

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学 / 陈若愚, 朱建飞主编. — 大连: 大连理工大学出版社, 2007. 9

高等学校理工科化学化工类规划教材

ISBN 978-7-5611-3764-2

I. 无… II. ①陈… ②朱… III. ①无机化学—高等学校: 技术学校—教材 ②分析化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 136921 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm
2007 年 9 月第 1 版

印张: 27 字数: 637 千字
2007 年 9 月第 1 次印刷

责任编辑: 于建辉

责任校对: 欣 宇

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3764-2

定 价: 38.00 元

前言

无机与分析化学是大学化学专业的一门必修基础课程,是培养化学化工及化学近源专业,如生命科学、环境科学、医学、药学、轻工等专业工程技术人才所必需的整体知识结构的重要组成部分。同时本课程也是与中学化学教学内容关系最为密切的专业基础课程。

目前工科院校在基础化学课程设置上要充分考虑到学科的交叉与融合,课程的结构和内容则趋向于整体性的优化,为学生提供综合的知识背景,为复杂工程问题的解决奠定基础。本教材是在原来试用讲义的基础上,经过多年教学实践,将原有的“无机化学”、“分析化学”、“物理化学”和“仪器分析”的课程内容进行整合编写而成的。教材中将原“无机化学”中热力学和动力学简介统一并入物理化学课程中(该部分一直是物理化学课程的重点之一),将原“分析化学”中仪器分析部分并入到“仪器分析”课程,重点对化学分析和无机化学课程中的四大化学平衡进行整合,重新安排内容,形成有机的整体。教材突出了两条主线,一是四大化学平衡的原理及其应用,改变了以往原理和应用分离的状况。二是以元素周期系为基础的元素结构、性质、反应及无机化合物的合成。教材内容经整合后,删除了原化学分析的原理重复部分,使内容更加紧凑,内容安排符合学生的认知规律。将化学分析课程内容重点放到分析方法和分析方案制定等实际应用上,更加贴近化学分析的特点,增强学生解决实际问题的能力。对原子结构和分子结构进行了精简,减少了过于深奥的理论部分,在分子结构部分加强了与后续课程“有机化学”的联系,体现了课程之间的联系和基础化学的整体思想。在实例的选择上注意了教材的通用性。本书适用于化学工程、材料科学和环境科学等专业。

参加本书编写的人员有:朱建飞(第1、11、13章),赖梨芳(第2、5章),佟惠娟(第3、4

章),戎红仁(第6章),陈若愚(第7、8章),刘琦(第9章),王国平(第10、12章),蒋海燕校验了各章例题、习题和图表,全书由陈若愚和朱建飞统稿并最后定稿。江苏大学谢吉民教授审阅了全书,并提出了宝贵的意见。另外,在本书的编写过程中,参考了已出版的相关教材,并引用了一些图表、数据,特在此说明并向这些教材的作者致谢。

限于编者对教学改革的认识和理解,以及学识水平所限,书中谬误之处在所难免,欢迎读者批评指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2007年8月于常州

第1章

绪 论

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。化学涉及自然界中的物质——地球上的矿物,空气中的气体,海洋里的水和盐,动物体内的化学物质以及人类创造的新物质,还涉及自然界的变化——因闪电而着火的树木,与生命有关的化学变化以及由化学家发明和创造的新变化。

化学是 21 世纪的中心科学,起着移上游学科之花,接下游学科之木的作用。社会发展的各个方面以及个人的衣、食、住、行都与化学密切相关(图 1-1)。

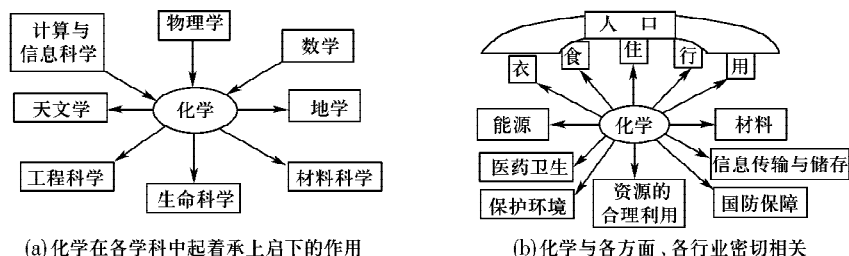


图 1-1 化学是 21 世纪的中心科学

化学的研究范围极其广泛,无机化学、分析化学、有机化学和物理化学是四大基础化学,它们与其他学科交叉形成多种边缘学科:生物化学、生物无机化学、环境化学、农业化学、医学化学、材料化学、地球化学、放射化学、计算化学、高分子化学以及星际化学等。

无机化学是研究无机物的组成、结构、性质以及无机物反应与过程的科学。现代无机化学的形成以 1870 年前后门捷列夫和迈耶(J. L. Meyer)发现元素周期律和公布元素周期表为标志。无机化学对所有元素及其化合物及化学反应进行了实验研究和理论解释。制备和组装新物质、组装和加工新材料是无机化学研究的永恒目标,如高温超导材料 $\text{Y-Ba-Cu-O}(90\text{K})$ 和 $\text{Tl-Ba-Ca-Cu-O}(125\text{K})$ 的合成;尤其 C_{60} 的碱金属化合物超导性的发现,为超导材料的发展开辟了一个新的空间。此外,还有 Fe-Nd-B 永磁材料的应用,无机非金属材料(如高温结构陶瓷 Si_3N_4)的应用,砷化镓半导体材料的发展应用,气敏陶瓷材料的发展应用等。这些代表当今科技最前沿的发明创造都是以元素的性质和反应为基础的。无机材料的发展为无机化学理论的发展奠定了坚实的基础,例如,作为无机化学的最重要部分之一的配位化学,其研究对象已经不再局限于以共价键相结合的分子,超分子化

学的发展为配位化学提供了广阔的空间。

无机化学是四大基础化学的基础,在化学的学习中,人们最先接触的是无机化学,主要研究酸碱反应、沉淀反应、配位反应、氧化还原反应的基本理论和实践,以及元素和物质结构的基础知识。

现代分析化学以化学平衡理论和近代物理理论为基础,研究获得物质化学组成、结构信息的方法及相关理论。分析化学分支形成最早,贝采里乌斯分析天平的使用和定量分析方法的建立标志着现代分析化学的形成。19 世纪初相对原子质量的准确测定,促进了分析化学的发展,这对相对原子质量数据的积累和元素周期律的发现都起了很重要的作用。1841 年 J. J. Berzelius 的《化学教程》、1846 年 C. R. Fresenius 的《定量分析教程》和 1855 年 E. Mohr 的《化学分析滴定法教程》等著作相继出版,其中介绍的仪器设备、分离和测定方法,已初具今日化学分析的端倪。随着电子技术的发展,借助对物质的光学性质和电学性质的深入了解,现代分析化学已经建立了 X-射线衍射法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法等近代仪器分析方法,分析化学也从传统课题“有什么”和“有多少”发展到今天对物质的成分、价态、状态和结构的全方位分析。分析方法的灵敏度也不断提高,从常量分析($>1\%$)到微量分析($0.01\% \sim 1\%$),现已发展到痕量分析($<0.01\%$),如对运动员的兴奋剂检测,尿样中某些药物浓度即使低达 $10^{-13} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$,也可以被检测出来。现代分析化学不但包括了传统的分析方法,也包括现代仪器分析方法(图 1-2)。分析化学现在仍在不断发展:从静态分析到动态分析,从离线分析到在线分析,并向实时分析、活体内原位分析发展;灵敏度也向分子、原子级水平提高;分析仪器高度自动化、数字化、信息化和智能化。

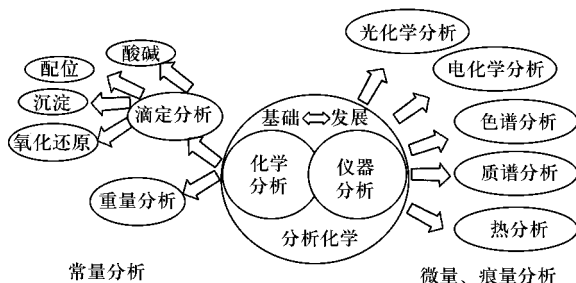


图 1-2 现代分析化学的分类

有机化学的结构理论和有机化合物的分类形成于 19 世纪下半叶。如 1861 年凯库勒(F. A. Kekule)提出碳的四价概念及 1874 年范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Lebel)的四面体学说,至今仍是有机化学最基本的概念之一,世界有机化学权威杂志就是由“Tetrahedron”(四面体)命名的。有机化学是最大的化学分支学科,它以碳氢化合物及其衍生物为研究对象,可以说有机化学就是“碳的化学”。医药、农药、染料、化妆品等无不与有机化学有关。在有机化学中有些小分子,如乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丁二烯(C_4H_6),在一定温度、压力和催化剂的条件下可以聚合成为相对分子质量为几万、几十万的高分子材料,这就是塑料、人造纤维、人造橡胶等,它们已经走进千家万户、各行各业。目前高分子材料的年产量已超过 1 亿吨,预计不久的将来其总产量将远远超过各种金属总产量之和。若

按使用材料的主要种类来划分时代,人类在经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代后,目前正在迈向高分子时代。现在已把高分子列为另一个化学分支学科——高分子化学。有机化学中另外一些小分子,如氨基酸、单糖则是构成生物体的蛋白质、DNA、纤维素的基础,它们是另一个化学分支学科——生物化学的研究对象。

物理化学是从化学变化与物理变化的联系入手,研究化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应的速率和机理(化学动力学)以及物质的微观结构和宏观性质间的关系(结构化学)等问题,它是化学学科的理论核心。1887年奥斯特瓦尔德(W. Oswald)和范特霍夫合作创办了《物理化学杂志》,标志着这个分支学科的形成。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼,空间分辨率现已达 10^{-10} m,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$),这和原子世界里电子运动速度差不多。借助于仪器的延伸肉眼观察原子已经逐步成为现实,微观世界的原子和分子不再那么神秘莫测。

无机与分析化学是由化学学科的四大基础化学中的无机化学和分析化学中的化学分析部分合并而成的一门新课程。进入21世纪后,高等学校教学体制改革不断深化,教学思想、教学观念也不断转变。这些教学改革对基础化学教学的最直接影响就是教学学时数不断减少,使得教学内容与教学学时之间的矛盾十分突出。要化解这一矛盾,显然不能简单删减教学内容,因为无机化学和分析化学这两门课程经历数百年的发展,具备了完整的知识结构体系和严密的教学逻辑,教学内容的简单删减会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,也会破坏学生知识结构的完整性。目前,解决这一矛盾的有效方法是对教学内容进行重新整合。考虑到在无机化学和分析化学这两门课程中,无机化学的四大平衡——酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡正是化学分析的酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和重量分析的基础,因此,将无机化学和分析化学中的化学分析部分合并,不但不会破坏课程的系统性和教学的逻辑性,而且避免了教学内容的重复,压缩了学时。教学内容由浅入深,从定性到定量,教学过程循序渐进,知识结构更具系统性。

第2章

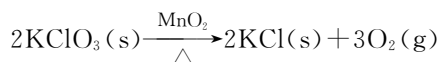
化学平衡的基本概念

化学平衡是本课程基本理论的重要部分,它是后面有关章节所要讨论的各种平衡的理论基础。研究化学平衡,在理论和实践上都有着重要意义。

本章主要讨论化学平衡的基本概念、标准平衡常数及其意义以及影响化学平衡移动的主要因素。

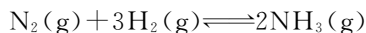
2.1 可逆反应和化学平衡

仅有少数化学反应的反应物能全部转化成生成物,即反应能进行到底。例如



在密闭容器中,这类反应的反应物能全部转化为产物。而 KCl 与 O_2 不能直接反应合成 KClO_3 。像这种只能向一个方向进行的反应叫不可逆反应。

大多数化学反应都是可逆的。例如,在密闭的容器中合成 NH_3 ,只要外界条件一定,无论经过多长时间, N_2 和 H_2 不可能完全转化为 NH_3 。这是因为在 N_2 和 H_2 生成 NH_3 的同时,部分 NH_3 在同样的条件下又可以分解为 N_2 和 H_2 。习惯上,把从左向右进行的反应叫正反应,把从右向左进行的反应叫逆反应。这种在同一条件下,既可以正向进行又可以逆向进行的反应称为可逆反应。可以表示为



在合成 NH_3 的反应中,在一定温度下,定量的反应物在密闭的容器中进行可逆反应,随着反应物的不断消耗,反应速率逐渐降低,生成物浓度逐渐增加,逆反应速率逐渐增大,当反应进行到某一时刻,正、逆反应速率相等时,反应物和生成物的浓度不再随时间而发生变化,这种状态称为化学平衡。从宏观上看,反应似乎“终止”;从微观上看,正逆反应仍在进行。反应达到的平衡是动态平衡。

达到平衡的化学反应有如下特点:

(1) 达到平衡的化学反应前提是反应在一个密闭体系内进行。如果在水溶液中反应,且没有气体放出,可近似视为密闭体系。

(2) 达到平衡时,正反应和逆反应速率相等,即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$,达到动态平衡。

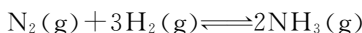
(3) 达到平衡时,各物质的浓度不再随时间而变化。

(4) 当反应条件之一发生改变时,平衡被破坏,反应方向发生移动。

2.2 标准平衡常数

大量实验表明,对于可逆反应,不管起始状态如何,在一定温度下达到平衡时,各生成物的压力(或浓度)的幂与反应物平衡的压力(或浓度)的幂的乘积的比值是一个常数。

例如,对合成氨反应:



在一定温度下达到平衡时,有

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]^3}$$

$K^\ominus$ 称为标准平衡常数,又称热力学平衡常数。上式中反应物和生成物的压力是指该反应达到平衡时的分压。无论反应的起始物组成、压力(或浓度)如何,在一定温度下达到化学平衡时,其标准平衡常数 $K^\ominus$ 都是一样的。

$p^\ominus$ 是压力的标准状态,数值等于 100 kPa。在热力学中对物质的标准状态(简称标准态)作如下规定:

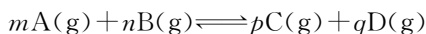
(1) 气态物质的标准状态是指在任意温度(T)下、具有理想气体性质的纯气体,处于标准压力 $p^\ominus$ 下的状态。

(2) 液体、固体物质的标准状态是指在任意温度(T)和标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体、纯固体时的状态。

(3) 溶液的标准状态是指在任意温度(T)和标准压力 $p^\ominus$ 下,处于标准浓度 $c^\ominus$ ($c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的状态。

热力学上规定,平衡时各物种均以各自的标准态为参考态。

推广到一个任意的可逆反应:



在一定温度下达到化学平衡,其标准平衡常数的表达式为

$$K^\ominus = \frac{[p_{\text{C}}/p^\ominus]^p [p_{\text{D}}/p^\ominus]^q}{[p_{\text{A}}/p^\ominus]^m [p_{\text{B}}/p^\ominus]^n} \quad (2-1)$$

在溶液中的可逆反应



其标准平衡常数的表达式为

$$K^\ominus = \frac{[[\text{C}]/c^\ominus]^p [[\text{D}]/c^\ominus]^q}{[[\text{A}]/c^\ominus]^m [[\text{B}]/c^\ominus]^n} \quad (2-2)$$

因为 $c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以式(2-2)常常简写成

$$K^\ominus = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} \quad (2-3)$$

式中, $[\text{C}]$ 、 $[\text{D}]$ 、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 分别表示平衡时 C、D、A、B 物质的平衡浓度。

推而广之,对于一般的可逆化学反应:



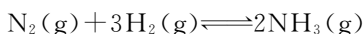
在一定温度下反应达到平衡,标准平衡常数的通式可写成

$$K^{\ominus} = \frac{[p_X/p^{\ominus}]^x [Y]^y}{[p_A/p^{\ominus}]^a [B]^b} \quad (2-4)$$

在应用标准平衡常数的过程中,应注意以下几点:

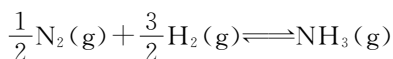
- (1) 因为压力和浓度除以各自的标准态,所以 $K^{\ominus}$ 的量纲是 1。
- (2) 标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的数值不随浓度(或分压)的变化而变化,它仅是温度的函数。
- (3) 标准平衡常数表达式中各物质的浓度(或分压)都是指平衡状态时的浓度(或分压)。
- (4) 在标准平衡常数表达式中,通常将生成物的浓度(或分压)写在分式的分子上,反应物的浓度(或分压)写在分式的分母上,式中每种物质的浓度(或分压)的幂就是化学方程式中该物质的计量系数。

(5) 若同一反应的化学方程式写法不同,则标准平衡常数不同。例如,合成氨反应



$$K_1^{\ominus} = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{N}_2)/p^{\ominus}][p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^3}$$

若将上述反应写成

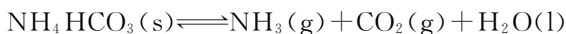


$$K_2^{\ominus} = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]}{[p(\text{N}_2)/p^{\ominus}]^{\frac{1}{2}} [p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^{\frac{3}{2}}}$$

显然

$$(K_1^{\ominus})^{\frac{1}{2}} = K_2^{\ominus}$$

(6) 对于有固体或纯液体参加的可逆反应,则把它们的浓度(或分压)当做常数 1,在标准平衡常数表达式中不表示。例如



$$K^{\ominus} = [p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}][p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}]$$

若反应在稀溶液中进行,则水的浓度不必写入标准平衡常数表达式中。例如



$$K^{\ominus} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

若反应在非水溶液中进行,则水的浓度要写入标准平衡常数表达式中。例如



$$K^{\ominus} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

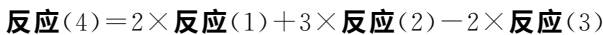
2.3 多重平衡规则

从上面标准平衡常数的表达式可以推出一个非常有用的运算规则——多重平衡规则:几个反应相加(或相减)得到另一个反应时,则所得反应的标准平衡常数等于几个反应

的标准平衡常数的乘积(或商)。例如

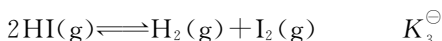
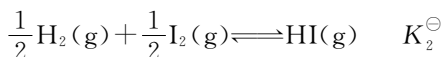
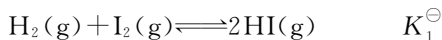


$$K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus$$



$$K_4^\ominus = (K_1^\ominus)^2 \times \frac{(K_2^\ominus)^3}{(K_3^\ominus)^2}$$

【例 2-1】有如下三个反应,写出 $K_1^\ominus$ 、 $K_2^\ominus$ 、 $K_3^\ominus$ 之间的关系。



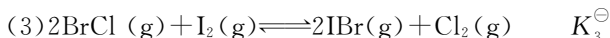
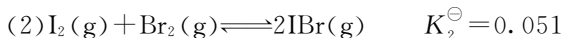
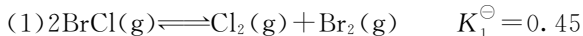
解

$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI})/p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{I}_2)/p^\ominus]}$$

$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{HI})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}[p(\text{I}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}} = (K_1^\ominus)^{\frac{1}{2}}$$

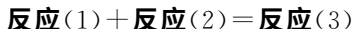
$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{I}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{HI})/p^\ominus]^2} = \frac{1}{K_1^\ominus}$$

【例 2-2】已知 25 °C 时,反应:



计算 $K_3^\ominus$ 。

解



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$

在使用多重平衡规则时,要求所有化学反应都在同一温度下进行。多重平衡规则有很强的实用性。在多个平衡同时存在时,可以利用此规则由已知反应的标准平衡常数推导出未知反应的标准平衡常数。

2.4 标准平衡常数的应用

很多实际的化学反应都涉及标准平衡常数的应用,利用标准平衡常数可以对化学反应进行定性判断,也可以对平衡状态的组分作定量计算。

2.4.1 判断化学反应的程度

从标准平衡常数的表达式可以看出,标准平衡常数表示化学平衡时生成物的压力(或浓度)与反应物的压力(或浓度)的关系。一般而言, $K^\ominus$ 越大,反应进行得越完全,当 $K^\ominus > 10^5$ 时,一般可认为反应进行完全;当 $10^{-3} < K^\ominus < 10^3$ 时,反应物只是部分地转化为生成物。

2.4.2 预测化学反应的方向

对于一般的化学反应



$$K^{\ominus} = \frac{[p_X/p^{\ominus}]^x [Y]^y}{[p_A/p^{\ominus}]^a [B]^b}$$

温度一定时,上述反应的标准平衡常数就确定了,不会随反应物或生成物的压力(或浓度)的改变而改变。在反应未达到平衡状态的任意状态下,定义

$$Q = \frac{[p_X/p^{\ominus}]^x [c(Y)]^y}{[p_A/p^{\ominus}]^a [c(B)]^b} \quad (2-5)$$

Q 称为反应商。反应商表达式中的压力(或浓度)与标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 表达式中的压力(或浓度)不是同一个概念,标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 表达式中的压力(或浓度)是指平衡状态下的压力(或浓度),就是反应物或生成物的压力(或浓度)不再随时间而改变时的压力(或浓度)。而反应商 Q 表达式中的压力(或浓度)是在任意状态下的压力(或浓度),这样的压力(或浓度)随状态不同有无数个数值,显然,反应商 Q 也就有无数个数值。

利用反应商 Q 和标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的相对大小可以预测在任意状态下反应将要进行的方向,这个规则称为反应商判据:

$Q < K^{\ominus}$, 反应正向进行;

$Q = K^{\ominus}$, 系统处于平衡状态;

$Q > K^{\ominus}$, 反应逆向进行。

化学平衡的过程就是反应商 Q 逐渐向标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 趋近,最终相等的过程。

2.4.3 利用标准平衡常数计算化学平衡的组成

利用标准平衡常数的表达式可以对达到化学平衡的反应作定量计算,可以加深对化学反应的了解。

对可逆反应,反应不可能进行到底。也就是说,当反应达到平衡时,总会有部分反应物没有转化成生成物。我们定义转化率来表示反应在理论上进行的完全程度,转化率用 α 表示:

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}} \times 100\% \quad (2-6)$$

或

$$\alpha = \frac{\text{反应物的起始浓度} - \text{反应物的平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}} \times 100\% \quad (2-7)$$

下面举例来说明化学反应标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的计算。

【例 2-3】 1.10 mol SO_2 与 0.90 mol O_2 的混合物在 853 K、100 kPa 下,在 V_2O_5 催化剂存在下反应,生成 SO_3 ; 达到平衡时,测得混合物中剩余的氧气为 0.53 mol,求 853 K 时反应 $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ 的 $K^{\ominus}$ 。

解 求算气体反应的标准平衡常数,就是找出达到平衡时反应物和生成物气体的分

压,代入标准平衡常数表达式中。在化学平衡计算过程中,一般采用三步填空法(标明起始反应物的量、反应变化量、平衡时各物种的量),不仅清楚明了,且不易出错,易于检查,建议以后的平衡运算采用这种方法。

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
起始时/mol	1.10	0.90	
变化量/mol	2×0.37	0.37	2×0.37
平衡时/mol	0.36	0.53	0.74

有了平衡时反应物的量,就可以根据理想气体状态方程($pV=nRT$)求出各组分的压力。

利用总压力 $p=100 \text{ kPa}$,总物质的量 $n(n=0.36+0.53+0.74=1.63)$,反应体系体积不变,可以得出

$$\begin{aligned} p_{\text{总}}V &= n_{\text{总}}RT \\ p(\text{SO}_2)V &= n(\text{SO}_2)RT \\ p(\text{O}_2)V &= n(\text{O}_2)RT \\ p(\text{SO}_3)V &= n(\text{SO}_3)RT \end{aligned}$$

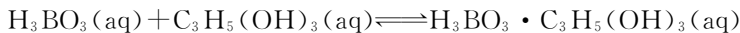
整理上列各式可得

$$\begin{aligned} p(\text{SO}_2) &= \frac{n(\text{SO}_2)}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} \\ p(\text{O}_2) &= \frac{n(\text{O}_2)}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} \\ p(\text{SO}_3) &= \frac{n(\text{SO}_3)}{n_{\text{总}}} \times p_{\text{总}} \end{aligned}$$

将 $p(\text{SO}_2)$ 、 $p(\text{O}_2)$ 、 $p(\text{SO}_3)$ 代入标准平衡常数表达式中,则

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{SO}_3)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{SO}_2)/p^{\ominus}]^2 [p(\text{O}_2)/p^{\ominus}]} = \frac{\left(\frac{0.74}{1.63} \times \frac{100}{100}\right)^2}{\left(\frac{0.36}{1.63} \times \frac{100}{100}\right)^2 \times \left(\frac{0.53}{1.63} \times \frac{100}{100}\right)} = 13$$

【例 2-4】 在水溶液中硼酸与甘油进行反应



25 °C 时, $K^{\ominus}=0.90$ 。若以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸与 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘油作用,求平衡时各物质的浓度和硼酸的转化率。

解 设有 $x(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ H_3BO_3 转化。用三步填空法来分析平衡时反应物和生成物的浓度:

	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3(\text{aq})$		
起始时/(mol · L ⁻¹)	0.1	1.5	0
变化量/(mol · L ⁻¹)	x	x	x
平衡时/(mol · L ⁻¹)	$0.1-x$	$1.5-x$	x

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]}{[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3]} = \frac{x}{(0.1-x) \times (1.5-x)} = 0.90$$

$$x = 2.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{不合理, 舍去}) \quad \text{或} \quad x = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

达到平衡时反应物和生成物的浓度分别为

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3] = 1.44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3] = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

H_3BO_3 的转化率为

$$\frac{0.057}{0.1} \times 100\% = 57\%$$

2.5 化学平衡的移动

在一定条件下, 化学反应可以达到平衡状态, 当条件改变时, 原来的平衡状态被破坏, 反应向某一方向进行, 直到重新达到平衡状态。可逆反应因外界条件变化而从一种旧的平衡状态变化到另一种新的平衡状态的过程称为化学平衡的移动。影响化学平衡移动的因素有浓度、压力、温度等, 这里仅讨论在水溶液中因反应物或生成物浓度变化引起的化学平衡的移动。

在其他条件不变的情况下, 增加反应物的浓度或减少生成物的浓度, 化学平衡向着正反应方向移动; 增加生成物的浓度或减少反应物浓度, 化学平衡向着逆反应方向移动。因浓度变化引起的化学平衡的移动可以用反应商判据来判断, 即

若 $Q < K^\ominus$, 反应向正方向进行;

若 $Q > K^\ominus$, 反应向逆方向进行。

下面举例说明浓度的变化对化学平衡移动的影响。

【例 2-5】 反应 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$ $K^\ominus = 3.2$ 。

(1) 当 $c(\text{Ag}^+) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应向哪一方向进行?

(2) 平衡时, Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度各为多少?

(3) Ag^+ 的转化率为多少?

(4) 如果保持 Ag^+ 、 Fe^{3+} 的初始浓度不变, 使 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增大至 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 Ag^+ 的转化率。

解 (1) 先计算反应商, 判断反应方向。

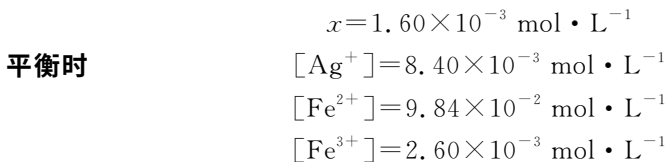
$$Q = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.00 \times 10^{-3}}{0.100 \times 1.00 \times 10^{-2}} = 1.00 < K^\ominus = 3.2$$

反应正向进行。

(2) 设有 $x(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{Fe}^{2+}$ 转化, 则

	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	+	$\text{Ag}(\text{s})$
起始时/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.100		1.00×10^{-2}		1.00×10^{-3}		
变化量/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x		x		x		
平衡时/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$0.100 - x$		$1.00 \times 10^{-2} - x$		$1.00 \times 10^{-3} + x$		

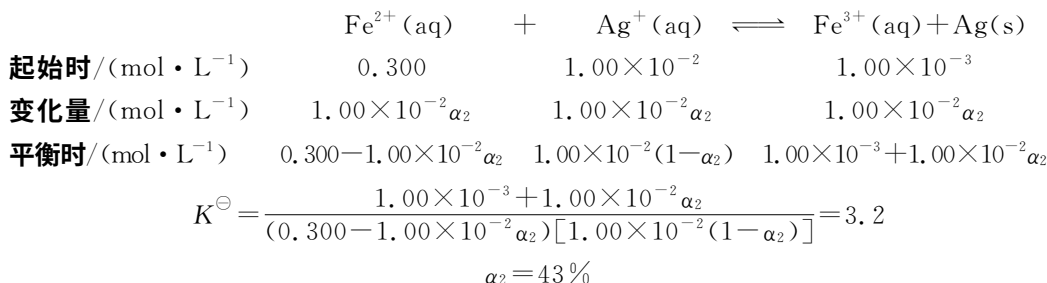
$$K^\ominus = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1.00 \times 10^{-3} + x}{(0.100 - x)(1.00 \times 10^{-2} - x)} = 3.2$$



(3) Ag^+ 的转化率

$$\alpha_1 = \frac{1.60 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100\% = 16\%$$

(4) 设达到新的平衡时 Ag^+ 的转化率为 α_2 , 则

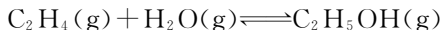


思考题

- 2-1 什么是可逆反应？如何理解化学平衡是动态平衡？
- 2-2 什么是标准状态？在水溶液中标准态的定义是什么？
- 2-3 应用标准平衡常数应注意哪些事项？
- 2-4 反应物和生成物浓度的变化如何影响化学平衡的移动？
- 2-5 利用标准平衡常数表达式来推导多重平衡规则。

习 题

2-1 反应



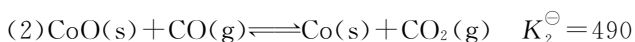
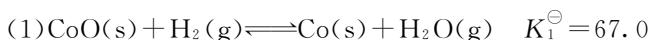
在 773 K 时 $K^\ominus = 0.015$, 试分别计算该温度和 1 000 kPa 时, 下面两种情况下 C_2H_4 的平衡转化率:

- (1) C_2H_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1 : 1。
- (2) C_2H_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1 : 10。
- (3) 从上述计算结果可以得到什么结论？

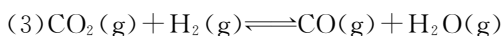
2-2 在一密闭容器中放入 $\text{NH}_4\text{CONH}_2(\text{s})$, 反应 $\text{NH}_4\text{CONH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 在 298 K、11.75 kPa 下建立平衡。

- (1) 计算该反应的标准平衡常数 $K^\ominus$;
- (2) 向上述平衡系统中再加入 10.0 kPa CO , 重新建立平衡时, $p(\text{CO})$ 比 10.0 kPa 大还是小? $p(\text{NH}_3)$ 比第一次平衡时是升高还是降低?

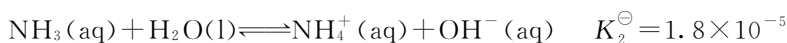
2-3 已知在 823 K 和标准态时,



计算在该条件下,反应(3)的 $K_3^\ominus$:

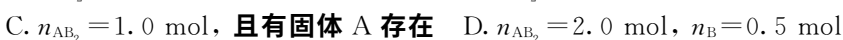
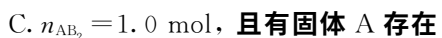
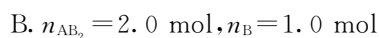
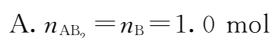


2-4 温度为 25 °C 时反应

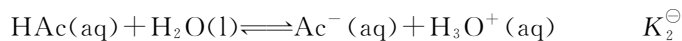


则反应 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCN(aq)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$ 的 $K^\ominus$ 为多少?

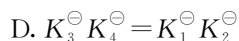
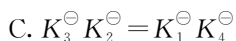
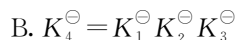
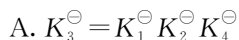
2-5 已知反应 $\text{AB}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A(s)} + 2\text{B(g)}$, 在某温度下, $K^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$ 。当总压为 100.0 kPa 时, 若反应从下述情况开始, 预计反应向正方向进行的是()。



2-6 醋酸铵在水中存在着如下平衡:



以上四个反应标准平衡常数之间的关系是()。



定量分析概论

3.1 概 述

分析化学的主要任务是确定化学物质的化学组成,测量各组分的含量以及表征物质的化学结构。分析化学主要由定性分析和定量分析两部分组成。定性分析的任务是鉴定物质的化学组成;定量分析的任务是测定物质中各组分的含量。在对物质进行分析时,通常先进行定性分析,确定物质的组成,然后再进行定量分析。本书主要讨论定量分析。

3.1.1 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、分析方法、操作方法和具体要求的不同,分析方法大致可分为以下几类。

1. 根据分析任务分类

定性分析:鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成。

定量分析:测定物质中有关组分的含量。

结构分析:研究物质的分子结构或晶体结构。

2. 根据分析对象分类

无机分析:分析对象是无机物。主要是鉴定物质的组成和测定各组分的含量。

有机分析:分析对象是有机物。分析的重点是官能团和结构分析。

3. 根据分析方法分类

化学分析:以化学反应为基础的分析方法。包括滴定分析法和重量分析法。

仪器分析:借助仪器测定试样的物理性质或物理化学性质来求出待测组分含量的方法。包括光学分析法、电化学分析法、色谱法、质谱法、核磁共振波谱法、电子探针法和离子探针微区法等。

4. 根据试样的用量及操作规模分类

常量分析:试样质量大于 0.1 g,试液体积大于 10.00 mL。

半微量分析:试样质量在 0.01~0.1 g,试液体积在 1.00~10.00 mL。

微量分析:试样质量在 0.1~1 mg,试液体积在 0.01~1.00 mL。

超微量分析:试样质量小于 0.1 mg,试液体积小于 0.01 mL。

通常根据待测组分含量高低的不同,又可粗略地分为常量组分分析($>1\%$),微量组分分析($0.01\%\sim 1\%$)和痕量组分分析($<0.01\%$)。但痕量组分分析不一定是微量分析,有时为了测定痕量成分,取样要在 1 kg 以上。

5. 根据分析工作的性质分类

例行分析:一般化验室日常教学、科研、生产中的分析;

仲裁分析:不同单位对分析结果有争议时,请权威部门进行的分析。

3.1.2 定量分析的一般程序

定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。分析试样的种类众多,组成不同,即使分析同样的组分所用的方法也不同,具体步骤自然不同。定量分析大体分为如下几个步骤。

1. 取样

一般的测定只需少量试样,而要分析的对象可能是大批的物料。这就要求在分析之前,首先从大批的物料中合理地抽取一部分试样,称为原始试样。在取样过程中,最重要的一点是分析试样要有代表性,否则,分析工作将毫无意义,甚至可能导致错误的结论。

如何正确取样,相关部门的质量管理机构都有严格的操作规定。一般情况下,根据分析对象的聚集状态(气态、液态或固态)、分析对象的组成而采用不同的取样方法。

(1) 组成比较均匀的物料

这类物料包括气体、液体和固体,取样单元可以较小。在不同的取样点采取部分样品混合均匀后制成试样。例如,对于大气样品通常选择距地面 150~180 cm 高度处取样,以使样品与人呼吸的空气相一致。根据被测组分在空气中存在的状态(气态、蒸气或气溶胶)、浓度以及测定方法的灵敏度,取样时可采用直接法或浓缩法。对于储存于大容器(如储气柜或槽)内的物料,因密度不同可能影响其均匀性时,应在上、中、下等不同部位采取部分样品混合均匀。水样采集的方法、次数、深度、时间等都是由取样分析的目的来决定的。对于固体样品,如粉末状固体,且分装在数量较大的小容器(如桶、袋或瓶)内,可从总体中按有关标准规定随机地抽取部分容器,再采取部分样品混合均匀即可。对于金属制品,如板材和线材等,由于高温熔炼组成一般较均匀,可将许多板(线)对齐横切成一定数量的试样。但对钢锭和铸铁,由于表面和内部所含的杂质不同,应在不同的位置和深度钻取屑末混合均匀制成试样。对于那些坚硬的白口铁、硅钢等,无法钻取,可用铁锤砸碎,在钢钵中再捣碎,取一部分做分析试样。

(2) 组成很不均匀的物料

这样的物料包括矿石、煤炭、土壤等,颗粒大小不等,硬度相差也较大,组成极不均匀。