弃去沉淀。

(3) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 等离子的除去 将上述滤液加热至近沸、边搅拌边滴加饱和 Na_2CO_3 溶液, 直至无沉淀生成为止 (约 2ml), 静置、过滤、弃去沉淀。

(4) 剩余 CO_3^{2-} 离子的除去 将上述滤液加热, 在搅拌下滴加 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中和滤液至呈微酸性 (pH 约为 6, 用 pH 试纸检查)。

(5) 蒸发、干燥处理 将上述滤液转入洗净的蒸发皿中, 蒸发浓缩至有大量结晶析出时, 用布氏漏斗抽滤, 用滤纸吸干晶体。

$$\text{精制食盐的产率} = \frac{\text{精盐重量}}{\text{粗盐重量}} \times 100\%$$

2. 精盐纯度的检验 取粗盐与精盐 (自制) 各 1g, 分别溶解于 5ml 蒸馏水中, 过滤。以此两份滤液分别进行纯度的检验。

(1) SO_4^{2-} 离子的检验: 取上述滤液各 1ml, 分别置于两支试管中, 各加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液 2 滴, 若有白色沉淀生成, 再加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 至溶液呈酸性, 沉淀如不溶解, 表示有 SO_4^{2-} 离子存在。比较两支试管的结果。

(2) Mg^{2+} 离子的检验: 取上述滤液各 1ml, 分别置于两支试管中, 并各加入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液 5 滴和镁试剂 2 滴, 若有天蓝色沉淀生成, 表示有 Mg^{2+} 离子存在。比较两支试管的结果。

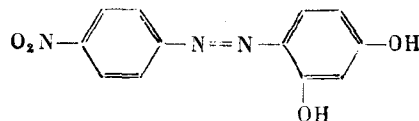
(3) Ca^{2+} 离子的检验: 取上述滤液各 1ml, 分别置于两支试管中, 各加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液, 使滤液呈酸性。再分别加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 试液数滴, 若有白色沉淀生成表示有 Ca^{2+} 离子存在。比较两支试管的结果。

(五) 思考题

1. 在除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子时, 为什么要先加 BaCl_2 溶液, 然后再加 Na_2CO_3 溶液?
2. 产率偏大与偏小的原因各何在?

附注: 所得氯化钠中仍含有 K^+ 离子, 要制取不含 K^+ 离子的精制食盐, 可以利用 KCl 在不同温度时溶解度有很大差异而 NaCl 在不同温度时的溶解度差异不大进行分离。

镁试剂: 学名为对-硝基苯偶氮间苯二酚, 其结构式为:



它是一种有机染料, 在碱性环境中呈红色或紫色, 被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附后呈天蓝色沉淀。

Mg^{2+} 离子对此反应有干扰, 也能产生草酸盐沉淀。但 MgC_2O_4 能溶于 HAc 溶液, 而 CaC_2O_4 则不溶于 HAc 溶液中。故在溶液中加入 HAc 溶液以排除 Mg^{2+} 离子的干扰。

(湖北医学院 袁君娉)

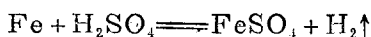
实验二 硫酸亚铁铵的制备

(一) 目的要求

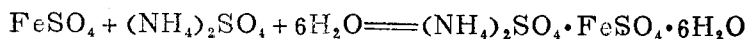
1. 了解复盐的制备方法。
2. 掌握水浴加热、固体物质的溶解、过滤、减压过滤、蒸发、结晶和干燥等基本操作。

(二) 原理

铁溶于稀硫酸中，生成硫酸亚铁：



在水溶液中，硫酸亚铁与硫酸铵可按下式形成溶解度较小的浅绿色的硫酸亚铁铵复盐晶体，这种复盐晶体称为 Mohr 盐。



Mohr 盐较一般的亚铁盐稳定，在空气中不被氧化，在定量分析中常用以配制成含 Fe^{2+} 离子的标准溶液。

(三) 仪器和试剂

台平、锥形瓶 (250ml)、量筒 (50ml、10ml)、水浴锅、漏斗、烧杯 (50ml)、蒸发皿、布氏漏斗、水流抽气泵、吸滤瓶、煤气灯 (或酒精灯)、滴管、漏斗架、玻璃棒。

铁粉或铁屑、 H_2SO_4 ($3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (固体)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95% v/v)、铁钉。

滤纸。

(四) 实验步骤

1. 硫酸亚铁的制备 称取铁粉 4g，置于锥形瓶中，用少量水将铁粉润湿，加入 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 30ml，在通风橱内用水浴加热，使铁粉与 H_2SO_4 溶液充分反应。由于在反应过程中水份的不断蒸发，应随时补加蒸馏水，以维持原来体积。水浴加热至反应基本上不再有气泡冒出时，趁热过滤，滤液承接在清洁的蒸发皿中（蒸发皿中放一枚铁钉），用少量热水洗涤锥形瓶和滤纸上的残渣。

2. 硫酸亚铁铵的制备 称取硫酸铵 9.5g，置于小烧杯中，加入水 12ml，适当加热使成饱和溶液，然后加入 FeSO_4 溶液中，搅匀，继而在水浴上加热浓缩至溶液表面刚出现薄层的结晶为止，放置片刻，让溶液自然冷却，即得到硫酸亚铁铵晶体，在布氏漏斗中减压过滤，然后用少量 95% v/v $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 洗涤，继续抽滤，以除去晶体表面水份。将晶体转移于两张滤纸之间，轻压吸去残余母液，用台平称出晶体重量，按下式计算硫酸亚铁铵产率。

$$\text{硫酸亚铁铵产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

(五) 思考题

1. 本实验使用的原料有Fe、H₂SO₄、(NH₄)₂SO₄三种, 计算硫酸亚铁铵产率时应以那种原料为基准?为什么?

2. 为什么制备硫酸亚铁铵晶体时, 溶液必须呈酸性?

附注: 如以铁屑为原料, 应先除去表面油污, 其方法为: 称取铁屑 4g置于锥形瓶内, 加 10% w/v Na₂CO₃溶液 20ml, 小火加热 10min, 用倾泻法弃去碱液, 然后用水洗净铁屑。

(同济医科大学 乔文建)

实验三 化学反应速度与活化能的测定

(一) 目的要求

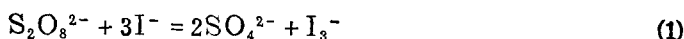
1. 验证浓度、温度、催化剂对反应速度影响的理论。
2. 根据 Arrhenius 方程式, 学会用作图法测定反应活化能。
3. 学会刻度吸管的准确操作方法以及在水浴中保持恒温的操作。

(二) 原理

在水溶液中, 过硫酸铵与碘化钾发生如下反应:



其离子反应方程式为:

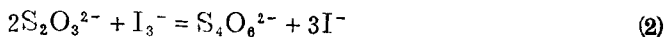


此反应的反应速度 (v) 与反应物浓度的关系可用下式近似表示:

$$v = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n$$

$m + n$ 为反应级数, 根据实验测定 $m = 1$ 、 $n = 1$ 。故此反应为二级反应。

为了能测定出在一定时间 (Δt) 内过硫酸铵的改变量 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, 应在混合 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液与 KI 溶液的同时加入一定体积已知浓度的含有淀粉指示剂的 Na₂S₂O₃ 溶液, 这样, 在反应(1)进行的同时也进行着如下反应:



在上述两反应中, 反应(2)能瞬间完成, 反应(1)却慢得多。由于反应(1)生成的 I₂ 立即与 S₂O₃²⁻ 离子作用, 生成了无色的 S₄O₆²⁻ 和 I⁻ 离子。因此, 在开始的一段时间内未见有 I₂ 与淀粉作用所显示的蓝色。但一旦 Na₂S₂O₃ 耗尽, 由反应(1)继续生成的微量 I 就迅速与淀粉作用, 使溶液显示蓝色。

从方程(1)与(2)可知, 反应消耗的 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1:2$, 即

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2} = \frac{1}{2}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

由于在 Δt 时间内 S₂O₃²⁻ 离子全部耗尽, 剩余浓度为零, 故此时消耗的 (NH₄)₂S₂O₈ 实际上是反应开始时 Na₂S₂O₃ 浓度的二分之一。

因此

$$\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

得

$$k = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2\Delta t[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]}$$
$$v = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2\Delta t}$$

另外, 反应速度常数 k 与温度、活化能之间有如下关系, 即 Arrhenius 方程式:

$$\lg k = \frac{-E_a}{2.303RT} + C$$

其中 E_a 为活化能, R 为气体常数 ($8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)。测定在不同温度时的 k 值, 以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 可得一直线, 其斜率 (s) = $\frac{-E_a}{2.303R}$ 。

(三) 仪器和试剂

试管 (15×150)、恒温水浴槽、刻度吸管 (10ml)、量筒 (10ml)、秒表、温度计、洗耳球、锥形瓶 (50ml)。

KI ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、淀粉溶液 (0.2% w/v)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

(四) 实验步骤

1. 浓度对化学反应速度的影响 按表中实验编号 1~3 号的用量, 用量筒量取 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液与淀粉溶液, 另用 10ml 刻度吸管 (使用方法详见附录二《滴定分析仪器及其基本操作》) 吸取 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液与 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液均盛于 50ml 锥形瓶中混匀, 然后用试管盛放所需 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 待准备就绪后, 将锥形瓶和试管放在 20°C 水浴槽中恒温 10min, 迅速将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液倒入锥形瓶中, 立即按动秒表, 并摇动锥形瓶。在溶液刚出现蓝色时, 立即停表计时, 将实验结果填入表 3-1 中。

为了使溶液的离子强度和总体积不变, 所减少的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液用量可用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液补充。

2. 温度对反应速度的影响 按上述方法, 将盛有按表中实验编号 4~6 号的用量所量取溶液的锥形瓶和试管放在规定温度 (6 号的实验在室温进行) 的水浴槽中恒温 10min 后 (使锥形瓶及试管中溶液的温度与水浴温度一致), 将小试管中的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液迅速倒入锥形瓶中, 立即记录时间, 并不断摇动锥形瓶至溶液刚出现蓝色为止, 停表计时 (注意: 锥形瓶仍置于恒温水浴槽中), 将实验结果填入表 3-1 中。

3. 活化能的测定 以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 求得斜率 S , 用以计算活化能 (查表得此反应活化能为 51.58kJ)。

4. 催化剂对反应速度的影响 在 20°C 下用上述方法按表中编号 7 的用量量取试剂。但在锥形瓶的混合溶液中再加入 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 3 滴, 混匀后迅速

表 3-1 浓度、温度对反应速度的影响

实验编号		1	2	3	4	5	6	7
试剂用量 (ml)	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$	10	10	10	10	10	10	10
	0.2%w/v 淀粉	4	4	4	4	4	4	4
	$0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8	8	8	8	8	8	8
	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	5	7.5	0	0	0	0*
	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	10	5	2.5	10	10	10	10
起始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ KI $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$							
反应温度	$^{\circ}\text{C}$ $1/T$ (T 为绝对温度)	20	20	20	10	30	室温	20
反应时间 t (s)								
反应速度 v ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)								
反应速度常数 k ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)								
$\lg k$								

* 另加 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 3 滴

加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 立即记录时间, 不断摇动锥形瓶至刚出现蓝色, 记下时间。

将本实验结果与 1 号管的实验结果进行比较, 作出结论。

(五) 思考题

1. 为什么溶液出现蓝色的时间与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的量有关? 如果每次实验加入的量不同, 对本实验有何影响?
2. 当反应溶液出现蓝色时, 是否意味着反应已经停止?
3. 为什么在各种不同浓度时的反应速度不同, 而速度常数则基本不变?
4. 为什么实验的温度不宜超过 30°C ?

(华西医科大学 李毓琦)

实验四 凝固点降低法测定相对分子质量

(一) 目的要求

1. 掌握用溶液的凝固点降低法测定溶质的相对分子质量。
2. 掌握 0.1°C 分度温度计的使用。
3. 学会分析天平和容量吸管的使用。

(二) 原理

溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。对理想溶液来说, 凝固点的降低与溶质的质量摩尔浓度成正比:

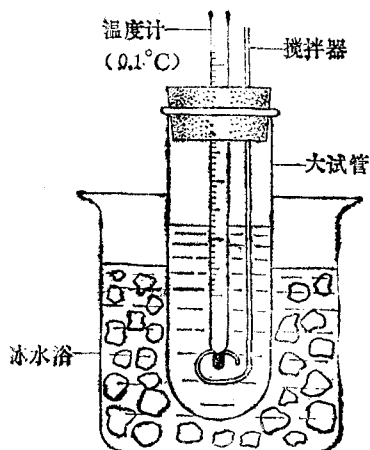
$$T_0 - T = K_f \cdot m$$

若称取一定量的溶质 $W(g)$ 和溶剂 $W_0(g)$ 配成一稀溶液, 则此溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{W/M}{W_0} \times 1000 \quad (1)$$

式(1)中 M 为溶质的摩尔质量。若已知纯溶剂的 K_f 值, 通过溶液凝固点降低值的测定, 运用式(2)即可计算出溶质的摩尔质量 M , 由溶质的摩尔质量即得溶质的相对分子质量 (M_r)。

$$M = \frac{K_f}{T_0 - T} \times \frac{W \times 1000}{W_0} \quad (2)$$



图实 4-1 凝固点降低法测定装置示意图

式(2)中 K_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数; T_0 、 T 分别为纯溶剂和溶液的凝固点。

(三) 仪器和试剂

温度计 (0.1°C 分度)、烧杯 (400ml)、容量吸管 (50ml)、洗耳球、大试管 (40×150)、放大镜、搅拌器、分析天平、量筒 (500ml)。

食盐、冰、尿素 (A. R., 固体)、蒸馏水。

(四) 实验步骤

1. 调节冰盐水的温度 在大烧杯中加入约 250ml 的水、足量的冰块与食盐, 搅拌, 使冰盐水的温度为 $-2 \sim -3^\circ\text{C}$, 实验过程中不断搅拌并间断地补充少量冰与食盐, 以保持此温度。

2. 测定溶剂 (水) 的凝固点 用容量吸管准确吸取蒸馏水 50.00ml (操作方法见附录二《滴定分析仪器及其基本操作》), 注入干燥大试管中, 按图 4-1 装置。均匀地搅动大试管内的水, 直至有冰屑析出。此时温度略有回升, 待其恒定后, 记下温度 T_0 (可借助放大镜)。然后取出大试管让冰屑融化, 重复操作一次。取两次温度平均值 (两次所测得的凝固点相差不得超过 0.05°C , 否则应再重做) 即为溶剂的凝固点。

3. 测定尿素溶液的凝固点 用分析天平 (使用方法详见附录一《分析天平的构造和使用》) 精确称取 1.4~1.7g 尿素, 直接倒入上述大试管中, 搅拌使其完全溶解 (小心, 勿使纯水或尿素损失)。按步骤 2., 测定尿素溶液的平均凝固点 T 。

4. 尿素的相对分子质量的计算 从手册中查得水的 K_f 值为 1.86, 代入下式:

$$M = K_f \frac{W \times 1000}{\Delta T_f \times W_0}$$

即可算出尿素的相对分子质量 (M_r) 以及实验值的相对误差。(其中 $\Delta T_f = T_0 - T$, 尿素相对分子质量的理论值为 60.05)。

(五) 思考题

1. 冰水中加入食盐为什么可以作为致冷剂?
2. 能否应用沸点升高法来计算溶质的相对分子质量? 为什么在测定溶质 (非电解质) 的相对分子

质量时,常用凝固点降低法?

3. 0.256g 萘 (相对分子质量: 128) 溶于 25g 苯中, 试计算所得溶液的凝固点 (已知苯的凝固点为 5.5°C , 苯的 K_f 值为 5.10)。

附注: 每毫升水的重量以 1g 计算。

水或溶液开始凝固前, 往往有过冷现象发生, 即温度已降至冰点以下, 仍未结冰 (刚刚析出冰屑的温度并非冰点), 而要让其温度回升至恒定后才是其冰点。

(华西医科大学 李毓琦)

实验五 同离子效应和溶度积原理

(一) 目的要求

1. 验证同离子效应和溶度积原理的理论。
2. 掌握离心机的使用和离心分离技术。

(二) 原理

在弱电解质的离解平衡或难溶电解质的溶解平衡中, 加入与其含有相同离子的强电解质时, 使弱电解质的离解度降低或难溶电解质溶解度减小的作用称做同离子效应。据此, 如在弱电解质醋酸溶液中, 加入含有相同离子的醋酸钠时, 它的离解度降低, 这可以通过指示剂颜色变化来观察。

温度一定时, 在难溶电解质 MA 的饱和溶液中, 它的离子积 $[\text{M}^+][\text{A}^-]$ 为一常数, 即溶度积常数 $K_{sp, \text{MA}}$ 。如难溶电解质 MA 的溶液中的离子积 $[\text{M}^+][\text{A}^-] = K_{sp, \text{MA}}$ 时, 此溶液为饱和溶液; 如 $[\text{M}^+][\text{A}^-] < K_{sp, \text{MA}}$ 时, 此溶液尚未饱和, 如 $[\text{M}^+][\text{A}^-] > K_{sp, \text{MA}}$ 时, 则溶液为过饱和, 将有 MA 从溶液中沉淀析出直至溶液呈饱和为止。

(三) 仪器和试剂

试管 (15×150)、离心管 (10ml)、离心机 (4000rpm)、搅棒、药匙、量筒 (10ml)。

HAc ($2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、甲基橙指示剂、酚酞指示剂、 NaAc ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 NH_4Cl ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 BaCl_2 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 H_2SO_4 ($2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 NaCl ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 KBr ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 KI ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 AgNO_3 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 NaOH ($2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 HCl ($6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 CaCO_3 (固体)、蒸馏水。

(四) 实验步骤

1. 同离子效应

(1) 取纯水 6ml, 加入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液及甲基橙指示剂各 1 滴, 摇匀, 等量分成两管。一管留作比较, 于另一管中滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液至管内溶液的颜色显著改变为止。记录并解释现象。

(2) 取纯水 6ml, 加入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液及酚酞指示剂各 1 滴, 混匀后等量分成两管。一管留作比较, 于另一管中滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液至管内溶液的

颜色显著改变为止。记录并解释现象。

2. 溶度积原理

(1) 沉淀的生成和沉淀完全:

① 取 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液 5 滴置于离心管中, 滴加 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 2 滴, 搅拌, 观察有无沉淀生成。若有沉淀, 离心分离 (离心技术详见附录六《电动离心机的使用方法》), 于上清液中加入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 2 滴, 检查沉淀是否完全。写出上述实验的离子反应方程式, 并用溶度积原理解释现象。

② 取试管三支, 分别加入浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 KBr 、 KI 溶液各 2 滴, 再各加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 1 滴, 摇匀。记录并解释现象, 写出离子反应方程式。

(2) 沉淀的转化: 在上述实验(2)中的含有 AgCl 沉淀的试管中, 滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液 3 滴, 搅拌, 观察沉淀颜色的变化。记录并解释现象, 写出反应的离子方程式。

(3) 沉淀的溶解:

① 取 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 2 滴置于离心管中, 加入 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 5 滴, 离心分离, 弃去上清液, 于沉淀中逐滴加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 直至沉淀完全溶解。写出离子方程式。并解释现象。

② 取少许 CaCO_3 固体置于试管中, 加水 2ml, 观察其是否溶解。再加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液数滴, 观察并解释现象, 写出离子方程式。

(五) 思考题

1. 在 NaOH 溶液中加入 NaCl 溶液是否也可以产生同离子效应?
2. 在有 AgI 沉淀的试管中加入 KBr 溶液, 是否也会发生沉淀的转化?
3. 在盛有少许 CaCO_3 固体的试管中加入 HAc 溶液沉淀是否溶解? 为什么?

(华西医科大学 李毓琦)

实验六 缓冲溶液

(一) 目的要求

1. 掌握缓冲溶液的配制方法。
2. 掌握缓冲溶液的性质和缓冲容量的测定。
3. 学会酸度计和酸式滴定管的准确使用方法。
4. 掌握刻度吸管的使用

(二) 原理

缓冲溶液具有抵抗外来少量强酸 (或强碱) 而保持其 pH 值几乎不变的能力。缓冲溶液一般由弱酸和其对应的共轭碱组成, 它的 pH 值可用下式计算:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]}$$

K_a 为酸的离解常数。上式表明: 缓冲溶液的 pH 值同时取决于弱酸的 K_a 以及

溶液中所含共轭酸和共轭碱的浓度比值。

在配制缓冲溶液时，若使用相同浓度的共轭酸和共轭碱时，则可用它们的体积(v)比来表示：

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{V_{\text{共轭碱}}}{V_{\text{共轭酸}}}$$

由上式计算所得的 pH 值是近似的。要准确计算所配制溶液的 pH 值时，必须考虑到离子活度的影响。

(三) 仪器和试剂

酸式滴定管 (50ml)、刻度吸管 (1ml, 10ml)、烧杯 (50ml, 150ml)、酸度计、洗耳球。

HAc($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、NaAc($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、蒸馏水、 Na_2HPO_4 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 KH_2PO_4 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、NaOH($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、HCl($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、NaCl($0.9\%\text{w/v}$)。

(四) 实验步骤

1. 缓冲溶液的配制

(1) 计算配制 $\text{pH} = 4.60$ 的缓冲溶液 20ml 所需的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液的用量 ($\text{pK}_a = 4.74$)。根据计算用量，用酸式滴定管（使用方法详见附录二《滴定分析仪器及其基本操作》）放取 HAc 溶液，用刻度吸管吸取 NaAc 溶液置于 50ml 烧杯中，混匀，用酸度计测定其 pH 值（酸度计的使用方法详见附录三《pH S-2 型酸度计》）。若 pH 值不等于 4.60，可用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液调节，使它为 4.60。

(2) 计算配制 pH 为 7.40 的缓冲液 60ml 所需之 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液的用量 ($\text{pK}_{a1} = 6.86$)。用滴定管放取 Na_2HPO_4 溶液，用刻度吸管吸取 KH_2PO_4 溶液置于 150ml 烧杯中，混匀；用酸度计测定其 pH 值，并用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液调节其 pH 值为 7.40，保留备用。

2. 缓冲溶液的性质 按表 6-1 量取各种溶液，并测定其 pH 值。根据加入酸、碱、纯水前后 pH 值的变化，说明缓冲溶液具有哪些性质。

表 6-1 在缓冲溶液中加入酸、碱与纯水后对各溶液 pH 的影响

编号	缓冲溶液体积(ml)	pH	加入酸或碱的体积(ml)	pH	ΔpH	β
1	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 0.25			
2	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 0.25			
3*	$0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4$ 20		纯水 20			
4	$0.9\%\text{w/v NaCl}$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 0.25			
5	$0.9\%\text{w/v NaCl}$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 0.25			
6	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 0.25			
7	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4$ 20		$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 0.25			

* 留下供 6.7 用

(五) 思考题

1. 缓冲溶液除抵抗少量酸、碱作用外, 能否抵抗少量水的稀释? 稀释前后缓冲容量是否相同?
2. 配制的缓冲溶液, 其pH值的计算值与实验测定值为何不相同? 有哪些因素造成其差异?

(华西医科大学 李毓琦)

实验七 配位化合物的生成和性质

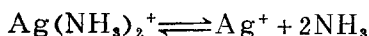
(一) 目的要求

1. 了解配位化合物的生成、组成以及配位化合物与复盐的区别。
2. 了解配离子与简单离子的区别。
3. 了解配位平衡与沉淀反应、氧化还原反应以及溶液酸度之间的关系。
4. 掌握试管试验, 增强观察实验现象的能力。

(二) 原理

由一个金属离子和一定数目的中性分子或阴离子以配位键结合所形成的复杂离子称为配离子。由配离子形成的化合物称为配位化合物, 简称配合物。

配离子在溶液中也能或多或少地离解成简单离子(或分子)。例如:



$$\text{则 } K_{i.} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$K_{i.}$ 称为配离子的不稳定常数, 它表示配离子离解成简单离子(或分子)的趋势的大小。

配离子的离解平衡也是一种化学平衡, 若改变体系的某一条件, 如浓度、酸碱性等, 平衡将发生移动。

(三) 仪器和试剂

试管 (15×150)。

NaOH (0.1mol·L⁻¹、0.5mol·L⁻¹、2mol·L⁻¹)、NH₃·H₂O (6mol·L⁻¹)、AgNO₃ (0.01mol·L⁻¹)、NaCl (0.1mol·L⁻¹)、KI (0.1mol·L⁻¹)、无水乙醇、CuSO₄ (饱和溶液)、HgCl₂ (0.1mol·L⁻¹、0.25mol·L⁻¹)、KSCN (0.1mol·L⁻¹)、K₃[Fe(CN)₆] (0.1mol·L⁻¹)、(NH₄)Fe(SO₄)₂ (0.1mol·L⁻¹)、KAl(SO₄)₂ (0.1mol·L⁻¹)、KF (固体)、NH₄F (4mol·L⁻¹)、FeCl₃ (0.5mol·L⁻¹)、SnCl₂ (0.1mol·L⁻¹)、H₂SO₄ (1:1)、NaBr (0.1mol·L⁻¹)、Na₂S₂O₃ (0.1mol·L⁻¹)、NiSO₄ (0.2mol·L⁻¹)、BaCl₂ (0.1mol·L⁻¹)、CuSO₄ (0.25mol·L⁻¹) 茜素磺酸钠 (1% w/v)。

定性滤纸。

(四) 实验步骤

1. 配位化合物的生成和组成

(1) [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O 的生成: 取一支试管, 加入饱和 CuSO₄ 溶液 8~9