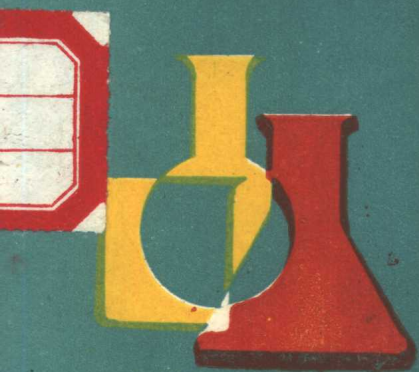


普通化学 新实验选编

高等学校工科普通化学课程教学指导小组



高等教育出版社

88-20

S.

普通化学新实验选编

高等学校工科普通化学课程教学指导小组

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

江苏吴江伟业印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 155,000

1989年4月第1版 1989年4月第1次印刷

印数 0001—3,200

ISBN 7-04-002074-2/O·739

定价 1.80 元

前 言

实验是普通化学课程的重要组成部分,它有助于培养学生科学实验的技能,用化学的观点观察了解事物发生的变化及其规律,充分利用所学基础理论和基本知识通过实验解决实际问题助能力。也是对学生进行热爱劳动,遵守纪律,团结友爱,互相帮助的教育以及对待实验一丝不苟的优良品质的培养。

全国许多工科院校普通化学教师在教学改革中取得了不少可贵的经验,特别是在实验方面,做得相当出色。出版本书的目的在于反映近几年来国内部分工科院校在改革普通化学实验方面的尝试和取得的初步成果,以促进实验教学质量的提高,推进普通化学课程教学的改革。本书内容大致可分为三方面:(1)反映普通化学课程的基本要求的实验;(2)联系实际,反映工科院校的培养目标和教学特点,起着化学与工程技术“桥梁作用”的实验;(3)近代仪器使用及数据测定的实验。

1987年3月在西安召开的19所院校的审稿会,进一步证实本书选择的22个实验,有新意、现象明显、装置简单、药品易得,一般在2~3学时内能完成。本书作为普通化学实验改革的参考资料,也为开辟第二课堂和开设普通化学选修课提供所需实验。

本书由高等学校工科普通化学课程教学指导小组决定由孔荣贵(组长)、何培之(付组长)、丁廷祯、宁文茂、何树良组成编审小组负责选编,王光华(西安交通大学)负责终审的实验组织工作。孔荣贵、何培之审订全书和最后统稿。本书编撰过程中得到普通化学课程教学指导小组和高等教育出版社的直接指导和支持,我们

深表感谢。

《普通化学新实验选编》编审小组

1988年4月

目 录

前言

实验一、缓冲溶液与溶度积规则	1
实验二、过渡元素的性质与分离鉴定	5
实验三、络离子和络合平衡	18
实验四、自拟方案实验	26
实验五、溶胶和乳状液的制备及其性质	30
实验六、金属的腐蚀与防护	38
实验七、有机高分子化合物	44
实验八、化学反应焓变的测定	52
实验九、化学反应速率、反应级数及活化能的测定	62
实验十、生石灰中有效钙含量的测定	89
实验十一、电离常数的测定	92
实验十二、溶度积常数的测定	114
实验十三、电解法测定铜的摩尔质量	124
实验十四、电极电势的测定及其应用	128
实验十五、水的净化与水质检测	133
实验十六、含铬工业废水的处理	151
实验十七、工业污水的净化及耗氧量的测定	160
实验十八、空气中二氧化氮含量的测定	167
实验十九、表面处理技术	171
实验二十、印制电路腐蚀液的研究	183
实验二十一、工业用油性能的测定	186
实验二十二、环氧树脂粘合剂的制备及其应用	198

实验一 缓冲溶液与溶度积规则

【实验目的】

1. 了解缓冲溶液的性质, 学会配制方法;
2. 了解溶度积规则及其应用;
3. 培养、训练自行设计实验方案的能力。

【实验原理】

1. 缓冲溶液

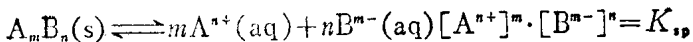
弱酸、弱碱的水溶液中存在电离平衡, 其氢离子浓度或氢氧根离子浓度可由相应的电离常数 K_a 或 K_b 分别计算。在弱酸及其盐或弱碱及其盐组成的混合溶液中, 则有下列关系式:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} \quad [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$$

式中, $c_{\text{酸}}$, $c_{\text{碱}}$ 和 $c_{\text{盐}}$ 分别为弱酸、弱碱及其相应盐的浓度。可见, 在弱酸及其盐或弱碱及其盐适宜浓度组成的混合溶液中, 加入少量的酸、碱或加水适当稀释, 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 不会有大的变化, 或者说, 溶液的 pH 值将基本保持不变。这种溶液, 称为缓冲溶液。

2. 溶度积规则

在难溶电解质的饱和溶液中, 存在多相离子平衡。在一定温度下, 溶液中有关离子浓度(以电离方程式中系数为方次)的乘积是一常数, 称该难溶电解质的溶度积 K_{sp} 。例如,



因此,只要满足这一条件,溶液恰好饱和。而当:

$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n < K_{sp}$, 溶液未饱和,如加入该难溶电解质将继续溶解;

$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n > K_{sp}$, 溶液过饱和或应有沉淀析出。

这称为溶度积规则,可据此讨论分步沉淀及沉淀转化问题。

【仪器与药品】

仪器

试管

药品

液体: $HAc(1mol \cdot dm^{-3})$ $NaAc(1mol \cdot dm^{-3})$

$NH_3 \cdot H_2O(1mol \cdot dm^{-3})$ $NH_4Cl(1mol \cdot dm^{-3})$

$HCl(0.1mol \cdot dm^{-3})$ $NaOH(0.1mol \cdot dm^{-3})$

$NaCl(1mol \cdot dm^{-3}, 0.1mol \cdot dm^{-3}, 0.01mol \cdot dm^{-3})$

$AgNO_3(0.1mol \cdot dm^{-3})$ $Pb(NO_3)_2(0.1mol \cdot dm^{-3})$

$KI(0.1mol \cdot dm^{-3})$ $K_2Cr_2O_7(0.1mol \cdot dm^{-3})$

$Na_2S(0.1mol \cdot dm^{-3})$ $HNO_3(6mol \cdot dm^{-3})$

百里酚蓝 万用指示液

【实验内容】

本实验要求学生根据所学原理独立设计实验方案。学生应按每项实验要求,选用仪器、药品,拟定实验步骤,经教师审定后进行实验。

一、缓冲溶液的配制和性质

1. 用 $1mol \cdot dm^{-3}$ 的 HAc 和 $1mol \cdot dm^{-3}$ $NaAc$ 溶液配制 pH 值为 5.0 的缓冲溶液 $10cm^3$,并用实验证明其 pH 值确为 5.0。

(可选用万用指示剂)

2. 选用试剂: $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液, 百里酚蓝或万用指示剂, 用实验证明上述配制溶液具有一定的缓冲能力。

3. 用 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氨水和 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液配制缓冲溶液, 测定其 pH 值, 并与计算结果相比较。

4. 将上述配制的两种缓冲溶液用水稀释 1 倍, 测定其 pH 值有何变化。

二、溶度积规则的应用

1. 选用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl, $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液进行实验, 观察沉淀的生成与转化。

2. 选用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 , $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 和 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液进行实验, 观察沉淀的生成、转化与溶解。

3. 选用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 , $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl, $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液进行实验, 观察沉淀生成的先后次序及转化。

【思考题】

1. 如何配制缓冲溶液? 如何计算缓冲溶液的 pH 值? 这类溶液为什么具有缓冲能力?

2. 什么叫分步沉淀? 什么叫沉淀转化? 各有什么规律性?

3. 利用溶度积规则判断沉淀的先后次序时, 如何综合考虑难溶电解质的类型和 K_{sp} 数值大小等因素?

4. 查出实验内容二中所涉及的各难溶物的溶度积常数, 并按各项要求设计实验方案。

【实验报告的要求】

逐项写出设计的实验步骤、观察到的现象、测定的数据、有关的离子方程式和相应的结论与解释。

(本实验由大连工学院、安徽工学院、东北工学院、中国人民解放军国防科技大学化学教研室提供,曾淑兰整理)

实验二 过渡元素的性质与分离鉴定

【实验目的】

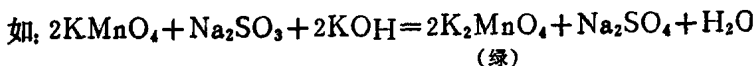
1. 了解过渡元素锰、铬、铁、钴、镍的主要价态化合物的化学性质及变化规律;
2. 了解介质酸碱性对氧化还原反应的影响;
3. 根据已掌握的知识, 设计实验方案, 将若干过渡元素离子进行分离并鉴定, 了解定性分析中的基本实验技能。

【实验原理】

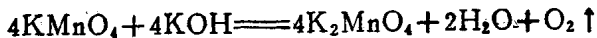
1. 锰的主要价态化合物的氧化还原性

(1) 锰(VII)化合物 锰的最高价态化合物最重要的是高锰酸钾 KMnO_4 ; 它是一种强氧化剂, 在不同酸度的介质中会得到不同的还原产物。

酸性介质: Mn(VII) 被还原为 Mn(II) ; 中性介质: Mn(VII) 被还原为 Mn(IV) ; 强碱性介质: Mn(VII) 被还原为 Mn(VI) ;

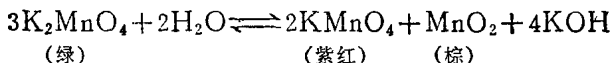


高锰酸钾在强碱性介质中很不稳定, 能分解成锰酸钾, 并放出氧气:



(2) Mn(IV) 化合物 最重要的 Mn(IV) 化合物是 MnO_2 ; 干燥时为黑色, 从水溶液中生成时也常显棕色*。在酸性介质中, MnO_2 也是一种氧化剂。

(3) Mn(VI) 化合物 最重要的 Mn(VI) 化合物是锰酸钾 K_2MnO_4 。是一种深绿(近黑)色晶体,在溶液中为亮绿色 (MnO_4^{2-} 水合离子颜色)。 Mn(VI) 在空气中放置就能发生“歧化”反应,变为 Mn(IV) 和 Mn(VII) ;



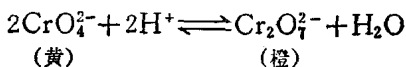
MnO_4^{2-} 只能在浓强碱性溶液中稳定存在;在中性、酸性及弱碱性介质中则发生歧化反应。

• 有的认为棕色的 MnO_2 是亚锰酸 H_2MnO_3 或二氧化锰的水合物 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 也有的写成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$, 认为是四氢氧化锰的部分脱水物;



2. 铬(VI)与铬(III)化合物的氧化还原性

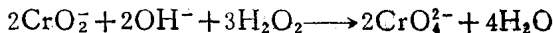
Cr(VI) 在水溶液中主要以 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 两种形式存在。其相对浓度随介质酸碱性而异;



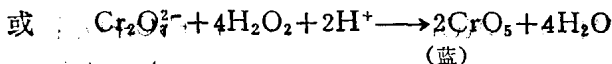
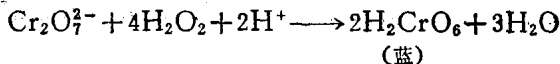
$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]} = 10^{14}$$

Cr(III) 在酸性和碱性介质中分别以 Cr^{3+} (蓝紫色水合离子) 和 CrO_2^- (亮绿色水合离子) 形式存在,这反映了 Cr(III) 的两性。

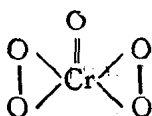
在碱性介质中加氧化剂可使 Cr(III) 变为 Cr(VI) , 例如,



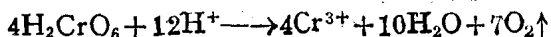
Cr(VI) 在酸性介质中可被 H_2O_2 氧化,生成蓝色的过铬酸,



此反应可用于铬的定性检验。过铬酸中含有过氧键,其结构式可能是,



在酸性介质中, 过铬酸易分解放出氧气变为 Cr(III) ,



过铬酸在乙醚中的溶解度较大, 稳定性也高于在水溶液中。

3. 铁系元素

铁系元素铁、钴、镍的主要化合价为 +2, +3。铁 +3 价稳定, 钴、镍则 +2 价稳定。

(1) 亚铁化合物 Fe(II) 化合物一般为淡绿色(含结晶水)或无色(无水); 其稀溶液为无色, 浓溶液为淡绿色。

亚铁盐显著特点是具有还原性; Fe(II) 在酸性和碱性介质中的标准电极电势是,

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771\text{V} \quad E^\circ_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2} = -0.56\text{V}$$

故空气中的氧在这两种介质中均可将 Fe(II) 氧化为 Fe(III) ; 因此 Fe(II) 化合物必须用时现配, 不能长期贮存。在复盐(如硫酸亚铁铵)或配合物(如亚铁氰化钾)中的 Fe(II) 却较稳定。

(2) Fe(III) 化合物 Fe(III) 化合物一般呈黄色至棕色。在水溶液中易发生水解, 产生黄色至深棕色的 Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ 和 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 等配离子。

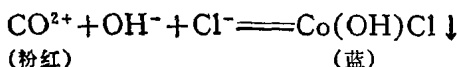
Fe(III) 具有中等氧化能力, 可氧化 I^- , Cu 等; 印刷线路板除铜就是利用 Fe^{3+} 的氧化性。

(3) 钴的化合物 钴(II)化合物如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (粉红色), 在水溶液中 $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ 也是粉红色, 无水 CoCl_2 为蓝色。

Co(II) 不易被氧化, 水溶液中的 Co^{2+} 能稳定存在, 其标准电极电势 $E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.83\text{V}$, 而在碱性溶液中 $E^\circ_{\text{Co(OH)}_3/\text{Co(OH)}_2} = 0.17\text{V}$, 所以在碱性介质中, Co(OH)_2 易被空气中氧所氧化, 转变

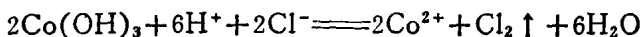
为棕色 $\text{Co}(\text{OH})_3$,

CoCl_2 的水溶液中加入 NaOH 时立即生成蓝色碱式盐沉淀:



粉红色的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀很难形成, 据报导, 将蓝色碱或盐沉淀于过量的 NaOH 中加热才能转变为粉红色 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

$\text{Co}(\text{III})$ 是强氧化剂, 在水中很不稳定, 转变为 $\text{Co}(\text{II})$ 。 $\text{Co}(\text{III})$ 能将浓盐酸中 Cl^- 氧化, 生成氯气:

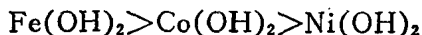


配合物中的 $\text{Co}(\text{III})$ 却很稳定。

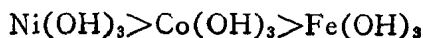
(4) 镍的化合物 常见的 $\text{Ni}(\text{II})$ 化合物有 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (黄绿色)。

Ni^{2+} 溶液中加碱可生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (绿色); $\text{Ni}(\text{II})$ 较稳定, 不被空气中氧所氧化; $\text{Ni}(\text{III})$ 则为强氧化剂, 溶液中不能存在, 至今仅制得 NiF_3 (黑色)。 Ni^{3+} 的氧化能力比 Co^{3+} 更强。

所以低价氢氧化物的还原性由 Fe 到 Ni 逐渐减弱, 即,



高价氢氧化物的氧化性由 Fe 到 Ni 逐渐增强,



I. 过渡元素的氧化还原性质

【仪器与药品】

仪器

试管 离心管 试管架 离心机 长滴管 水浴 烧杯 牛角匙 玻璃棒

药品

液体: 乙醚 溴水 HCl ($2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 浓) HNO_3 ($6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) H_2SO_4 ($6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 浓) H_2O_2 (3%, 30%)
 NaOH ($2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) MnSO_4 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) CoCl_2 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) NiCl_2 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) KI ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
 FeCl_3 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) KMnO_4 ($0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
 Na_2SO_3 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) K_2CrO_4 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 四氯化碳

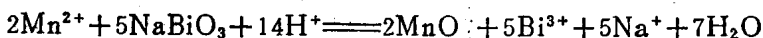
固体: 铋酸钠 硫酸亚铁铵 亚硫酸钠 过硫酸铵 淀粉-碘化钾试纸

【实验内容】

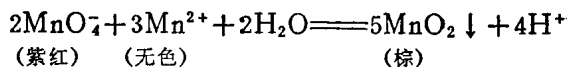
一、锰

1. $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化

(1) 取少量 Mn^{2+} 溶液, 加酸(什么酸?)酸化后加入固体铋酸钠(NaBiO_3 , 火柴头大小), 观察 MnO_4^- 的生成, 必要时可加热。



若 Mn^{2+} 用量过多, 则还可能发生下列反应:



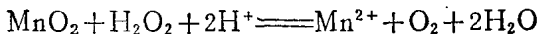
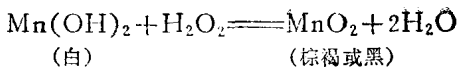
(2) 取少量 Mn^{2+} 溶液, 酸化后滴加 3% H_2O_2 , 观察有何变化。

(3) 取少量 Mn^{2+} 溶液滴加 NaOH , 观察生成的沉淀颜色, 将沉淀在空气中放置, 观察沉淀颜色的变化。

(4) 取少量 Mn^{2+} 溶液, 滴加 NaOH 待生成沉淀后再滴加 3% H_2O_2 , 观察有何变化?

在上述试管中加入 H_2SO_4 使沉淀酸化, 再滴加少量 3% H_2O_2 ,

又有何现象？



(5) 由上述实验回答下列问题:

- ① 在酸性或碱性介质中 H_2O_2 起什么作用?
- ② Mn(II) 及 Mn(IV) 的稳定性与介质有什么关系?
- ③ 酸性介质中 H_2O_2 与 NaBiO_3 哪一个氧化性强?

2. 高锰酸钾在不同介质中的氧化作用

分别试验 KMnO_4 溶液在加入 H_2SO_4 , NaOH 和蒸馏水后与 Na_2SO_4 反应的现象和产物。若现象不明显可用固体 Na_2SO_3 代替 Na_2SO_4 溶液。

也可按下述条件试验 KMnO_4 在 NaOH 介质中与 Na_2SO_3 的反应:

- (1) 加过量 Na_2SO_3 , 生成 Mn(VI) 后再加 H_2SO_4 酸化;
- (2) 加少量 Na_2SO_3 ;
- (3) 加少量 Na_2SO_3 , 生成 Mn(VI) 后, 放置一段时间, 观察溶液颜色的变化。

为什么(1)~(3)各实验会出现不同的现象?

二、铬

1. Cr(III)的还原性

(1) 在酸性介质中, 分别用过氧化氢、铋酸钠、过硫酸铵作氧化剂试验 Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 反应的进行情况, 写出有关反应式。

(2) 在碱性介质中, 分别用上述氧化剂试验 Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 反应的进行情况, 写出有关的反应式。

(3) 根据(1)和(2)的实验结果,在实验报告中阐述以下问题。

① Cr(III)氧化为 Cr(VI) 的反应在什么介质中更易进行? 能否用电极电势加以解释?

② 碱性介质中 Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 反应的主要生成物及现象, 这体现了 Cr(III) 的什么性质?

2. Cr(VI) 的氧化还原反应

(1) 试验 Cr(VI) 水溶液中两种离子之间相对浓度随介质酸碱性的变化。

(2) 试验 Cr(VI) 在酸性和碱性介质中同亚硫酸盐、二价铁盐的反应, 写出有关的反应式。

(3) 试验酸性介质中 Cr(VI) 与过氧化氢作用, 生成过铬酸的反应。比较产物在水和乙醚溶液中的稳定性, 判断过铬酸的分解产物并用实验验证。写出有关的反应式。

三、Fe(II), Co(II), Ni(II) 的还原性

1. 酸性介质

(1) 在硫酸亚铁铵溶液中滴加 3% H_2O_2 , 观察颜色的变化, 写出反应式。

(2) 分别向 Co^{2+} , Ni^{2+} 溶液滴加 3% H_2O_2 , 观察颜色的变化, 写出反应式。

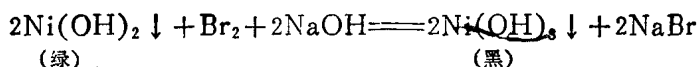
2. 碱性介质

(1) 在试管中加入 1cm³ 蒸馏水(或去离子水)和少量 H_2SO_4 , 煮沸驱除其中溶解的空气。加入少量硫酸亚铁铵晶体, 使其溶解, 摇匀。

另取一试管加入 1cm³ NaOH 溶液, 煮沸驱除其中溶解的空气。冷却后, 取一长滴管吸取此 NaOH 溶液, 插入上述硫酸亚铁铵溶液底部, 慢慢挤出滴管内的碱液, 观察 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成及颜色, 将试管摇动, 放置一段时间, 观察有何变化?

(2) 取 2 支试管分别加入少量 Co^{2+} 溶液及 NaOH 溶液直至

3. 取 3 支试管, 分别加入少量 Ni^{2+} 溶液及 NaOH 溶液直至生成绿色的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀。第一支试管放置一段时间, 观察有无变化, 另两支试管分别加入浓 H_2O_2 及溴水, 观察有何变化, 反应式:



1. 用浓盐酸溶解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 用湿润的淀粉-碘化钾试纸检验有无氯气放出。

2. 由 Co^{2+} 溶液、 NaOH 及 3% H_2O_2 溶液制得 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, 再加入浓盐酸溶解, 用湿润的淀粉-碘化钾试纸检验有无氯气放出, 将溶液用蒸馏水稀释, 搅匀。观察稀释前后溶液颜色有无变化?

综合上述三、四两部分实验的结果, 归纳出 Fe(II) , Co(II) , Ni(II) 的还原性及 Fe(III) , Co(III) , Ni(III) 氢氧化物氧化性的变化规律。

$$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2, \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-},$$

$$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2, \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2,$$