



无机化学 分析与实验研究

WUJI HUAXUE FENXI YU SHIYAN YANJIU

蒲艳玲◎著



中国水利水电出版社

www.waterpub.com.cn



无机化学 分析与实验研究

WUJI HUAXUE FENXI YU SHIYAN YANJIU

蒲艳玲◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

本书以总论——无机化学的诠释为切入，共分两大部分。第一部分为无机化学分析，其内容包括出发气体、溶液和胶体分析，化学热力学与化学反应速率研究，酸碱平衡与沉淀溶解平衡研究，氧化还原反应与原子结构、分子结构，无机化学的分析理论与方法研究；第二部分则通过对操作与实验数据处理、实践两个方面来探究无机化学实验。全书体例新颖，内容系统、科学。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学分析与实验研究 / 蒲艳玲著. — 北京：
中国水利水电出版社, 2017.8
ISBN 978-7-5170-5825-0

I. ①无… II. ①蒲… III. ①无机化学 - 化学分析②
无机化学 - 化学实验 IV. ①O6

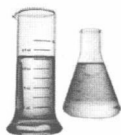
中国版本图书馆CIP数据核字 (2017) 第217309号

责任编辑：陈 洁 封面设计：王 伟

书 名	无机化学分析与实验研究 WUJI HUAXUE FENXI YU SHIYAN YANJIU
作 者	蒲艳玲 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net (万水) sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)、82562819 (万水)
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	170mm × 240mm 16开本 13.75印张 239千字
版 次	2018年1月第1版 2018年1月第1次印刷
册 数	0001-2000册
定 价	52.00元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究



前 言

化学是一门实践性很强的学科，作为专业基础课的无机化学实验在整个化学学科教学中占有重要的地位。为适应社会经济发展对高素质应用型化学人才的需要，针对无机化学在实验过程中的特点，本书探讨了无机化学的理论基础、无机化学实验准备及实验室管理过程中几点创新与实践。

本书内容简明扼要、重点突出，叙述深入浅出。同时在内容选择和体系编排上，考虑了无机及分析化学学科的系统性、规律性和科学性，又兼顾相关专业对无机及分析化学的不同需求，注重基础知识、基础理论的介绍。本书向读者提供了化学学科最新的科学技术信息，阅读者可以更便捷的获取化学信息，开阔视野。

全书共7章，论述了溶液和胶体、化学动力学基础、化学热力学基础及化学平衡、物质结构简介、元素选论、酸碱平衡与沉淀溶解平衡、电极电势与氧化还原平衡等基础理论以及分析化学的有关知识，包括分析化学概论、滴定分析法、重量分析法、紫外—可见分光光度法、电势分析法、分析化学中的分离方法等。

本书在撰写过程中，立足于我国无机化学发展现状及实际要求，结合无机化学自身学科的特点，以满足实践需要为度，突显技术的实践性和实用性。另外，本书还有以下两个方面的特点值得一提。一是论述科学、严谨。书中绝大部分的理论都是在实践的基础上经过认真、深入地思考，并多次求教于专家后提出的；二是将理论和实践相结合，并且采用图文并茂的载体形式使原本抽象的变得生动、具体，这样更易于学习者接受和掌握，以适应企业对人才专业面宽的要求。

由于《无机化学分析与实验研究》涉及的内容繁多，同时也参考、借鉴了不少学者专家的理论作品，在此向他们表示衷心的感谢。另外，由于时间、研究能力等方面的问题，难免会有不足之处，诚请有关专家、同行及广大读者予以批评指正。

作 者
2017年7月

目 录

前言

第1章 气体、溶液和胶体分析	1
1.1 气体的状态与定律分析	2
1.2 溶液的浓度和稀溶液的通性分析	5
1.3 胶体与界面化学分析	11
第2章 化学热力学与化学反应速率研究	19
2.1 化学热力学的定律与热化学	20
2.2 化学反应的方向分析	32
2.3 化学反应速率和化学平衡	38
第3章 酸碱平衡与沉淀溶解平衡研究	47
3.1 酸碱平衡理论分析	48
3.2 溶液的酸碱性、弱酸、弱碱的电离平衡	49
3.3 缓冲溶液分析	49
3.4 沉淀溶解平衡研究	50
第4章 氧化还原反应与原子结构、分子结构	53
4.1 氧化还原反应与电化学分析	54
4.2 原子结构理论与分析	68
4.3 分子结构理论与分析	79
第5章 无机化学的分析理论与方法研究	85
5.1 关于分析化学	86
5.2 滴定分析法研究	100
5.3 质量分析法研究	133
5.4 吸光光度法研究	134

5.5 分离方法研究	153
第6章 无机化学分析实验的操作与实验数据处理	167
6.1 无机化学分析实验的操作与技能研究	168
6.2 化学实验数据的表达与处理	190
第7章 无机化学实验	197
7.1 基础实验探究	198
7.2 设计及综合性实验探究	204
参考文献	212



第 1 章

气体、溶液和胶体分析



1.1 气体的状态与定律分析

1.1.1 理想气体的状态分析

理想气体是以实际气体为根据抽象而成的模型，实际中并不存在，只是为了使实际问题简化，而形成的一个标准。对实际问题的解决可以从这一标准出发，通过修正得以解决。它假设分子自身不占体积，只看成有质量的几何点，且分子间没有作用力，分子间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性碰撞，无动能损失。将这样的气体称为理想气体。

高温低压下，实际气体分子间的距离相当大，气体分子自身的体积远远小于气体占有的体积，同时分子间的作用力极弱，此时的实际气体很接近理想气体，这种抽象具有实际意义。

经常用于描述气体性质的物理量有压强 (p)、体积 (V)、温度 (T) 和物质的量 (n)。早在17~18世纪，科学家们就探索出了它们之间的变化规律，并提出了波义耳定律和查理-盖吕萨克定律。到1811年，意大利的物理学家阿伏加德罗 (A. Avogadro) 提出假设：在同温同压下同体积气体含有相同数目的分子，后来原子-分子论确立后，形成了阿伏加德罗定律。

波义耳定律认为：当 n 和 T 一定时，气体的 V 与 p 成反比，表示为

$$V \propto \frac{1}{p}$$

查理-盖吕萨克定律认为：当 n 和 p 一定时，气体的 V 与 T 成正比，表示为

$$V \propto T$$

阿伏加德罗定律认为：当 p 和 T 一定时，气体的 V 和 n 成正比，表示为

$$V \propto n$$

综合以上三个经验公式，可得

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

实验测得其比例系数是 R ，则

$$V = \frac{nRt}{p} \text{ 或 } pV = nRt$$

上式即理想气体状态方程。

其变形公式：

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT$$

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

式中, p —气体的压强, 单位为帕斯卡 (Pa);

V —体积, 单位为立方米 (m^3);

n —物质的量, 单位为摩尔 (mol);

T —热力学温度, 单位为开尔文 (K);

R —摩尔气体常数。

1.1.2 实际气体的状态分析

实际工作中, 当压力不太高、温度不太低的情况下, 气体分子间的距离大, 分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略, 气体的压力、体积、温度以及物质的量之间的关系可近似地用理想气体状态方程来描述。

理想气体状态方程是一种理想的模型, 仅在足够低的压力和较高的温度下才适合于真实气体。对某些真实气体 (如He、 H_2 、 O_2 、 N_2 等) 来说, 在常温常压下能较好地符合理想气体状态方程; 而对另一些气体 (如 CO_2 、 H_2O 等), 将产生1%~2%的偏差, 甚至更大 (图1-1), 压力增大, 偏差也增大。

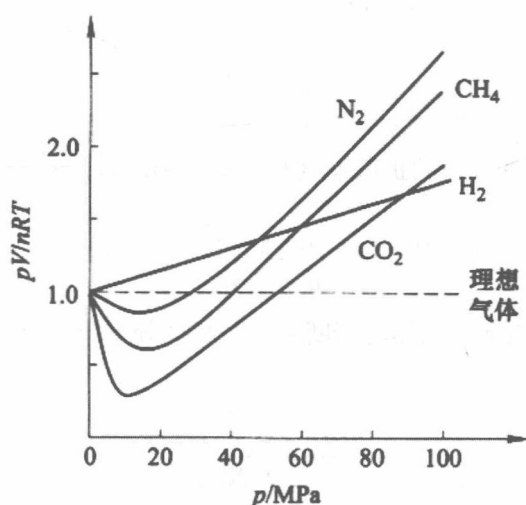


图1-1 几种气体的 $pV/nRT-p$ (200K)

针对实际气体偏离理想气体状态方程的情况，人们提出了修正气体状态方程的问题。人们通过实验总结出200多个描述真实气体的状态方程，其中，荷兰物理学家范德华（J.D.Vall der Waals）于1873年提出的范德华方程最为著名，其表达式如下：

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

上式既考虑了真实气体的体积，又考虑了真实气体分子间的相互作用力，对理想气体状态方程进行了两项修正。

第一项修正是考虑体积因素。由于气体分子是有体积的（其他分子不能进入的空间），故扣除这一空间才是分子运动的自由空间，即理想气体的体积。设1mol气体的自身体积为 b ，则

$$V_{\text{理想}} = V - nb$$

第二项修正是对压力项进行修正，要考虑分子间力对压力的影响。当某一分子运动至器壁附近（发生碰撞），由于分子间的吸引作用而减弱了对器壁的碰撞作用，使实测压力比按理想气体推测出的压力要小，故应在实测压力的基础上加上由于分子间力而减小的压力才等于理想气体的压力。

1.1.3 气体扩散定律

1831年，英国物理学家格拉罕姆（Graham）指出，同温同压下某种气态物质的扩散速度与其密度的平方根成反比，这就是气体扩散定律。若以 u 表示扩散速度， ρ 表示密度，则有

$$u \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}}$$

如果A、B两种气体的扩散速度和密度分别用 u_A 、 u_B 和 ρ_A 、 ρ_B 表示，由气体扩散定律得

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

因为同温同压下，气体的密度 ρ 与其相对分子质量 M 成正比，所以式子可以写成

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_{r,B}}{M_{r,A}}}$$

即同温同压下，气体的扩散速度与其相对分子质量的平方根成反比。

1.2 溶液的浓度和稀溶液的通性分析

1.2.1 溶液的浓度

1. 溶液

溶液是一种物质以分子、原子或离子的形式分散在另一种物质中，所形成的均匀稳定的分散体系。按照这一概念，溶液可存在三种状态，即气态溶液、液态溶液和固态溶液。空气就是一标准的气态溶液，而常用的合金则是固态溶液。但从狭义上讲，一般溶液都是指液态溶液。

需要注意的是，溶液既不是化合物，也不是简单的混合物，其微观结构和性质极其复杂。当溶质溶解后，其结构和性质均发生改变。同样，当接受溶质后，溶剂的微观结构和性质也发生相应变化。在人们研究的体系中，溶液可谓是最复杂的体系。

2. 溶液的组成

溶液均由溶质和溶剂两部分组成。由固体和液体、气体和液体组成的溶液，液体就是溶剂，固体和气体则是溶质；由液体和液体组成的溶液，往往量多的是溶剂，量少的是溶质。

但水可看做是恒溶剂，如在质量分数为95%的乙醇、浓硫酸、浓盐酸中，溶剂就是水。在有机化学中也有一些恒溶剂，如乙醇、乙醚、丙酮、煤油、四氯化碳、二硫化碳等。

3. 溶液的浓度

溶液的浓度是指一定量的溶液或溶剂中含有的溶质的量。最常用的浓度表示方法有以下几种。

(1) 质量分数 w_B

代表溶质的质量 (m_B) 占溶液总质量 (m) 的分数，常用百分数表示。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \times 100\%$$

如市售浓硫酸的质量分数为 $w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\%$ 。

(2) 体积分数 φ_B

代表溶质的体积 (V_B) 占溶液总体积 (V) 的分数，常用百分数表示。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \times 100\%$$

如市售医用消毒酒精的体积分数为 $\varphi_{\text{乙醇}}=75\%$ 。

(3) 物质的量分数(通常称为摩尔分数) χ_B

即溶质的物质的量(n_B)与整个溶液中所有物质的物质的量(n)之比。

$$\chi_B = \frac{n_B}{n}$$

(4) 物质的量浓度(通常称为摩尔浓度) c_B

即单位体积溶液中溶解的溶质的物质的量(n_B),按国际单位制应为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但因数值通常太大,使用不方便,所以普遍采用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

(5) 质量浓度 ρ_B

即溶液中溶质的质量(m_B)与溶液体积(V)之比,按国际单位制应为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

(6) 质量摩尔浓度 b_B

即每千克溶剂中溶解的溶质的物质的量(n_B),单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中, m_A 表示溶剂的质量。

溶液的质量摩尔浓度与温度无关。

4. 溶解度

在一定温度和压力下,一定量的饱和溶液中溶解的溶质的量称为该溶质的溶解度。一般情况下,固体的溶解度是用100 g溶剂中能溶解的溶质的最大质量(g)表示,气体的溶解度则用体积分数表示。

影响溶解度的因素主要有温度和压力。温度升高,固体的溶解度往往增大,而气体的溶解度则普遍减小;压力增大,气体的溶解度均直线增大,而固体的溶解度变化很小。

1.2.2 稀溶液的通性

不同的溶液有不同的性质,电解质溶液的性质与非电解质溶液的性质往往差别较大。这些性质的特点是只取决于溶质在溶液中的质点数,而与

溶质的组成、结构和性质无关，且只要测定出其中的一种性质就可以推算其余的几种性质。

1. 蒸气压下降

(1) 蒸气压

在一定温度下，将某一液体放入一密闭容器，由于液体分子的热运动，成为蒸气分子，这个过程称为蒸发或者气化，蒸发属于吸热过程。由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的，蒸发刚开始时，蒸气分子不多，凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增大，凝聚的速率也就随之加大。当液体的凝聚速率和蒸发速率相等时，液体和它的蒸气就处于两相平衡状态，此时的蒸气称为饱和蒸气。饱和蒸气所产生的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。以水为例，在一定的温度下达到相平衡，即



$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 所具有的压力 $p(\text{H}_2\text{O})$ 即为该温度下的蒸气压。例如，在 273.15K 时， $p(\text{H}_2\text{O})=0.611 \text{ kPa}$ ；在 373.15 K 时， $p(\text{H}_2\text{O})=101.325 \text{ kPa}$ 。

蒸气压的大小表示了液体分子向外逸出的趋势，它只与液体的性质和温度有关。通常蒸气压大的物质被称为易挥发物质，蒸气压小的物质被称为难挥发物质。

(2) 溶液的蒸气压下降

法国物理学家拉乌尔 (Raoult) 在 1887 年研究了几十种溶液蒸气压与溶质浓度的关系后，总结得出：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压乘以该溶剂在溶液中的摩尔分数，即

$$p = p^\ominus \cdot \chi_A$$

这就是拉乌尔 (Raoult) 定律， p 为溶液的饱和蒸气压； p^\ominus 为纯溶剂的饱和蒸气压； χ_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。

对于一个双组分来说， $\chi_B + \chi_A = 1$ ，所以 $p = p^\ominus (1 - \chi_B) = p^\ominus - p^\ominus \chi_B$ ，可得

$$\Delta p = p^\ominus - p = p^\ominus \cdot \chi_B$$

式中， χ_B 代表溶质的摩尔分数。

在稀溶液中，由于 $n_A \gg n_B$ ，所以

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A}} = \frac{n_B}{m_A} M_A \approx b_B M_A$$

带入拉乌尔定律表达式中, 可得出稀溶液蒸气压下降与质量摩尔浓度 b_B 之间的关系

$$\Delta p = p^\ominus \cdot \chi_B = p^\ominus M_A b_B = K b_B$$

因此, 拉乌尔定律又可表述为, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。在一定温度下 K 是一个常数, 只与溶剂的本性有关。

如图1-2所示, 对拉乌尔定律可以这样理解, 与纯溶剂的蒸发相比, 当溶液中溶解了难挥发性物质后, 溶质分子的存在会阻碍溶剂分子穿过溶液表面进入空间变为气态分子, 这样当溶剂的蒸发和凝聚达到平衡时, 气态分子的数目就要比与纯溶剂相平衡的气态分子数少, 因此溶液的饱和蒸气压 p 低于纯溶剂的饱和蒸气压 p^\ominus , 如图1-3所示。而且从分子运动论的观点考虑, p 与 p^\ominus 的差值正比于溶液中溶质质点的比例 (即摩尔分数)。如表1-1所示列出了293K时不同浓度的葡萄糖水溶液的蒸气压下降值。

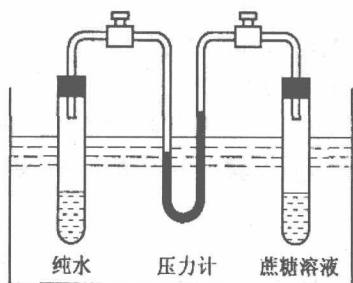


图1-2 非电解质稀溶液蒸气压下降示意图

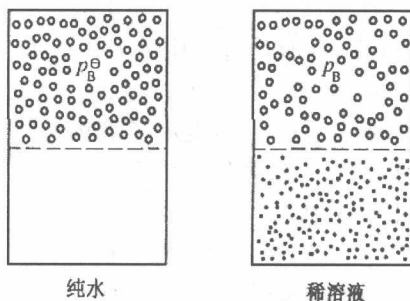


图1-3 纯水和稀溶液的蒸气压对比示意图

表1-1 293 K时不同浓度的葡萄糖水溶液的蒸气压下降值

$m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	Δp (理论计算值) / Pa	Δp (实验测量值) / Pa
0.0984	4.1	4.1
0.3945	16.5	16.4
0.5858	24.8	24.9
0.9968	41.0	41.2

【例1】已知苯在293 K时的饱和蒸气压为9.99 kPa, 现将1.00 g某未知有机物溶于10.00 g苯中, 测得溶液的饱和蒸气压为9.50 kPa。试求该未知物的分子量。

解: 设该未知物的分子量为 M , 根据拉乌尔定律 $\Delta p = p^\ominus - p = p^\ominus \cdot \chi_B$, 有

$$9.99 - 9.50 = 9.99 \times \frac{1.00/M}{1.00/M + 10.00/78}$$

$$M = 151$$

需要指出的是,从理论上严格地讲,只有理想溶液才在任何浓度时都遵守拉乌尔定律。一般拉乌尔定律适用于溶质为难挥发的非电解质,溶液为稀溶液(浓度小于 $5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液为稀溶液)。若溶质是易挥发的,则溶液的饱和蒸气压就包括溶质的饱和蒸气压和溶剂的饱和蒸气压两部分,其数值常常大于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。如乙醇、醋酸、丙酮等水溶液的饱和蒸气压就大于纯水的饱和蒸气压。

2. 沸点升高和凝固点降低

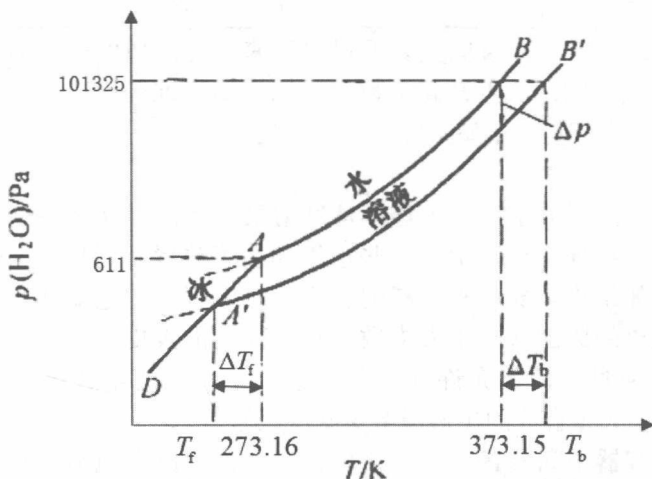


图1-4 水溶液的沸点升高和凝固点降低示意图

溶液的沸点升高是溶液蒸气压下降的必然结果。溶液浓度越大,沸点升高越显著。根据实验研究,难挥发的非电解质的稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b_B$$

式中, ΔT_b 为溶液的沸点升高值; K_b 为溶剂的沸点升高常数; b_B 为溶液的质量摩尔浓度,如图1-4所示。

K_b 的数值大小只决定于溶剂本身,不同的溶剂数值不同,其中水的 K_b 等于0.512。常见溶剂的 K_b 值见表1-2,为几种常见溶剂的 K_b 和 K_f 值。

表1-2 几种常见溶剂的沸点升高常数 K_b 和凝固点降低常数 K_f

溶剂	T° / K	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	T° / K	$K_f / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.885
乙醇	351.65	1.22	155.85	-
丙酮	329.35	1.71	177.8	-
苯	353.25	2.53	278.65	4.9
乙酸	391.05	3.07	289.75	3.9
氯仿	334.85	3.63	209.65	-
萘	492.05	5.80	353.65	6.87
硝基苯	483.95	5.24	278.85	7.00
苯酚	454.85	3.65	316.15	7.40

溶液的沸点升高和凝固点降低可以用来测定溶质的摩尔质量。由于水的凝固点降低常数比沸点升高常数大，测定结果准确度高，所以用凝固点降低的方法测定相对分子质量应用更为广泛。

3. 渗透压

渗透是指溶剂分子透过半透膜从纯溶剂向溶液或从稀溶液向浓溶液的净迁移过程。在现实生活中，一些水果和蔬菜放置时间长了，会失去水分而发蔫。但如果将其放在水中浸泡一会，会发现它们重新变得生机盎然。产生这种现象的原因就在于大多数水果和蔬菜的表皮是一层半透膜，它只允许水分子通过，而不允许其他分子透过。天然的半透膜还有动物的膀胱、肠衣等，人工合成的半透膜有聚砜纤维膜等。

在一个容器中间放置一张半透膜，容器一边放入纯溶剂水，另一边放入非电解质稀溶液，并使半透膜两边的液面高度相同。放置一段时间后，会发现纯溶剂水通过半透膜向稀溶液中渗透，造成纯溶剂的液面逐渐下降，而稀溶液的液面逐渐升高，最后达到一平衡状态，如图1-5(a)所示。这样就在溶液与纯溶剂之间产生了一个压力差，由于此压力差的产生是由溶剂的渗透造成的，所以将其称为渗透压(Osmotic Pressure)，用符号 π 表示。此时若在浓度高的溶液一侧液面施加一定的外压，可以阻止溶剂分子的净移动。当施加的压力等于渗透压 π 时，溶剂两侧液面恢复相同，如图1-5(b)所示。所以渗透压其实就是为了阻止渗透作用而需加给溶液侧的额外压力。当施加的外压大于 π 时，溶剂分子会从浓溶液侧向稀溶液或向稀溶液侧溶剂方向移动，这种现象称为反渗透(Reverse Osmosis)。反渗透技术可用于进行海水的淡化处理或用于废水处理。

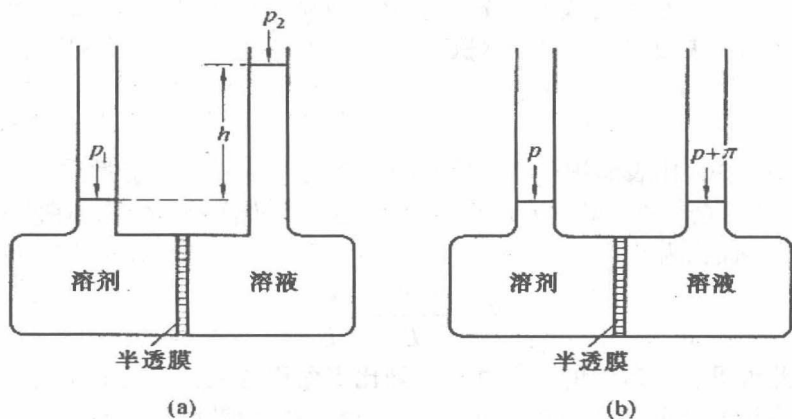


图1-5 渗透压示意图

产生渗透现象必须具备两个必要条件：有半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等。1886年，荷兰物理学家范特霍夫（Van't Hoff）指出“稀溶液的渗透压与温度、溶质浓度的关系同理想气态方程一致”，即

$$\pi = c_B RT$$

式中， c_B 为溶液的物质的量浓度； R 为气体常数（其取值决定于 π 和 c_B 的量纲）； T 为绝对温度。

对于稀溶液来说，物质的量浓度约等于质量摩尔浓度 b_B ，故上式又可表示为

$$\pi = b_B RT$$

渗透现象在现实生活中随处可见，俗话说“山有多高，水有多高”，实际上树有多高，水也有多高，这些水绝大多数是通过自然界中的半透膜渗透到山顶或树顶的。

1.3 胶体与界面化学分析

1.3.1 胶体与表面能

1. 胶体

胶体是颗粒直径为1~100 nm的分散质分散到分散剂中，形成的多相系统（高分子溶液除外）。

由于胶体是一个多相系统，因此相与相之间就会存在界面，有时也将