

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

无机化学实验



前 言

化学是一门实验性较强的学科，实验教学是化学教学过程的重要环节。在化学实验中，学生借助仪器、试剂观察通常条件下难以发现和理解的自然过程和规律，加深对无机化学基本理论的理解，掌握元素和无机化合物的基本性质，了解无机化合物的一般制备、提纯和分析方法。特别要提出的是，通过实验课可以学习实验基本操作，培养查阅文献、设计实验方案的能力。

本书是针对无机化学实验课的要求而编写的，是清华大学化学化工、材料及环境工程等专业一年级无机化学实验教材。本书共分 5 章，33 个实验。

本书在编写过程中注意以下几点：

1. 虽然无机化学实验课与无机化学课、化学分析课有密切的关系，但它是一门独立的课程。本书是根据该课程的特点编写而成，可作为无机化学实验课教材，独立使用。

2. 根据科学实验的需要安排教学实验，而不以学科分割，因而在一定程度上模糊了无机化学实验和化学分析实验的界限。

3. 为培养学生严谨的科学作风，实验开始便给出了“定量”概念，如在实验 1 分析天平称量练习实验中提出偏差概念。

加强设计性、综合性实验和计算机在无机化学实验中的应用，并将微型化学实验引入教学实验。

4. 为突出实验操作训练的重要性，将基本仪器、基本操作技术编为第 1 章。

在附录中编写了较新的数据用表和有关资料，供学生实验时查阅。

5. 全书采用法定单位制。

书中加*的实验为选做实验。

参加本书编写工作的还有王致勇教授、连祥珍副教授。蔡作乾老师对本教材的编写给予了热情支持，在此表示感谢。

在编写教材过程中参考了国内外无机化学实验教材和专著，从中得到不少有益的启发。

编 者

1995 年 8 月于清华大学

内容简介

本书是清华大学化工、材料及环境工程等专业一年级无机化学实验课程的教材。全书共 5 章，33 个实验。主要包括：基本操作和基本理论的实验，无机化合物的制备、提纯和分析，常见元素和化合物的性质及离子的分离鉴定，并引入部分微型化学实验和计算机处理、核对实验数据。

全书采用法定单位制，并在附录中摘编了较新的数据资料，供查阅。

本书可供各大专院校化工、环境、材料、冶金、轻工等专业的师生及实验室人员使用。

无机化学实验

绪 论

1. 化学实验安全守则

(1) 化学实验室安全守则

- 1) 熟悉实验室水、电闸的位置。
- 2) 用完酒精灯、电炉等加热设备，应立即关闭，拔插销。
- 3) 使用电器设备时，不要用湿手接触插销，以防触电。
- 4) 严禁在实验室内饮食。
- 5) 实验完毕，将仪器洗净，把实验桌面整理好。洗净手后，离开实验室。
- 6) 值日生负责实验室的清理工作，离开实验室时检查水门、电闸是否关好。

(2) 易燃、具腐蚀性药品及毒品的使用规则

- 1) 浓酸和浓碱等具有强腐蚀性的药品，不要洒在皮肤或衣物上。
- 2) 不允许在不了解化学药品性质时，将药品任意混合，以免发生意外事故。
- 3) 使用易燃、易爆化学品，例如氢气、强氧化剂（如氯酸钾）时，要首先了解它们的性质，使用中，应注意安全。
- 4) 有机溶剂（如苯、丙酮、乙醚）易燃，使用时要远离火焰。
- 5) 制备有刺激性的、恶臭的、有毒的气体（如 H_2S ， Cl_2 ， CO ， SO_2 等），加热或蒸发盐酸、硝酸、硫酸时，应该在通风橱内进行。
- 6) 氰化物、砷盐、铋盐、可溶性汞盐、铬的化合物、镉的化合物等都有毒，不得进入口内或接触伤口。

(3) 实验室中一般伤害的救护

- 1) 割伤：先挑出伤口的异物，然后用红药水、紫药水或消炎粉处理。
- 2) 烫伤：涂抹烫伤药（如万花油），不要把烫的水泡挑破。
- 3) 酸伤：先用大量水冲洗，再用饱和碳酸氢钠溶液或稀氨水冲洗，最后再用水冲洗。
- 4) 碱伤：先用大量水冲洗，再用醋酸溶液（ $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）或硼酸溶液冲洗，最后用水冲洗。
- 5) 吸入溴蒸气、氯气、氯化氢气体后，可吸入少量酒精和乙醚混合蒸气。

(4) 灭火常识

物质燃烧需要空气和一定的温度，所以通过降温或者将燃烧的物质与空气隔绝，便能达到灭火的目的。可采取以下措施：

- 1) 停止加热和切断电源，避免引燃电线，把易燃、易爆的物质移至远处。
- 2) 用湿布、石棉布、沙土灭火。

小火用湿布、石棉布覆盖在着火的物体上便可方便地扑灭火焰，对钠、钾等金属着火，通常用干燥的细沙覆盖。严禁使用某些灭火器如 CCl_4 灭火器，因 CCl_4 和钾、钠等发生剧烈反应，会强烈分解，甚至爆炸。

3) 使用灭火器

不同的灭火器有不同的应用范围，不能随便使用。表 1 给出常用灭火器及其应用范围。

表 1 灭火器种类及其应用范围

灭火器名称	应用范围
	用于油类着火。这种灭火器由 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作用产生
泡沫灭火器	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 泡沫，泡沫把燃烧物质包住，与空气隔绝而灭火。因泡沫能导电，因此不能用于扑灭电器着火
二氧化碳灭火器	内装液态 CO_2 ，用于扑灭电器设备失火和小范围油类及忌水的化学品着火
1211 灭火器	内装 CF_2ClBr 液化气。适用于油类、有机溶剂、精密仪器、高压电器设备
干粉灭火器	这种灭火器内装 NaHCO_3 等盐类物质与适量的润滑剂和防潮剂，用于油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、图书文件等不能用水扑灭的火焰。
四氯化碳灭火器	内装液态 CCl_4 ，用于电器设备和小范围的汽油、丙酮等的着火

2. 实验规则

- (1) 实验前认真预习，明确实验目的和要求，了解实验的基本原理、方法、步骤。写好预习报告。
- (2) 实验中认真观察、记录现象，按照要求进行操作，保持实验室的安静。
- (3) 遵守实验室的各项制度。爱护仪器，节约药品、水、电。
- (4) 听从教师和实验室工作人员的指导。
- (5) 实验完毕，做好实验室的整理工作。及时完成实验报告。

第1章 基本仪器和基本操作技术

1. 实验常用仪器（表2）

表 1.1 实验常用仪器

仪 器	规格	用途	注意事项
	分硬质试管、软质试管、普通试管、离心试管 普通试管以（管口外径×长度）/mm 表示，离心试管以其容积/mL 表示 试管架有木质和铝质的等等	用作少量试液 的反应容器，便于操作和观察 离心试管还可用于定性分析中的沉淀分离 试管架用于存放试管	加热后不能骤冷，以防试管破裂 盛试液不超过试管的 1/3 ~ 1/2
	竹制、钢丝制	用于夹拿试管	防止烧损（竹质）或锈蚀
	以大小和用途表示，如试管刷、烧杯刷等	洗刷玻璃仪器	谨防刷子顶端的铁丝撞破玻璃仪器
	以容积/mL 表示	用于盛放试剂或用作反应器	加热时应放在石棉网上

仪 器	规 格	用 途	注意事项
	以容积/mL 表示	反应容器。振荡方便，常用于滴定操作	加热时应放在石棉网上
	以容积/mL 表示	用于量取一定体积的液体	不能受热
	以容积/mL 表示	用于配制准确浓度的溶液	不能受热
	以（外径×高）/mm 表示	用于准确称取固体	

仪器	规格	用途	注意事项
	以外径/mm表示	用于干燥或保干试剂	不得放入过热物品
	牛角、瓷质或塑料制	取固体试剂	试剂专用，不得混用
	以容积/mL表示	用于盛放试液或溶液	滴管不得互换，不能长期盛放浓碱液
	以容积/mL表示	细口瓶和广口瓶分别用于盛放液体试剂和固体试剂	
	以口径/mm表示	盖在烧杯上	不得用火加热

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
	以口径/mm表示 布氏漏斗为瓷质，以容量/mL或口径/mm表示，吸滤瓶以容积 mL 表示	用于过滤 用于减压过滤	不得用火加热 不得用火加热
	以容积/mL和形状（球形、梨形）表示	用于分离互不相溶的液体，也可用作发生气体装置中的加液漏斗	不得用火加热
	以口径/mm或容积/mL表示，材质有瓷、石英、铂等	用于蒸发液体或溶液	一般忌骤冷、骤热，视试液性质选用不同材质的蒸发皿

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
	以容积 mL 表示 材质有瓷、石英、铁、镍、铂等	用于灼烧试剂	一般忌骤冷、骤热，依试剂性质选用不同材质的坩埚
	有大小之分	支承灼烧坩埚	
	有大小之分	支承受热器皿	不能与水接触
		用于固定或放置容器	

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
	有大小、高低之分	支承较大或较重的加热容器	
	以口径/mm 表示，材质有瓷、玻璃、玛瑙或铁等	用于研磨固体试剂 用于燃烧物质	不能用火直接加热。依固体的性质选用不同材质研钵
	铜质或铝质，有大、中、小之分	用于水浴加热	

仪器	规格	用途	注意事项
	以容积/mL 表示	可作为长时间加热的反应容器	加热时应放在石棉网上
	以容积/mL 表示	用于液体蒸馏，也可用于制取少量气体	加热时应放在石棉网上

2. 玻璃仪器的洗涤

洗涤方法概括起来有下面几种：

(1) 用水刷洗：可以洗去可溶性物质，又可使附着在仪器上的尘土等洗脱下来。

(2) 用去污粉或合成洗涤剂刷洗：能除去仪器上的油污。

(3) 用浓盐酸洗：可以洗去附着在器壁上的氧化剂，如二氧化锰。

(4) 铬酸洗液：将 8g 研细的工业 $K_2Cr_2O_7$ 加入到温热的 100mL 浓硫酸中，小火加热，切勿加热到冒白烟。边加热边搅动，冷却后储于细口瓶中。洗涤

方法：

- 1) 先将玻璃器皿用水或洗衣粉洗刷一遍。
- 2) 尽量把器皿内的水去掉，以免冲稀洗液。
- 3) 用毕将洗液倒回原瓶内，以便重复使用。

洗液有强腐蚀性，勿溅在衣物、皮肤上。铬酸洗液有强酸性和强氧化性，去污能力强，适用于洗涤油污及有机物。当洗液颜色变成绿色时，洗涤效能下降（为什么？），应重新配制。

(5) 含 KMnO_4 的 NaOH 水溶液：将 10gKMnO_4 溶于少量水中，向该溶液中注入 $100\text{mL}10\%\text{NaOH}$ 溶液即成。该溶液适用于洗涤油污及有机物。洗后在玻璃器皿上留下 MnO_2 沉淀，可用浓 HCl 或 Na_2SO_3 溶液将其洗掉。

(6) 盐酸-酒精（1：2）洗涤液：适用于洗涤被有机试剂染色的比色皿。比色皿应避免使用毛刷和铬酸洗液。

洗净的仪器器壁应能被水润湿，无水珠附着在上面。

用以上方法洗涤后的仪器，经自来水冲洗后，还残留有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，如需除掉这些离子，还应用去离子水洗 2~3 次，每次用水量一般为所洗涤仪器体积的 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$ 。

3. 化学试剂的取用

(1) 固态试剂的取用

固态试剂一般都用药匙取用。药匙的两端为大小两个匙，分别取用大量固体和少量固体。

试剂一旦取出，就不能再倒回瓶内，可将多余的试剂放入指定容器。

(2) 液态试剂的取用

液态试剂一般用量筒量取或用滴管吸取。下面分别介绍它们的操作方法。

1) 量筒量取

量筒有 5，10，50，100 和 1000mL 等规格。如图 1-1 所示，取液时，先取下瓶塞并将它放在桌上。一手拿量筒，一手拿试剂瓶（注意别让瓶上的标签朝下），然后倒出所需量的试剂。最后斜瓶口在量筒上靠一下，再使试剂瓶竖直，以免留在瓶口的液滴流到瓶的外壁。

2) 滴管吸取

先用手指紧捏滴管上部的橡皮乳头，赶走其中的空气，然后松开手指，吸入试液，如图 1-2 所示。将试液滴入试管等容器时，不得将滴管插入容器。滴管只能专用，用完后放回原处。一般的滴管一次可取 1mL ，约 20 滴试液。

如果需要更准确地量取液态试剂，可用后面介绍的仪器——滴定管和移液管等。

4. 加热方法

(1) 酒精灯

酒精易燃，使用时注意安全，用火柴点燃（图 1-3），而不要用另外一个燃着的酒精灯来点火，这样做，会把灯内的酒精洒在外面，使大量酒精着

火引起事故。酒精灯不用时，盖上盖子，使火焰熄灭，不要用嘴吹灭。盖子要盖严，以免酒精挥发。

当需要往灯内添加酒精时，应把火焰熄灭，然后借助于漏斗把酒精加入灯内，加入酒精量为 $1/2 \sim 1/3$ 壶（图 1-4）。

（2）酒精喷灯

酒精喷灯的构造见图 1-5。

使用方法：

1) 添加酒精

见图 1-6，加酒精时关好下口开关，灯内贮酒精量不能超过酒精壶的 $2/3$ 。

2) 预热

预热盘中加少量酒精点燃（见图 1-7），预热后有酒精蒸气逸出，便可将灯点燃。若无蒸气，用探针疏通酒精蒸气出口后，再预热，点燃。

3) 调节

旋转调节器调节火焰（见图 1-8）。

4) 熄灭

可盖灭，也可旋转调节器熄灭（见图 1-9）。

喷灯使用一般不超过 30min。冷却，添加酒精后再继续使用。

（3）水浴

当要求被加热的物质受热均匀，而温度不超过 100°C 时，先把水浴中的水煮沸，用水蒸气来加热。水浴上可放置大小不同的铜圈，以承受各种器皿（见图 1-10）。

使用水浴时应注意以下 4 点：

1) 水浴内盛水的量不要超过其容量的 $\frac{2}{3}$ 。应随时往水浴中补充少量的热水，以保持有占容量 $\frac{2}{3}$ 左右的水量。

2) 应尽量保持水浴的严密。

3) 当不慎把铜质水浴中的水烧干时，应立即停止加热，等水浴冷却后，再加水继续使用。

4) 注意不要把烧杯直接泡在水浴中加热，这样会使烧杯底部因接触水浴锅的锅底受热不均匀而破裂。

在用水浴加热试管，离心管中的液体时，常用的水浴是 250mL 烧杯。内盛蒸馏水（或去离子水），将水加热至沸。

4) 注意不要把烧杯直接泡在水浴中加热，这样会使烧杯底部因接触水浴锅的锅底受热不均匀而破裂。

在用水浴加热试管，离心管中的液体时，常用的水浴是 250mL 烧杯。内盛蒸馏水（或去离子水），将水加热至沸。

（4）油浴和沙浴

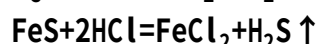
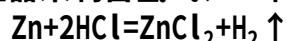
当要求被加热的物质受热均匀，温度又需高于 100°C 时，可使用油浴或沙浴。用油代替水浴中的水，即是油浴。沙浴是一个铺有一层均匀的细沙的铁盘。先加热铁盘，被加热的器皿放在沙上。若要测量沙浴的温度，可把温度计插入沙中。

（5）电加热

在实验室中还常用电炉（图 1-11）、电加热套（图 1-12）、管式炉（图 1-13）和马福炉（图 1-14）等电器加热。加热温度的高低可通过调节外电阻来控制。管式炉和马福炉都可加热到 1000℃左右。

5. 启普发生器

实验室中常用启普发生器来制备氢气、二氧化碳和硫化氢等气体：



启普发生器由一个葫芦状的玻璃容器和球形漏斗组成（图 1-15a）。固体药品放在中间圆球内，可以在固体下面放些玻璃棉来承受固体，以免固体掉至下球中。酸从球形漏斗加入。使用时，只要打开活塞，酸即进入中间球内，与固体接触而产生气体。停止使用时，只要关闭活塞，气体就会把酸从中间球压入下球及球形漏斗内，使固体与酸不再接触而停止反应。

启普发生器中的酸液长久使用后会变稀，此时，可把下球侧口的橡皮塞（有的是玻璃塞）拔下，倒掉废酸，塞好塞子，再向球形漏斗中加酸。需要更换或添加固体时，可把装有玻璃活塞的橡皮塞取下，由中间圆球的侧口加入固体。

启普发生器的缺点是不能加热，而且装在发生器内的固体必须是块状的。

图 1-15b 为连有洗气瓶的启普发生器。

6. 气体钢瓶

在实验室还可以使用气体钢瓶直接获得各种气体。

气体钢瓶是储存压缩气体的特制的耐压钢瓶。使用时，通过减压阀（气压表）有控制地放出气体。由于钢瓶的内压很大（有的高达 15MPa），而且有些气体易燃或有毒，所以在使用钢瓶时要注意安全。

使用钢瓶的注意事项：

（1）钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源（如阳光、暖气、炉火）处。可燃性气体钢瓶必须与氧气钢瓶分开存放。

（2）绝不可使油或其他易燃性有机物沾在气瓶上（特别是气门嘴和减压阀）。也不得用棉、麻等物堵漏，以防燃烧引起事故。

（3）使用钢瓶中的气体时，要用减压阀（气压表）。各种气体的气压表不得混用，以防爆炸。

（4）不可将钢瓶内的气体全部用完，一定要保留 0.05MPa 以上的残留压力（减压阀表压）。可燃性气体如 C_2H_2 应剩余 0.2~0.3MPa。

（5）为了避免各种气瓶混淆而用错气体，通常在气瓶外面涂以特定的颜色以便区别，并在瓶上写明瓶内气体的名称。表 1.2 为我国气瓶常用的标记。

表 1.2 我国气瓶常用标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	气体类别	瓶身颜色	标字颜色
氮	黑	黄	氨	黄	黑
氧	天蓝	黑	二氧化碳	黑	黄
氢	深绿	红	氯	黄绿	黄
空气	黑	白	乙炔	白	红

7. 气体的干燥和净化

通常制得的气体都带有酸雾和水汽。使用时要净化和干燥。酸雾可用水或玻璃棉除去；水汽可用浓硫酸、无水氯化钙或硅胶吸收。一般情况下使用洗气瓶（图 1-16）、干燥塔（图 1-17）、或 U 形管（图 1-18）等设备进行净化。液体（如水、浓硫酸）装在洗气瓶内，无水氯化钙和硅胶装在干燥塔或 U 形管内，玻璃棉装在 U 形管内。气体中如还有其它杂质，则应根据具体情况分别用不同的洗涤液或固体吸收。

8. 气体的收集

（1）在水中溶解度很小的气体（如氢气、氧气），可用排水集气法（图 1-19）收集。

（2）易溶于水而比空气轻的气体（如氨），可按图 1-20a 所示的排气集气法收集。

（3）易溶于水而比空气重的气体（如氯气和二氧化碳），可按图 1-20b 所示的排气集气法收集。

9. 蒸发浓缩与重结晶

蒸发浓缩一般在水浴上进行。若溶液太稀，也可先放在石棉网上直接加热蒸发。常用的蒸发器是蒸发皿。皿内盛放液体的量不应超过其容量的 2/3。

重结晶是提纯固体物质的一种方法。把待提纯的物质溶解在适当的溶剂中，经除去杂质离子，滤去不溶物后，进行蒸发浓缩到一定程度，经冷却就会析出溶质的晶体。晶体颗粒大小，决定于溶质溶解度和结晶条件，如果溶液浓度较高、溶质的溶解度小，冷却较快，并不断搅拌溶液，所得晶体较小；如果溶液浓度不高，缓慢冷却，就能得到较大的晶体，这种晶体夹带杂质少，易于洗涤，但母液中剩余的溶质较多，损失较大。

若结晶一次所得物质的纯度不合要求，可加入少量溶剂溶解晶体，经蒸发再进行一次结晶。

10. 溶液与沉淀的分离

溶液与沉淀的分离方法有 3 种：倾析法、过滤法和离心分离法。

（1）倾析法

当沉淀的密度较大或结晶的颗粒较大，静置后能沉降至容器底部时，可用倾析法进行沉淀的分离和洗涤。

具体作法是把沉淀上部的溶液倾入另一容器内，然后往盛着沉淀的容器

内加入少量洗涤液，充分搅拌后，沉降，倾去洗涤液。如此重复操作 3 遍以上，即可把沉淀洗净，使沉淀与溶液分离。

(2) 过滤法

分离溶液与沉淀最常用的操作方法是过滤法。过滤时沉淀留在过滤器上，溶液通过过滤器而进入容器中，所得溶液叫做滤液。过滤方法共有 3 种：常压过滤、减压过滤和热过滤。

1) 常压过滤

此法最为简便和常用，使用玻璃漏斗和滤纸进行过滤。

按照孔隙的大小，滤纸可分为快速、中速和慢速 3 种。快速滤纸孔隙最大。

过滤时，先按图 1-21 所示，把圆形滤纸或四方滤纸折叠成 4 层（方滤纸折叠后还要剪成扇形）。然后将滤纸撕去一角，放在漏斗中①（图 1-21）。滤纸的边缘应略低于漏斗的边缘。用水润湿滤纸，并使它紧贴在玻璃漏斗的内壁上。这时如果滤纸和漏斗壁之间仍有气泡，应该用手指轻压滤纸，把气泡赶掉，然后向漏斗中加蒸馏水至几乎达到滤纸边。这时漏斗颈应全部被水充满，而且当滤纸上的水已全部流尽后，漏斗颈中的水柱仍能保留。如形不成水柱，可以用手指堵住漏斗下口，稍稍掀起滤纸的一边，向滤纸和漏斗间加水，直到漏斗颈及锥体的大部分全被水充满，并且颈内气泡完全排出。然后把纸边按紧，再放开下面堵住出口的手指，此时水柱即可形成。在全部过滤过程中，漏斗颈必须一直被液体所充满，这样过滤才能迅速。

装置如图 1-22 所示。过滤时应注意以下几点：调整漏斗架的高度，使漏斗末端紧靠接受器内壁。先倾倒溶液，后转移沉淀，转移时应使用搅棒。倾倒溶液时，应使搅棒指向 3 层滤纸处。漏斗中的液面高度应低于滤纸高度的 $\frac{2}{3}$ 。

如果沉淀需要洗涤，应待溶液转移完毕，用少量洗涤剂倒入沉淀，然后用搅棒充分搅动，静止放置一段时间，待沉淀下沉后，将上方清液倒入漏斗，如此重复洗涤两三遍，最后把沉淀转移到滤纸上。

2) 减压过滤

此法可加速过滤，并使沉淀抽吸得较干燥，但不宜过滤胶状沉淀和颗粒太小的沉淀，因为胶状沉淀易穿透滤纸，颗粒太小的沉淀易在滤纸上形成一层密实的沉淀，溶液不易透过。

装置如图 1-23 所示，循环水真空泵使吸滤瓶内减压，由于瓶内与布氏漏斗液面上形成压力差，因而加快了过滤速度。安装时应注意使漏斗的斜口与吸滤瓶的支管相对。

布氏漏斗上有许多小孔，滤纸应剪成比漏斗的内径略小，但又能把瓷孔全部盖没的大小。用少量水润湿滤纸，开泵，减压使滤纸与漏斗贴紧，然后开始过滤。

当停止吸滤时，需先拔掉连接吸滤瓶和泵的橡皮管，再关泵，以防反吸。为了防止反吸现象，一般在吸滤瓶和泵之间，装上一个安全瓶。

3) 热过滤

①为保证滤纸与漏斗密合，第二次对折时先不要折死，把滤纸展开成锥形，用食指把滤纸按在玻璃漏斗（漏斗应干净而且干燥）的内壁上，稍微改变滤纸的折叠程度，直到滤纸与漏斗密合时为止，此时可把第二次折边折死。

某些物质在溶液温度降低时，易成结晶析出，为了滤除这类溶液中所含

的其他难溶性杂质，通常使用热滤漏斗进行过滤（图 1-24），防止溶质结晶析出。过滤时，把玻璃漏斗放在铜质的热滤漏斗内，热滤漏斗内装有热水以维持溶液的温度。

（3）离心分离

当被分离的沉淀的量很小时，可把沉淀和溶液放在离心管内，放入电动离心机（图 1-25）中进行离心分离。使用离心机时，将盛有沉淀的离心试管放入离心机的试管套内，在与之相对称的另一试管套内也放入盛有相等体积水的试管，然后缓慢起动离心机，逐渐加速。停止离心时，应让离心机自然停止。

11. 移液管、容量瓶和滴定管

（1）移液管（图 1-26）

移液管用来准确地量取一定体积的溶液。它是中间有一膨大部分（称为球部）的玻璃管，管颈上部刻有一标线。此标线是按放出的体积来刻度的。常见的有 5，10，25，50mL 等数种，最常用的是 25mL 的移液管。

另一种移液管带有刻度，叫做吸量管（图 1-26B），可量取吸量管以内的试液体积。

移液管的吸液步骤（图 1-27）：

- 1) 拇指及中指握住移液管标线以上部位；
- 2) 将移液管下端适当伸入液面，太深或太浅会使外壁沾上过多的试液或易吸空；
- 3) 将洗耳球对准移液管上端，吸入试液至标线以上约 2cm，迅速用食指代替洗耳球堵住管口；
- 4) 取出移液管并靠在盛液容器内壁，然后缓慢转动移液管，使标线以上的试液流至标线；
- 5) 将移液管迅速放入接受容器中。

移液管的放液步骤（图 1-28）：

- 1) 使接受容器倾斜而移液管直立；
- 2) 出口尖端接触容器壁；
- 3) 松开食指，使试液自由流出；
- 4) 在使用图 1-26A 种移液管时，不得将管内残液吹出，待试液流出后停留 15s 即可。当用图 1-26B 种移液管时，一般需将管中的试液全部放净。

（2）容量瓶

容量瓶是一个细颈梨形的平底瓶，带有磨口塞。颈上有标线表明在所指定温度下（一般为 20℃），当液体充满到标线时，瓶内液体体积恰好与瓶上所注明的体积相等。

容量瓶是为配制准确浓度的溶液用的。常和移液管配合使用。以把某种物质分为若干等份。通常有 25，50，100，250，500，1000mL 等数种规格，本实验中常用的是 100 和 250mL 的容量瓶。

在使用容量瓶之前，要先进行以下两项检查：

- 1) 容量瓶容积与所要求的是否一致。
- 2) 为检查瓶塞是否严密，不漏水。在瓶中放水到标线附近，塞紧瓶塞，使其倒立 2min，用干滤纸片沿瓶口缝处检查，看有无水珠渗出。如果不漏，

再把塞子旋转 180° ，塞紧，倒置，试验这个方向有无渗漏。这样做两次检查是必要的，因为有时瓶塞与瓶口，不是在任何位置都是密合的。

合用的瓶塞必须妥为保护，最好用绳把它系在瓶颈上，以防跌碎或与其他容量瓶搞混。

用容量瓶配制标准溶液时，先将精确称重的试样放在小烧杯中，加入少量溶剂，搅拌使其溶解（若难溶，可盖上表皿，稍加热，但必须放冷后才能转移）。沿搅棒用转移沉淀的操作将溶液定量地移入洗净的容量瓶中（图 1-29），然后用洗瓶吹洗烧杯壁 5~6 次，按同法转入容量瓶中。当溶液加到瓶中 $2/3$ 处以后，将容量瓶水平方向摇转几周（勿倒转），使溶液大体混匀。然后，把容量瓶平放在桌子上，慢慢加水到距标线 1cm 左右，等待 1~2min，使粘附在瓶颈内壁的溶液流下，用滴管伸入瓶颈接近液面处，眼睛平视标线，加水至弯月面下部与标线相切。立即盖好瓶塞，用一只手的食指按住瓶塞，另一只手的手指托住瓶底（图 1-30），注意不要用手掌握住瓶身，以免体温使液体膨胀，影响容积的准确（对于容积小于 100mL 的容量瓶，不必托住瓶底）。随后将容量瓶倒转，使气泡上升到顶，此时可将瓶振荡数次。再倒转过来，仍使气泡上升到顶。如此反复 10 次以上，才能混合均匀。

容量瓶不能久贮溶液，尤其是碱性溶液会侵蚀瓶壁，并使瓶塞粘住，无法打开。容量瓶不能加热。

（3）滴定管

滴定管是用来准确放出不确定量液体的容量仪器。是用细长而均匀的玻璃管制成的，管上有刻度，下端是一尖嘴，中间有节门用来控制滴定的速度。

如图 1-31 所示，滴定管分酸式和碱式两种，前者用于量取对橡皮管有侵蚀作用的液态试剂；后者用于量取对玻璃有侵蚀作用的液体。滴定管容量一般为 50mL，刻度的每一大格为 1mL，每一大格又分为 10 小格，故每一小格为 0.1mL。

酸式滴定管的下端为一玻璃活塞，开启活塞，液体即自管内滴出。使用前，先取下活塞，洗净后用滤纸将水吸干或吹干，然后在活塞的两头涂一层很薄的凡士林油（切勿堵住塞孔）。装上活塞并转动，使活塞与塞槽接触处呈透明状态，最后装水试验是否漏液。

碱式滴定管的下端用橡皮管连接一支带有尖嘴的小玻璃管。橡皮管内装有一个玻璃圆球（图 1-32）。用左手拇指和食指轻轻地往一边挤压玻璃球外面的橡皮管，使管内形成一缝隙，液体即从滴管滴出。挤压时，手要放在玻璃球的稍上部。如果放在球的下部，则松手后，会在尖端玻璃管中出现气泡。

必须注意，滴定管下端不能有气泡。快速放液，可赶走酸式滴定管中的气泡；轻轻抬起尖嘴玻璃管，并用手指挤压玻璃球，可赶走碱式滴定管中气泡（图 1-33）。

酸式滴定管不得用于装碱性溶液，因为玻璃的磨口部分易被碱性溶液侵蚀，使塞子无法转动。

碱式滴定管不宜于装对橡皮管有侵蚀性的溶液，如碘、高锰酸钾和硝酸银等。

（4）仪器洗涤

移液管、容量瓶、滴定管要求容积精确，一般不用刷子机械地刷洗，其内壁的油污最好是用浓硫酸-重铬酸钾洗液来清洗，分别介绍如下：

移液管：在上口套上一段橡皮管，用洗耳球将洗液吸入管中超过刻线部

分，用夹子夹住，直立浸泡一定时间（也可用洗耳球将洗液吸入管中，用手指堵住上口，平握移液管，不断转动，直到洗液浸润全部内壁），将洗液放回原瓶。

容量瓶：小容量瓶可装满洗液浸泡一定时间。容量大的容量瓶则不必装满，注入约 $1/3$ 体积洗液，塞紧瓶塞，摇动片刻，隔一些时间再摇动几次即可洗净。

滴定管：可注入 10mL 洗液，两手平握滴定管不断转动，直到洗液把全部管浸过，然后将洗液由上口或尖嘴倒回原贮存瓶中。若上法不能洗净，需将洗液装满滴定管浸泡。

上述仪器用洗液浸泡后，都需要先用自来水冲洗掉洗液。此时应对着光亮检查一下是否油污已被洗净，内壁水膜是否均匀。如果发现仍有水珠，则应再用洗液浸泡再检查，直到彻底洗净为止。

最后用去离子水（或蒸馏水）洗去自来水。去离子水每次用量约为被洗仪器体积的 $1/3$ 即可，一般洗 2~3 次。

对于移液管和滴定管，最后还要用待装入的溶液洗涤 2~3 次（容量瓶是否要用待盛放的溶液洗涤？）。

(5) 读数

下面以滴定管为例加以说明。在滴定管中的溶液由于附着力和内聚力的作用，形成一个弯月面，弯月面下常有一虚影，此虚影与读数无关。读数时，视线应在弯月面下缘最低处的同一水平位置上（见图 1-34），以避免视差。因为液面是球面，眼睛位置不同会得到不同的读数。对于常用的 50mL 滴定管，读数应到 0.01mL。

颜色太深的溶液，如碘溶液、高锰酸钾溶液，弯月面很难看清楚，而液面最高点较清楚，所以常读取液面最高点，读时应调节眼睛的位置，使之与液面最高点前后在同一水平位置上。

对于移液管、容量瓶（包括量筒）的读数方法，可从滴定管读数方法类推，不再一一介绍。

12. 实验室常用称量仪器

(1) 台秤

台秤（见图 1-35）用于精度不高的称量，一般只能称准到 0.1g。称量前，首先调节托盘下面的螺旋，让指针在刻度板中心附近等距离摆动，此谓调零点。称量时，左盘放称量物，右盘放砝码（10g 或 5g 以下是通过移动游码添加的），增减砝码，使指针也在刻度板中心附近摆动。砝码的总质量就是称量物的质量。称量时应注意：

- 1) 不能称量热的物体；
- 2) 称量物不能直接放在托盘上，依情况将其放在纸上，表面皿中或容器内；
- 3) 称量完毕，一切复原。

(2) 光电天平

光电天平叫光学天平。分为双盘和单盘两种，下述为双盘光电天平。它最大载重量为 200g，可以精确称量到 0.1mg。

- 1) 光电天平的构造见图 1-36。

①天平梁：是天平的主要部件之一，天平梁上有两个向上的玛瑙刀口，用来悬挂托盘。玛瑙刀口是天平很重要的部件，刀口的好坏直接影响到称量的精确程度。

②指针：固定在天平梁的中央，天平梁摆动时，指针随着摆动，从光幕上可以读出指针摆动的位置。

③升降钮：是控制天平工作状态和休止状态的旋钮。

④光幕：通过光电系统使指针下端的标尺放大后，在光幕上可以清楚地读出标尺的刻度。标尺的刻度代表质量，每一大格代表 1mg，每一小格代表 0.1mg，(10^{-4} g)。

⑤天平盘和天平橱罩：天平左右有两个托盘，左盘放称量物体，右盘放砝码。光电天平是比较精密的仪器，外界条件的变化如空气流动等容易影响天平的称量，为减少这些影响，称量时一定要把橱罩的门关好。

⑥砝码与环码：光电天平有砝码和环码。砝码装在盒内，最大质量为 100g，最小质量为 1g。在 1g 以下的是用金属丝做成的环码，安放在光电天平的右上角，加减的方法是用机械加码旋钮来控制，用它可以加 10~990mg 的质量。10mg 以下的质量可直接在光幕上读出。

2) 光电天平使用规则

①未休止的天平不允许进行任何操作，如加减砝码，环码和物体等。

②切勿用手直接接触光电天平的部件，取砝码一定要用镊子夹取。使用机械加码旋钮时，一定要轻轻地逐格扭动，以免损坏机械加码装置和使环码掉落！

③不能在天平上称量热的或具有腐蚀性的物品。不能在金属托盘上直接称量药品。

④称量时，不可超过天平所允许的最大载重量（200g）。

⑤每次称量结束后，认真检查天平是否休止，砝码是否齐全地放入盒内，机械加码旋钮是否恢复到零的位置。全部称量完毕后关好天平橱罩，切断电源，把凳子放回天平桌子下面，把天平室整理好。

⑥不得任意移动天平位置。如发现天平有不正常情况或在称量过程中发生了故障，要报告教师。

3) 光电天平的使用方法

①直接称量法

使用天平要认真、仔细，否则容易出错，使称量不准确，或者损坏天平。称量前应先检查天平，如环码是否跳落，机械加码旋钮是否在零的位置等。

零点的测定：接通电源，轻轻转动升降钮，启动天平，此时灯泡发亮，光幕上可以看到标尺的投影在移动，当投影稳定后，若刻线和标尺上的零恰好重合，此时零点等于零，零点即天平不载重时的平衡点。若空载时天平的平衡点不在零，可以通过调屏拉杆，移动光屏的位置，使刻线与标尺的零线重合。也可以记下读数，此读数也是天平零点。如图 1-37 中所指示的+0.4 即为零点的位置（此时零点不在零）。

测得零点后，把升降钮降下；使天平休止。

停点的测定：在称量物体前，可先在台秤上粗称一下物体的质量，以便称量时加放合适的砝码；当标尺往正数方向移动，要加砝码。

把物体放在天平左盘中心（为防止托盘晃动，应该尽可能把物体或砝码

放在托盘中心)。在右盘上加放合适的砝码,随后轻轻转动升降钮,观察光幕中标尺移动的方向。若标尺迅速往负数方向移动(即刻线所指数值减小)。则表示砝码太重,要减砝码;当标尺往正数方向移动,要加砝码。

当所要加的砝码在克以下时,关紧天平侧门,用同样方法加减环码,直到刻线与标尺上某一读数相重合为止(此读数最好在-5到+5之间)。记下读数,即停点,亦即天平载重时的平衡点。

称量后,使天平休止,记下砝码和环码质量。

使用光电天平称量物体时一般均称量两次,操作方法如下:

零点测量:第一次测量休止后,再起动力,测量,此为第二次,称量两次误差应小于0.2mg,即 $|e'_0 - e''_0| \leq 0.2$ 。停点测量:同上。

数据记录和计算:

零点用 e_0 表示。第一次 $e'_0 = \underline{\hspace{2cm}}$,第二次 $e''_0 = \underline{\hspace{2cm}}$,平均值 $e_0 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

停点用 e_1 表示。第一次 $e'_1 = \underline{\hspace{2cm}}$,第二次 $e''_1 = \underline{\hspace{2cm}}$,平均值 $e_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

物体质量(g) = 砝码质量 + 环码质量 + (停点 e_1 - 零点 e_0) / 1000。

称量计算举例:

零点,停点及环码读数均见图1-38。

天平零点 $e_0 = +0.7$ (mg)

天平停点 $e_1 = -1.8$ (mg)

砝码质量:10g+2g+1g=13g

环码质量:810mg=0.810g

物体质量=13g+0.810g+(-0.0018-0.0007)g=13.8075g

②减量法

此法用于称固体粉末状物质。将适量试样装入称量瓶中(见图1-39)。称量瓶是带有磨口塞的小玻璃瓶,它的优点在于质量较小,可直接在天平上称量,并有磨口玻璃塞,以防止试样吸收空气中的水分等。

称量步骤如下:先准确称出称量瓶和试样的总量 W_1 ,然后取出称量瓶(用纸条裹着),如图1-40所示,放在容器的上方。将称量瓶倾斜,用称量瓶盖轻敲瓶口上部,使试样慢慢落入容器中,当倾出的试样已接近所需要的质量时将瓶竖起,再用称量瓶盖轻敲瓶口上部,使粘在瓶口的试样落下,然后盖好瓶盖。将称量瓶放回天平盘上,称量质量为 W_2 。两次质量之差($W_1 - W_2$)就是试样的质量。这种称量方法叫减量法。按上法依次进行,可称取多份试样。若从称量瓶中倒出的药品太多,不能再倒回称量瓶中,要重新称量。

电子分析天平为较先进的称量仪器,外观如图1-41所示,此类天平操作简便。将天平开后,调零后,可将被称物放于天平称量盘上,其质量从天平面板的屏幕上显示出来。这类天平还可与计算机相连接进行数据处理,可方便地获得高精度的称量结果。

13. 密度计

密度计是用来测定液体密度的仪器(见图1-42)。有轻表和重表两种。

轻表用于测密度小于 1kg/m^3 的液体的密度，重表用于测量密度大于 1kg/m^3 的液体的密度。

测定液体密度时，先将被测液体倒入较高的玻璃容器（如量筒或长试管）中，倒入量应能使密度计浮起。然后用手握住密度计的上端，将其慢慢插入液体中，直至轻轻接触容器底面再松手（切忌直接将密度计投入液体中，以免向下冲力过大而碰撞器壁，打碎密度计）。等密度计完全浮稳后，根据密度计悬浮位置，使视线水平面与液体弯月面相切，读出密度计的读数。

14.25 型酸度计

（1）测定 pH 值

25 型酸度计（图 1-43），是用电位法测定溶液 pH 值的一种仪器，与其配套使用的指示电极是玻璃电极（图 1-44），参比电极是甘汞电极（图 1-45）。

酸度计的操作步骤：

1) 未接电源前，用电表机械调节螺丝 11 调节电流计指针，使其指在零点（即 $\text{pH}=7$ ）；

2) 打开电源开关 1，预热 20min 左右；

3) 校正仪器

①将温度补偿器 4 放在测定的温度值上；

②将 pH-mV 开关 5 转至 pH 档；

③将量程选择开关 6 拨到待测溶液的 pH 值范围（7~0 或 7~14）；

④过 1~2min 后，调节零点调节器 7，使指针仍指在 $\text{pH}=7$ 处；

⑤将两电极插入已知 pH 值的标准缓冲溶液。按下读数开关 12，调节定位调节器 3，使指针指在该溶液的 pH 值处。

重复④，⑤操作几次，使指针的指示值稳定。仪器校正后，定位调节器不能再动；

4) 取出电极，用去离子水冲洗后，以擦镜纸或滤纸轻轻吸干残余水。然后插入待测溶液中。按下读数开关，读出溶液的 pH 值；

5) 测量完毕，松开读数开关 12，洗净电极。

玻璃电极的使用与维护：

1) 玻璃电极的主要部分是下端的玻璃球泡。它由一层较薄的特种玻璃制成，所以切勿与硬物接触。

2) 初次使用时，应先将球泡在去离子水中浸 24h 以上暂不使用时，也要浸在去离子水中。

3) 电极插头上的有机玻璃管具有良好的绝缘性能，切勿接触化学试剂或油污。

4) 若玻璃膜上沾有油污，应先浸在酒精中，再放入乙醚或四氯化碳中，然后再移到酒精中。最后用水冲洗干净。

5) 在测强碱性溶液时，应快速操作。测完后立刻用水洗净，以免碱液腐蚀玻璃。

6) 凡是含氟离子的酸性溶液，不能用玻璃电极测量（为什么？）。

（2）测量电动势

步骤如下：

1) 把开关 6 指在“0”处，调整电表上的胶木螺丝，使指针指在 $\text{pH}=7$

处。然后打开电源开关，仪器预热 5min。接入电极，电极浸入被测溶液中。

2) 把开关 6 指在“7~0”处，开关 5 指在“+mV”或“-mV”处，开关 12 放在放开的位置。

3) 调节 7 使电表指针在 0mV，按下读数开关 12，即指示被测电池的电动势。

4) 测完后，冲洗电极，关掉电源

15. PHXB-302K 酸度计

PHXB-302K 型酸度计是一种电化学测量仪器，除主要用作测水溶液的酸度外，还可以测量多种电极的电极电位。此仪器为液晶数字显示结果，操作简便。如果使用交流电源，可以直接将电源插头插在 220V 电源插座上。也可只用机内 9V 电池。当电池电压低于 7.5V 时，应更换新电池。

(1) pH 值的测量

1) 将准备好的电极的引线插入电极插孔中，将电极插入用于定位的标准缓冲溶液中。

2) 按下电源开关。液晶显示出数字，将 pH/mV 选择键置于 pH（即弹出）状态。

3) 按下温度补偿键，调节温度补偿旋钮（TEMP°C），使液晶显示数值与溶液的温度数值（用温度计测量）相同（前面带有“-”号）后，再次按动温度补偿键使其弹出。

4) 用定位（CALIB）旋钮将液晶显示的数值调整到缓冲溶液的给定 pH 值（注意：数字前面不能出现“-”号）。

5) 当被测溶液和缓冲溶液温度相同时，将电极冲洗干净，用滤纸吸干电极上的水，插入被测溶液，便可由液晶显示出 pH 值。

6) 当被测溶液和缓冲溶液温度不同时，需要重复步骤 3)，调整温度补偿，再按步骤 5) 测量溶液的 pH 值

(2) mV 的测量

按下 pH/mV 选择键，液晶显示出来的数值就是被测量样品的 mV 值。

16. DDS-11A 型电导率仪

电导率仪是测定溶液电导率的仪器。其面板结构如图 1-46 所示。

电导率仪的操作步骤：

1) 先将铂黑电极浸在去离子水中数分钟。

2) 调节表头螺丝 M，使指针指在零点。

3) 将校正、测量开关 K_2 扳到“校正”位置。

4) 打开电源开关 K 预热数分钟后，调节校正调节器 R_{w3} 使指针在满刻度上。

5) 将高周、低周开关 K_3 扳向适当的档上。

6) 将量程选择开关 R_1 扳到适当的档上。

7) 调节电极常数调节器 R_{w2} ，使其与所用电极的常数相对应（这样就相当于把电极常数调整为 1，所测得溶液的电导率在数值上就等于溶液的电

导)。

8) 用少量待测溶液冲洗电极后, 将其插头插在电极插口 K_x 内, 并浸入待测溶液中。

9) 调节校正调节器 R_{w3} 至满刻度后, 将校正、测量开关 K_2 扳到测量位置。读得表针的指示数, 再乘上量程选择开关 R_1 所指的倍数, 即为此溶液的电导率。重复测定一次, 取其平均值。

10) 将校正、测量开关 K_2 扳到“校正”位置, 取出电极。

11) 测量完毕, 断开电源。电极用去离子水荡洗后, 浸到去离子水中备用。

17.721 型分光光度计

721 型分光光度计外形示意图如图 1-47 所示。

(1) 分光光度计的操作步骤

1) 预热仪器。为使测定稳定, 将电源开关打开, 使仪器预热 20min, 为了防止光电管疲劳, 不要连续光照。预热仪器时和在不测定时应将比色皿暗箱盖打开, 使光路切断。

2) 选定波长。根据实验要求, 转动波长调节器, 使指针指示所需要的单色光波长。

3) 固定灵敏度档。根据有色溶液对光的吸收情况, 为使吸光度读数为 0.2-0.7, 选择合适的灵敏度。为此, 旋动灵敏度档, 使其固定于某一档, 在实验过程中不再变动。一般测量固定在“1”档。

4) 调节“0”点。轻轻旋动调“0”电位器, 使读数表头指针恰好位于透光度为“0”处(此时, 比色皿暗箱盖是打开的, 光路被切断, 光电管不受光照)。

5) 调节 $T=100\%$ 。将盛蒸馏水(或空白溶液或纯溶剂)的比色皿放入比色皿座架中的第一格内, 有色溶液放在其它格内, 把比色皿暗箱盖子轻轻盖上, 转动光量调节器, 使透光度 $T=100\%$, 即表头指针恰好指在 $T=100\%$ 处。

6) 测定。轻轻拉动比色皿座架拉杆, 使有色溶液进入光路, 此时表头指针所示为该有色溶液的吸光度 A 。读数后, 打开比色皿暗箱盖。

7) 关机。实验完毕, 切断电源, 将比色皿取出洗净, 并将比色皿座架及暗箱用软纸擦净。

(2) 注意事项

1) 为了防止光电管疲劳。不测定时必须将比色皿暗箱盖打开, 使光路切断, 以延长光电管使用寿命。

2) 比色皿的使用方法:

①拿比色皿时, 手指只能捏住比色皿的毛玻璃面, 不要碰比色皿的透光面, 以免沾污。

②清洗比色皿时, 一般先用水冲洗, 再用蒸馏水洗净。如比色皿被有机物沾污, 可用盐酸-乙醇混合洗涤液(1:2)浸泡片刻, 再用水冲洗。不能用碱溶液或氧化性强的洗涤液洗比色皿, 以免损坏。也不能用毛刷清洗比色皿, 以免损伤它的透光面。

每次做完实验时, 应立即洗净比色皿。

③比色皿外壁的水用擦镜纸或细软的吸水纸吸干，以保护透光面。

④测定有色溶液吸光度时，一定要用有色溶液洗比色皿内壁几次，以免改变有色溶液的浓度。另外，在测定一系列溶液的吸光度时，通常都按由稀到浓的顺序测定，以减小测量误差。

⑤在实际分析工作中，通常根据溶液浓度的不同，选用液槽厚度不同的比色皿，使溶液的吸光度控制在 0.2~0.7。

18. 误差与偏差

(1) 准确度与精密度

绝对准确的实验结果是无法得到的。准确度表示实验结果与真实值接近的程度。精密度表示。在相同条件下，对同一样品平行测定几次，各次分析结果相互接近的程度。如果几次测定结果数值比较接近，说明测定结果的精密度高。

精密度高不一定准确度高。例如甲、乙、丙 3 人，同时分析测定一瓶盐酸溶液的浓度（应为 0.1108），测定 3 次的结果如下：

甲：	$\begin{cases} 0.1122 \\ 0.1121 \\ 0.1123 \end{cases}$	乙：	$\begin{cases} 0.1121 \\ 0.1100 \\ 0.1142 \end{cases}$	丙：	$\begin{cases} 0.1106 \\ 0.1107 \\ 0.1105 \end{cases}$
平均值：	0.1122		0.1121		0.1106
真实值：	0.1108		0.1108		0.1108
差值：	0.0014		0.0013		0.0002
精密度好			精密度差		精密度好
准确度差			准确度差		准确度好

从上例可以看出，精密度高不一定准确度高，而准确度高一定要精密度高，否则，测得的数据相差很多，根本不可信，这样的结果无法讨论准确度。

由于实际上真实值不知道，通常是进行多次平行分析，求得其算术平均值，以此作为真实值，或者以公认的手册上的数据作为真实值。

(2) 误差与偏差

误差 (E) 表示准确度的高低。

$$E = \text{测定值} - \text{真实值}$$

当测定值大于真实值，误差为正值，表示测定结果偏高；反之，为负值，表示测定结果偏低。

误差可用绝对误差和相对误差来表示。绝对误差表示测定值与真实值之差，相对误差是指误差在真实值中所占的百分率。例如，上述丙测定盐酸的误差为：

$$\text{绝对误差} = 0.1106 - 0.1108 = -0.0002$$

$$\text{相对误差} = \frac{-0.0002}{0.1108} = -0.2\%$$

偏差用来衡量所得分析结果的精密度。单次测定结果的偏差 (d)，用该测定值 (x) 与其算术平均值 ($\bar{x}$) 之间的差来表示，也分为绝对偏差和相对偏差；

$$\text{绝对偏差 } d = x - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

为了说明分析结果的精密度，可用平均偏差 $\bar{d}$ 和相对平均偏差表示，

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

d_i 称 i 次测量值的偏差 ($d_i = x_i - \bar{x}$, $i = 1, 2, \cdots, n$)。

用数理统计方法处理数据时，常用标准偏差 S 和相对标准偏差 S_r 来衡量精密度，

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

19. 有效数字

(1) 有效数字的概念

实验中，我们使用的仪器所标出的刻度的精确程度总是有限的。例如 50mL 量筒，最小刻度为 1mL，在两刻度间可再估计一位，所以，实际测量能读到 0.1mL。如 34.5mL 等。若为 50mL 滴定管，最小刻度为 0.1mL，再估计一位，可读至 0.01mL。如 24.78mL 等。总之，在 34.5mL 与 24.78mL 这两个数字中，最后一位是估计出来的，是不准确的。通常把只保留最后一位不准确数字，而其余数字均为准确数字的这种数字称为有效数字。也就是说，有效数字是实际上能测出的数字。

由上述可知，有效数字与数学的数有着不同的含义。数学上的数只表示大小，有效数字则不仅表示量的大小，而且反映了所用仪器的准确程度。例如，“取 6.5gNaCl”，这不仅说明 NaCl 质量 6.5g，而且表明用感量 0.1g 的台秤称就可以了，若是“取 6.5000gNaCl”，则表明一定要在分析天平上称取。

有效数字还表示了称量误差。对感量 0.1g 的台秤称 6.5gNaCl，绝对误差为 0.1g，相对误差为：

$$\frac{0.1}{6.5} \times 100\% = 2\%$$

对感量为 0.0001g 的分析天平称 6.5000gNaCl，绝对误差为 0.0001g，相对误差为

$$\frac{0.0001}{6.5000} \times 100\% = 0.002\%$$

所以，记录测量数据时，不能随便乱写，不然就会夸大或缩小了准确度。

例如用分析天平称6.5000gNaCl后，若记成6.50g，则相对误差就由 $\frac{0.0001}{6.5000}$

$\times 100\% = 0.002\%$ 夸大到 $\frac{0.01}{6.50} \times 100\% = 0.2\%$ 。另外，还要指出，“0”在数字中起的作用是不同的。有时是有效数字，有时不是，这与“0”在数字中的位置有关：

1) “0”在数字前，仅起定位作用，“0”本身不是有效数字，如0.0275中，数字2前面的两个0都不是有效数字，这个数的有效数字只有3位。

2) “0”在数字中，是有效数字。如2.0065中的两个0都是有效数字，2.0065有5位有效数字。

3) “0”在小数的数字后，也是有效数字如6.5000中的3个0都是有效数字。0.0030中数字3前面的3个0不是有效数字，3后面的0是有效数字。所以，6.5000是5位有效数字。0.0030是2位有效数字

4) 以“0”结尾的正整数，有效数字的位数不定。如54000，可能是2位，3位或4位甚至5位有效数字。这种数应根据有效数字的情况改写为指数形式。如为2位，则写成 5.4×10^4 ；如为3位，则写成 5.40×10^4 ，等等。

总之，要能正确判别并书写有效数字。下面列出了一些数字。并指出了它们的有效数字位数：

7.4000	54609	5位有效数字
33.15	0.07020%	4位有效数字
0.0276	2.56×10^{-10}	3位有效数字
49	0.00040	2位有效数字
0.003	4×10^5	1位有效数字
63000	200	有效数字位数不定

(2) 有效数字的运算规则

1) 加法和减法

在计算几个数字相加或相减时，所得和或差的有效数字的位数，应以小数点后位数最少的数为准。如将3.0113、41.25及0.357相加，见下式（可疑数以“？”标出）；

$$\begin{array}{r} 3.0113 \\ 41.25 \\ + 0.357 \\ \hline 44.6183 \end{array} \rightarrow 44.62$$

可见，小数点后位数最小的数41.25中的5已是可疑，相加后使得44.6183中的1也可疑，所以，再多保留几位已无意义，也不符合有效数字只保留一位可疑数字的原则，这样相加后，结果应是44.62。

以上为了看清加减后应保留的位数，而采用了先运算后取舍的方法，一般情况下可先取舍后运算，即

$$\begin{array}{r} 3.0113 \rightarrow 3.01 \\ 41.25 \rightarrow 41.25 \\ 0.357 \rightarrow 0.36 \\ \hline 44.62 \end{array}$$

2) 乘法与除法

在计算几个数相乘或相除时，其积或商的有效数字位数应以有效数字位

数最少的为准。如 1.211 与 12 相乘：

$$\begin{array}{r}
 1.211 \\
 \times 12 \\
 \hline
 2422 \\
 1211 \\
 \hline
 14.532
 \end{array}$$

显然，由于 12 中的 2 是可疑的，使得积 14.532 中的 4 也可疑，所以保留两位即可，结果就是 14。

同加减法一样，也可先取舍后运算，即：

$$\begin{array}{r}
 1.211 \rightarrow 1.2 \\
 12 \rightarrow 12 \\
 \hline
 24 \\
 12 \\
 \hline
 14.4 \rightarrow 14
 \end{array}$$

3) 对数

进行对数运算时，对数值的有效数字只由尾数部分的位数决定，首数部分为 10 的幂数，不是有效数字。如 2345 为 4 位有效数字，其对数 $\lg 2345 = 3.3701$ ，尾数部分仍保留 4 位，首数“3”不是有效数字。不能记成 $\lg 2345 = 3.370$ ，这只有 3 位有效数字，就与原数 2345 的有效数字位数不一致了。在化学中对数运算很多，如 pH 值的计算。若 $c(\text{H}^+) = 4.9 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，这是两位有效数字，所以 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 10.31$ ，有效数字仍只有两位。反过来，由 $\text{pH} = 10.31$ 计算 $c(\text{H}^+)$ 时，也只能记作 $\{c(\text{H}^+)\} = 4.9 \times 10^{-11}$ ，而不能记成 4.898×10^{-11} 。

4) 首位数大于 7 的数有效数字的确定

对于第一位的数值大于 7 的数，则有效数字的总位数可多算一位。例如 8.78，虽然只有 3 位数字，但第一位的数大于 7，所以运算时可看作 4 位。

第2章 物理常数的测定

实验1 分析天平称量练习

1. 实验目的

- (1) 学习分析天平的使用。
- (2) 初步练习药品的称量。

2. 实验内容

(1) 将两个洗净且干燥的瓷坩埚，先在台秤上粗称其质量，然后在分析天平上准确称出其质量，设为 M_1 , M_2 。

(2) 取一洁净干燥的称量瓶，先在台秤上粗称其质量，然后在瓶中加入约 $1\text{gCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体，再在分析天平上精确称量，记下质量 m_1 ，倒出 $0.3 - 0.4\text{gCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于第一个瓷坩埚中，称出剩余质量 m_2 ；以同法再倒出 $0.3 - 0.4\text{gCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于第二个瓷坩埚中，称量剩余质量 m_3 。

(3) 再分别称量两个已装有样品的瓷坩埚的质量，记录为 M_3 , M_4 。

3. 数据处理

计算称量瓶质量的两次减量，即 $(m_1 - m_2)$ 、 $(m_2 - m_3)$ ，与倒入两个瓷坩埚中的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量，即 $(M_3 - M_1)$ ， $(M_4 - M_2)$ 之间的偏差。

4. 预习思考题

- (1) 什么是天平的零点？如何测定？
- (2) 什么是天平的停点？如何测定？
- (3) 加砝码或环码及取放物品时，是否需要休止天平？
- (4) 称量时，在加减砝码、环码过程中，若标尺向负方向偏移，应加砝码还是减砝码？若标尺向正方向偏移呢？
- (5) 如何根据砝码、环码的质量和测得的零点、停点数值计算称量物的质量？

实验预习报告格式示范如下（供参考）。

实验1 分析天平称量练习

1. 实验目的

- (1) 学习分析天平的使用
- (2) 初步练习药品的称量

2. 实验内容

(1) 瓷坩埚的称量

1) 瓷坩埚 1

零点：

停点：

(砝码+环码) =

质量 $M_1 =$

2) 瓷坩埚 2

零点：

停点：

(砝码+环码) =

质量 $M_2 =$

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的称量

1) (称量瓶+ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的称量

零点：

停点：

(砝码+环码) =

(称量瓶+药品) 质量 $m_1 =$

2) 自称量瓶中倒出 0.3-0.4g 于瓷坩埚 1 后, ($\text{称量瓶} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

的称量零点：

零点：

停点：

(砝码+环码) =

(称量瓶+剩余药品) 质量 $m_2 =$

倒入瓷坩埚 1, 药品质量 $W_1 =$

3) 再倒出 0.3-0.4g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于瓷坩埚 2 后的称量：

零点：

停点：

(砝码+环码) =

(称量瓶+剩余药品) 质量 $m_3 =$

倒入瓷坩埚 2 药品质量 $W_2 =$

(3) (瓷坩埚+药品) 的称量

1) (瓷坩埚 1+药品 W_1) 的称量

零点：

停点：

(砝码+环码) =

(瓷坩埚 1+药品 W_1) 的质量 $M_3 =$ 坩埚中药品质量 $W_1 = M_3 - M_1 =$

2) (瓷坩埚 2+药品 W_2) 的称量

零点：

停点：

(砝码+环码) =

(瓷坩埚 2+药品 W_2) 质量 $M_4 =$

$$\text{坩埚中药品质量 } W'_2 = M_4 - M_2 =$$

3. 结果处理

(称量瓶+药品) 质量	第一份	第二份
	$m_1 =$	$m_2 =$
	$m_2 =$	$m_3 =$
药品质量	$W_1 =$	$W_2 =$
(坩埚+药品) 质量	$M_3 =$	$M_4 =$
空坩埚质量	$M_1 =$	$M_2 =$
瓷坩埚中药品质量	$W'_1 =$	$W'_2 =$
偏差	$ W_1 - W'_1 =$	$ W_2 - W'_2 =$

实验 2 镁相对原子质量的测定

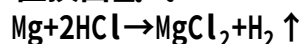
1. 概述

元素的相对原子质量是元素的平均原子质量与核素（核素是指具有相同数目质子和相同数目中子的一类原子） ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。用符号 A_r (E) 表示。A 表示原子 (atom)，r 表示相对 (relative)，说明元素的原子质量是相对的，E 表示元素 (element)。相对原子质量是无量纲的量。过去称相对原子质量为原子量，目前仍有用此名称的。从 19 世纪初道尔顿发表第一张原子量表，迄今已有一百多年的历史，在这期间许多化学家致力于元素原子量的测定工作，尝试过多种方法，上世纪和本世纪初主要利用化学分析方法。自 1919 年 Aston F.W. (阿斯顿) 创制质谱仪，并随着质谱仪的不断改进，利用质谱仪能精确测定元素相对原子质量，因此质谱法已逐渐取代化学法。

国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) 的下设机构无机化学部，设有原子量和同位素丰度委员会 (Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances)，此委员会每两年发表一次报告书和 A_r (E) 表。报告书中说明变更某些元素相对原子质量的原因，解释或给出原子量的定义等。

本实验是利用化学法测定 A_r (Mg)，原理如下：

金属镁能与 HCl 反应，置换出氢气：



一定质量 m_{Mg} 的镁条与过量的稀 HCl 作用，在一定温度和压力下，测量被置换出的氢气体积 V ，由理想气体方程式可算出氢气的物质的量 n_{H_2} ：

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V}{RT}$$

式中 p_{H_2} 为氢气分压 (单位 Pa)，R 为摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ，T 为实验时的绝对温度 (单位 K)。由于

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{Mg}} = 1 : 1$$

所以

$$n_{\text{Mg}} = n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}}$$

$$M_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{n_{\text{H}_2}}$$

镁的摩尔质量 M_{Mg} 的数值即为它的 $A_r(\text{Mg})$ 。

2. 实验要求

- (1) 测定镁的相对原子质量。
- (2) 学习测量气体体积的方法。
- (3) 熟练理想气体状态方程和分压定律的应用。
- (4) 练习分析天平称量和使用气压计。

3. 实验内容

- (1) 了解光电天平的简单结构及使用方法。
- (2) 用分析天平准确称取镁条。
- (3) 按图 2-1 装好仪器装置。

(4) 往量气管中装水，至水面略低于刻度“0”。上下移动漏斗，以除去附着在量气管和橡皮管内壁的气泡。然后把连接试管和量气管的橡皮塞塞紧，检查仪器装置是否漏气。具体操作是，将漏斗往下移动一段距离，固定在某一位置上，如果量气管内的水面只在开始时略有下降，然后维持不变，说明装置不漏气，如果液面一直下降，表明仪器装置是漏气的。需检查各接口处是否严密，直至装置不漏气为止。

(5) 取下试管，量取 2mL $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，把玻璃漏斗插入试管中，把 HCl 由漏斗加入试管，将用水润湿过的镁条贴在试管上部，要使镁条不与酸接触，装好试管，把橡皮塞塞紧，再检查一次装置是否漏气。

(6) 移动漏斗使与量气管的液面保持在同一水平上，记下量气管内液面的位置。将试管底部略微抬高（勿使管口的橡皮塞松动）。使管内的盐酸与镁条接触，产生的氢气进入量气管中，为了避免量气管内的压力太大，当管内水面下降时，漏斗也跟着向下移动，使量气管和漏斗中的水面大体保持同一水平面。

反应完毕，使漏斗与量气管的液面保持在同一水平面，记下液面位置，等 1—2min，再记录一次液面位置，如此重复这一操作，直至前后两次记录的液面位置相差不超过 0.1mL，表明管内氢气的温度已与室温一致，液面位置读数可用于室温下氢气的物质的量的计算。记下室温和大气压。

- (7) 用另一片镁条重复上述操作。

4. 数据记录

	I	II
镁条质量 m_{Mg}/g		
反应前量气管液面位置 V_1/mL		
反应后量气管液面位置 V_2/mL		
氢气体积 V_{H_2}/mL		
温度 (室温) T/K		
大气压 p/Pa		
室温时的饱和水蒸汽压 $p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Pa}$		
氢气物质的量 $n_{\text{H}_2}/\text{mol}$		
镁的相对原子质量 $A_r(\text{Mg})$		
百分误差 $\frac{A_{\text{侧}} - A_{\text{理}}}{A_{\text{理}}} \times 100\%$		

5. 思考题

- (1) 分析实验中可能引起误差的原因有哪些？
- (2) 反应过程中，如果由量气管压向漏斗的水过多而溢出，对实验结果有无影响？

实验 3 二氧化碳相对分子质量的测定

1. 概述

相对分子质量是物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比，用符号 M_r 表示。它是无量纲的量。

本实验测定二氧化碳相对分子质量 $M_r(\text{CO}_2)$ 的原理如下：

温度、压力、体积都相同的气体，它们所含物质的量也相同，所以只要在同温、同压下，比较同体积的两种气体的质量，若其中一种气体的相对分子质量为已知，便可测定另一种气体的相对分子质量。

已知空气的相对分子质量为 29.0，本实验测定同体积的二氧化碳与空气的质量，二氧化碳的相对分子质量可根据下式计算：

$$M_r(\text{CO}_2) = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{空气}}} \times 29.0$$

m_{CO_2} ， $m_{\text{空气}}$ 分别为二氧化碳和空气的质量。

2. 实验要求

- (1) 利用气体密度法测定二氧化碳相对分子质量。
- (2) 学习使用钢瓶及气体净化装置。
- (3) 巩固天平称量操作。

3. 实验步骤

- (1) 取一个洗净且干燥的磨口锥形瓶，在天平上称量其质量 m_1
- (2) 从钢瓶（或启普发生器）得到的二氧化碳气体，需经水、浓硫酸、无水氯化钙和玻璃纤维洗涤和干燥（如何安装气体净化装置？）。净化处理后的气体导入上面称量过的锥形瓶内，把导气管插入瓶底，把瓶内空气除尽，等约 5min 后，取出导管，塞好瓶塞，在天平上称量其质量 (m_2)。重复通二氧化碳和称量的操作，直到两次称量的质量相差不超过 1mg 为止。
- (3) 在上述磨口锥形瓶内装满水，塞上瓶塞，在台秤上称量质量 (m_3)。
- (4) 记下室温和大气压。
- (5) 将实验得到的数值输入计算机，以确定实验是否合格。

4. 数据记录和结果处理

室温 $T/K=$

大气压 $p/Pa=$

(空气+锥形瓶) 的质量 $m_1/g=$

第一次 (CO_2 +锥形瓶) 的质量 $/g=$

第二次 (CO_2 +锥形瓶) 的质量 $/g=$

(CO_2 +锥形瓶) 的质量 $m_2/g=$

(水+锥形瓶) 的质量 $m_3/g=$

锥形瓶的容积 $V = \frac{m_3 - m_1}{1.00} / mL =$

瓶内空气质量 $m_{\text{空气}} = \frac{pVM_{\text{空气}}}{RT} / g =$

锥形瓶的质量 $m_4 = (m_1 - m_{\text{空气}}) / g =$

二氧化碳气体的质量 $m_{CO_2} = (m_2 - m_4) / g =$

二氧化碳相对分子质量 $M_r(CO_2) =$

相对误差=

5. 思考题

- (1) 气体净化装置中的各个物质各起什么作用？顺序是否可颠倒？
- (2) 为什么 (水+锥形瓶) 的质量 m_3 可在台秤上称得？
- (3) CO_2 导管为什么要插入瓶子底部？

实验 4 溶液的配制

1. 概述

(1) 溶液分类

根据溶液所含溶质是否确知，溶液可分为两种，一种是浓度准确已知的

溶液，称为标准溶液，这种溶液的浓度可准确表示出来（有效位数一般为 4 位或 4 位以上）。另一种浓度不是确知的，称为一般溶液，这种溶液的浓度一般用 1—2 位有效数字表示出来。这两种溶液适用于不同的要求，如在定量测定实验中，需要配制标准溶液，在一般物质化学性质实验中，则使用一般溶液即可。这两种溶液的配制方法不同，下面简单说明它们的配制方法。

1) 标准溶液的配制

①直接法：用分析天平准确称取一定量基准物质，溶解后配成一定体积（溶液的体积需用容量瓶精确确定）的溶液，根据物质的质量和溶液体积，即可计算出该标准溶液的准确浓度。

在直接法中必须要用基准物质配制，作为基准物质必须符合以下要求：

a. 物质的组成与化学式相符；若含结晶水，例如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等，其结晶水的含量也应与化学式相符。

b. 试剂应稳定、纯净，要使用分析纯以上的试剂。

c. 基准物参加反应时，应按反应式定量进行。

另外，基准物质最好有较大的摩尔质量，这样，配制一定浓度的标准溶液时，称取基准物较多，称量相对误差较小。

常用的基准物质有草酸、氯化钠、无水碳酸钠、重铬酸钾等。

②标定法：有很多物质（如 NaOH ， HCl 等）不是基准物质，不能用来直接配制标准溶液，可按照一般溶液的配制方法配成大致所需浓度的溶液，然后再用另一种标准溶液测出它的准确浓度，这个过程叫做标定，这种配制标准溶液的方法叫做标定法。

实验中有时也用稀释方法，将浓的标准溶液稀释为稀的标准溶液。具体作法为：准确量取（通过移液管或滴定管）一定体积的浓溶液，放入适当的容量瓶中，用去离子水稀释到刻度，即得到所需的标准溶液。

2) 一般溶液的配制

在配制一般溶液时，用台秤称取所需的固体物质的量，用量筒量取所需液体的量。不必使用量测准确度高的仪器。

(2) 溶液浓度常用的几种表示方法

1)、物质的量浓度（或简称物质的浓度）

某物质的物质的量浓度为某物质的物质的量除以混合物的体积。符号为 c_B 或 $c(B)$ ， B 指某物质。 c_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) 质量分数

某物质的质量分数是某物质的质量与混合物的质量之比，无量纲。符号为 w_B ，下角标写明具体物质的符号。如 HCl 的质量分数为 10，表示为 $w_{\text{HCl}}=10\%$ 。

3) 质量浓度

符号为 ρ ，用下角标写明具体物质的符号，如物质 B 的质量浓度表示为 ρ_B 。它的定义是物质 B 的质量除以混合物的体积。单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 实验要求

(1) 配制一般溶液和标准溶液。

(2) 巩固分析天平操作、练习减量法称量操作。

(3) 练习使用移液管和容量瓶。

3. 实验内容

(1) 一般溶液的配制

1) 配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液

先算出配制 300mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液所需的 NaOH 固体的用量。称取（用什么仪器？）所需的 NaOH 固体，放在烧杯中，再取（用什么仪器？）300mL 去离子水加到烧杯中，搅拌使之溶解，全溶后倒入瓶内备用（注意瓶中应写好标签）。

2) 配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液

首先算出配制 300mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液所需的浓 HCl 和水的用量。将所需的去离子水加到烧杯中，再量取所需的浓 HCl 缓缓加到水中，并不断搅拌，配好后倒入瓶中备用。

3) 配制 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液

用密度计测定浓 H_2SO_4 的密度，然后算出配制 50mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液所需的浓 H_2SO_4 和水的用量。用量筒量取所需的去离子水加到烧杯中，再量取所需的浓 H_2SO_4 ，然后将浓 H_2SO_4 缓慢地加到水中，并不断搅拌（注意浓 H_2SO_4 稀释过程中有无热放出）。配成后倒入回收瓶。

(2) 量器的相互校正

将一个 250mL 容量瓶和一支 25mL 移液管洗净晾干，用移液管量取去离子水 10 次，注入容量瓶中，观察液面相切处是否与标线相合，如不一致，另作一标记。经相对校正后，移液管和容量瓶应配套使用。此时，移液管吸取一次溶液的体积，准确地等于容量瓶中溶液体积的 1/10。

(3) 标准溶液的配制

现配制 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液 250mL，需草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 多少克？计算出来，然后按下法配制：

1) 准确称出草酸质量：先在台秤上称出空称量瓶的质量，再把所需的草酸加入，在台秤上粗称出其总质量。然后放到分析天平上准确称取其质量。将草酸倒入 100mL 烧杯中，再称量称量瓶的质量。两次质量之差即倒入烧杯中草酸的质量。

2) 配制草酸溶液：用适量去离子水使烧杯中的草酸溶解，将溶液定量转移到 250mL 容量瓶中，烧杯用少量去离子水洗涤数次，洗涤液要定量转移到容量瓶中，然后加水至刻度，摇匀，计算草酸的浓度，留作下面的实验用。

4. 思考题

(1) 配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液时，有的同学用台秤称取固体 NaOH，有的则用分析天平称取，哪一种处理方法正确？

(2) 用容量瓶配制溶液时，是否要用干燥的容量瓶？为什么？

(3) 从容量瓶中准确取出一定体积的溶液，能否使用量筒准确量取？

实验 5 酸碱滴定练习

1. 概述

(1) 滴定分析法

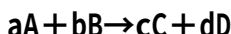
在本实验和下面的实验中将要涉及到滴定分析法的原理和操作。什么是滴定分析法？滴定分析法是将一种已知准确浓度的溶液（标准溶液），滴加到被测物质的溶液中，直到所加溶液与被测物质按化学计量定量反应为止，然后根据所加溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。

这种已知准确浓度的溶液叫做“滴定剂”。将滴定剂从滴定管加到被测物质溶液的过程叫“滴定”。当加入的标准溶液与待测物质恰好按化学反应式所表示的化学计量关系完全反应时，滴定到达化学计量点。确定化学计量点可用指示剂，指示剂发生颜色变化的转变点叫做“滴定终点”。滴定终点与化学计量点不一定恰好符合，因此会造成分析误差。

根据滴定过程中发生的反应的不同，滴定分析法又可分为酸碱滴定法、沉淀滴定法等。本实验只讨论酸碱滴定法。

(2) 酸碱滴定法

酸碱滴定法中发生的反应是酸碱中和反应。例如：A（酸）和 B（碱）发生如下所示中和反应：



n_A （A 物质的物质的量）和 n_B （B 物质的物质的量）之间有下列关系：

$$n_A = \frac{a}{b} n_B \quad (1)$$

$$n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (2)$$

若在酸碱滴定中，所用酸碱物质的量浓度以 c_A 、 c_B 表示，消耗的体积用 V_A 、 V_B 表示，则：

$$c_A V_A = n_A \quad (3)$$

$$c_B V_B = n_B \quad (4)$$

将（3），（4）式代入（1）式得：

$$C_A V_A = \frac{a}{b} C_B V_B$$
$$C_A = \frac{a}{b} \cdot \frac{C_B V_B}{V_A} \quad (5)$$

（5）式表示，若已知标准碱溶液浓度 c_B 和滴定中所消耗的体积以及滴定时所取用的酸的体积 V_A ，便可由（5）式计算得到酸 A 的浓度 c_A 。同理，将（3），（4）式代入（2），可得到下式：

$$C_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_A V_A}{V_B} \quad (6)$$

若已知 c_A 、 V_A 和 V_B 由（6）式可求算 c_B 的数值。

(3) 酸碱指示剂

酸碱滴定法所用的指示剂为酸碱指示剂。指示剂作用原理简述如下：

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱。在溶液中存在解离平衡；若 HIn

和 In^- 分别表示指示剂的酸式和碱式，在溶液达到平衡：

$$\begin{aligned}\text{HIn} &= \text{H}^+ + \text{In}^- \\ (\text{A色}) & \quad (\text{B色}) \\ K_a^\Phi &= \frac{\{c(\text{H}^+)/c^\Phi\} \cdot \{c(\text{In}^-)/c^\Phi\}}{c(\text{HIn})/c^\Phi} \\ \frac{c(\text{In}^-)/c^\Phi}{c(\text{HIn})/c^\Phi} &= \frac{K_a^\Phi}{c(\text{H}^+)/c^\Phi}\end{aligned}$$

$c^\Phi = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，称为标准浓度。

比值 $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn})$ 与 $c(\text{H}^+)$ 有关。一般 $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) \geq 10$ ，则看到的是 In^- 的颜色； $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) \leq 0.1$ 看到的是 HIn 的颜色， $10 > c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) > 0.1$ ，看到的是它们的混合色， $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) = 1$ 两者浓度相等，此时， $\text{pH} = \text{p}K_a^\Phi$ ，称为指示剂的理论变色点。

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} \geq 10 \text{ 时}, \quad \frac{c(\text{H}^+)}{c^\Phi} &\leq \frac{K_a^\Phi}{10} & \text{pH} \geq \text{p}K_a^\Phi + 1 \\ \frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} \leq 0.1 \text{ 时}, \quad \frac{c(\text{H}^+)}{c^\Phi} &\geq 10K_a^\Phi & \text{pH} \leq \text{p}K_a^\Phi - 1\end{aligned}$$

因此，当溶液的 pH 值由 $\text{p}K_a^\Phi - 1$ 变化到 $\text{p}K_a^\Phi + 1$ ，就能明显地看到指示剂由酸式色变为碱式色，所以 $\text{pH} = \text{p}K_a^\Phi \pm 1$ 就是指示剂变色的 pH 范围，实际上这一范围，并非完全靠计算得到，而是通过人眼观察出来的，例如：甲基橙， $\text{p}K_a^\Phi = 3.4$ ，根据理论计算，应为 2.4—4.4，但实测结果为 3.1—4.4。这是由于人眼对红色较之对黄色敏感的原因。

指示剂的用量不宜过多，否则会由于色调的变化不明显，指示剂要消耗滴定剂等原因，引起误差。

(4) 滴定曲线

在酸碱滴定中如何选择合适的指示剂来指示滴定终点，需根据滴定曲线来选择。在进行酸碱滴定时，表示溶液 pH 值如何变化的曲线称为滴定曲线，现以 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 为例，讨论强碱滴定强酸时的滴定曲线和指示剂选择。

1) 滴定前，溶液的酸度等于 HCl 的原始浓度。

$$c(\text{H}^+) = 0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 1.00$$

2) 滴定开始至化学计量点前，溶液的酸度取决于剩余 HCl 的浓度，即

$$c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HCl}) \times \text{剩余HCl体积}}{\text{溶液总体积}}$$

按照此式计算加入 NaOH 18.00mL，19.80mL，19.98mL 时溶液的 pH 值，其结果列入表 2-1。

3) 化学计量点时，已滴入 NaOH 溶液 20.00mL，溶液是中性。 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.00 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pH} = 7.00$ 。

4) 化学计量点后，溶液的 pH 值取决于过量 NaOH 的浓度。即

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{NaOH}) \times \text{过量NaOH体积}}{\text{溶液总体积}}$$

$$\text{pH}=14.00-\text{pOH}=14.00-(-\lg \{c(\text{OH}^-)\})$$

过量不同 NaOH 量的计算结果，也列于表 2-1 中。

表 2-1 用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 滴定 20.00mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$

加入 NaOH/mL	中和百分数	剩余 HCl/mL	过量 NaOH/mL	$c(\text{H}^+)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
0.00	0.00	20.00	0.02	1.00×10^{-1}	1.00
18.00	90.00	2.00	0.04	5.26×10^{-2}	2.28
19.80	99.00	0.20	0.20	5.02×10^{-4}	3.30
19.96	99.80	0.04	2.00	1.00×10^{-4}	4.00
19.98	99.90	0.02		5.00×10^{-5}	4.30 突跃
20.00	100.0	0.00		1.00×10^{-7}	7.00
20.02	100.1		0.02	2.00×10^{-10}	9.70 范围
20.04	100.2		0.04	1.00×10^{-10}	10.00
20.20	101.0		0.20	2.00×10^{-11}	110.70
22.00	110.0		2.00	2.10×10^{-12}	11.68

从表 2-1 和图 2-2 可以看出，从滴定开始到加入 19.80mL NaOH 溶液，溶液的 pH 值只变 2.3 个单位。但在计量点前后，从剩余 0.02mL HCl 到过量 0.02mL NaOH，即 NaOH 不足 0.02mL 到过量 0.02mL ，总共不过是 0.04mL （约一滴），溶液的 pH 值却从 4.30 增加到 9.70，变化 5.4 个单位，形成滴定曲线中的“突跃”部分。指示剂的选择主要是以此为依据。显然，最理想的指示剂应该恰好在计量点时变色。但由于存在滴定突跃，凡在 pH4.30-9.70 以内变色的指示剂都可保证确定有足够的准确度，因此，甲基红（pH4.4-6.2）、酚酞（pH8.0-10.0）等都可用作指示剂。

2. 实验目的

- (1) 练习滴定操作，学习判断滴定终点。
- (2) 练习滴定管等仪器的洗涤。

3. 实验内容

- (1) 按要求洗净酸式和碱式滴定管各一支。
- (2) 将实验 4 已配制的 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液装入碱式滴定管中，调节至 0.00 刻度。再将实验 4 配制的 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液装入酸式滴定管中，调节好零点。
- (3) 以 $10\text{mL}/\text{min}$ 的速度放出 20.00mL NaOH 溶液至 250mL 锥形瓶中。加入 2 滴甲基橙指示剂，用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至溶液由黄变橙，记下读数。再自碱式滴定管中放出 2.00mL NaOH 溶液（此时碱管读数为 22.00mL ），继续用 HCl 溶液滴定至橙色，记下读数。如此继续，每次加入 2.00mL 碱溶液，得到一系列（滴定 3 次以上）HCl 滴定数据（累计体积），求各次滴定的体积比 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ ，测定相对平均偏差应不超过 0.2%。

(4) 以 10mL/min 的速度放出 20.00mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液于锥形瓶中，加入 2 滴酚酞指示剂，用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定至微红色且在 30s 不褪，记下读数。再向锥形瓶中放入 2.00mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液（酸式滴定管读数为 22.00mL）；继续用 NaOH 溶液滴定至终点。重复滴定 3 次以上，求出 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ 的值，要求测定结果的相对平均偏差在 0.2% 以内。

4. 数据表格（示范）

(1) 以甲基橙为指示剂

测定次数	1	2	3
$V_{\text{HCl}}(\text{终})/\text{mL}$			
$V_{\text{HCl}}(\text{初})/\text{mL}$	0.00	0.00	0.00
V_{HCl}/mL			
$V_{\text{NaOH}}(\text{终})/\text{mL}$			
$V_{\text{NaOH}}(\text{初})/\text{mL}$	0.00	0.00	0.00
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$			
$V_{\text{HCl}}/N_{\text{NaOH}}$			
绝对偏差			
平均偏差			
相对平均偏差			

(2) 以酚酞为指示剂（略）

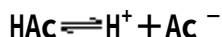
5. 思考题

(1) 锥形瓶是否需用盛放的溶液洗涤？是否要干燥？为什么？(2) 在实验中读取溶液体积时，为什么要读累积体积？(3) 若用酸溶液滴定碱溶液时，能否用酚酞作指示剂？

实验 6 pH 法测定醋酸解离常数

1. 概述

醋酸（以 HAc 表示）是弱电解质，在水溶液中存在以下解离平衡：



起始浓度 $c \quad 0 \quad 0$

平衡浓度 $c(\text{HAc}) \quad c(\text{H}^+) \quad c(\text{Ac}^-)$

$$K^{\Phi}(\text{HAc}) = \frac{\{c(\text{H}^+)/c^{\Phi}\} \cdot \{c(\text{Ac}^-)/c^{\Phi}\}}{c(\text{HAc})/c^{\Phi}}$$

$K^{\Phi}(\text{HAc})$ 为醋酸解离常数。

$$c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) \quad c(\text{HAc}) = c - c(\text{H}^+)$$

在 HAc 溶液中

$$c^{\phi} K^{\phi}(\text{HAc}) = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c - c(\text{H}^+)} \quad (1)$$

α 为解离度：

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c} \quad (2)$$

测定已知浓度 HAc 溶液的 pH 值，便可算出它的解离常数和解离度。

2. 实验目的

- (1) 测定醋酸的解离常数。
- (2) 巩固酸碱滴定操作，掌握方法和原理。
- (3) 练习使用酸度计。

3. 实验步骤

(1) NaOH 溶液浓度的标定

将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液装入洗净的碱式滴定管内。

用移液管吸取实验 4 配制的草酸标准溶液 25.00mL 3 份。分别置于 3 个锥形瓶中，各加入 1-2 滴酚酞指示剂，用待标定的 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色且在 30s 内不褪为止。3 次滴定消耗的碱量之差应小于 0.04mL。由草酸标准溶液的浓度和体积及氢氧化钠溶液的体积，计算氢氧化钠溶液的浓度。

实验序号	I	II	III
NaOH 溶液用量/mL			
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用量/mL			
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
NaOH 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
NaOH 溶液平均浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			

(2) 醋酸溶液浓度的测定

用移液管吸取 HAc 溶液 25.00mL 放入锥形瓶中，加入 2 滴酚酞，用已标定的 NaOH 溶液滴定 HAc 溶液（注意每次滴定都从 0.00mL 开始）。

重复上述操作 3 次，3 次耗碱量的差不超过 0.04mL。

实验序号		I	II	III
NaOH 溶液的浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
HAc 溶液的用量/mL				
NaOH 溶液用量/mL				
HAc 溶液浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	测定值			
	平均值			

(3) 配制不同浓度的醋酸溶液

用移液管和吸量管分别取 25.00mL，5.00mL，2.50mL 已测定浓度的 HAc 溶液，把它们分别加入 3 个 50mL 容量瓶中，再用去离子水稀释到刻度，摇匀。算出此 3 瓶 HAc 溶液的浓度。

(4) 测定醋酸溶液的 pH 值

把以上稀释的 HAc 溶液和原 HAc 溶液共 4 种不同浓度的溶液，分别放入 4 个干燥的 50mL 烧杯中，按由稀到浓的次序用酸度计分别测定它们的 pH 值，记录数据和室温。计算解离度和解离常数。

溶液编号	HAc 浓度	pH	$c(\text{H}^+)$	α	解离常数 $K^\Phi(\text{HAc})$	
					测定值	平均值
1						
2						
3						
4						

4. 思考题

- (1) 在标定 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液时，使用滴定管是否每次都从 0.00 开始滴定？
- (2) 用移液管吸取草酸溶液时，是否需用草酸溶液洗涤？
- (3) 不同浓度的 HAc 溶液的解离度和解离常数是否相同？
- (4) 实验时为什么要记录温度？

实验 7 电导法测定醋酸解离常数（含微型实验）

1. 概述

物质导电能力的大小，通常以电阻 R 或电导 G 表示，电导是电阻的倒数： $G=1/R$ 。电阻的单位是 Ω ，电导的单位是 S ， $1S=1\Omega^{-1}$ 。

导体的电阻与其长度 L 成正比，与其截面积 A 成反比： $R \propto L/A$ 或 $\bar{R} = (L/A)$ ，式中 $\bar{R}$ 为比例常数，称为电阻率。根据电导与电阻的关系，可推出：

$$G = k \frac{A}{L} \text{ 或 } k = G \frac{L}{A}$$

k 称为电导率，是长 1m，截面积为 1m^2 的导体的电导，单位是 S/m 。对于电解质溶液，电导率是电极面积为 1m^2 且两极相距 1m 时溶液的电导。

电解质溶液的摩尔电导 (Λ_m) 是把含有 1mol 电解质的溶液置于相距 1m 的两个电极之间的电导。溶液的浓度以 c 表示，单位若为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则含有 1mol 电解质溶液的体积为 $(1/c) \text{L}$ 或者 $(1/c) 10^{-3}\text{m}^3$ ，因此，溶液的摩尔电导=电导率×溶液体积：

$$\Lambda_m = k \times \frac{10^{-3}}{c}$$

一般是测定溶液的电导率，然后通过上式计算摩尔电导，它的单位是 $S \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

弱电解质在无限稀释时，可看作完全电离，这时溶液的摩尔电导叫做极限摩尔电导 (Λ_∞)。在一定温度下，弱电解质的 Λ_∞ 是一定的，表 2-2 列出

了醋酸溶液的 Λ_{∞} 。

表 2-2 醋酸溶液的极限摩尔电导

温度/°C	0	18	25	30
$\Lambda_{\infty} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0245	0.0349	0.03907	0.04218

一定浓度的弱电解质，其解离度等于该浓度时的摩尔电导与极限摩尔电导之比：

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}}$$

所以可通过测定 HAc 溶液的摩尔电导，由上式计算得到 HAc 溶液的解离度，再由解离度与解离常数的关系：

$$c^{\Phi} K_{\text{HAc}}^{\Phi} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

计算求得醋酸的解离常数。

2. 实验目的

- (1) 学习用电导率测定解离常数的原理和方法。
- (2) 了解电导率仪的使用方法。

3. 实验内容

(1) 配制不同浓度的醋酸溶液

先将 3 个烘干的 100mL 烧杯编号，然后按照下表的烧杯号数，用两支滴定管分别准确放入已知浓度的 HAc 溶液和去离子水。

烧杯号数	HAc 体积/mL	H ₂ O 体积/mL	配制的 HAc 浓度/mol · L ⁻¹	电导率 k/S · m ⁻¹
1	12.00	36.00		
2	24.00	24.00		
3	48.00	0.00		

(2) 由稀到浓测定 1-3 号 HAc 溶液的电导率，将结果记录在上表中。

(3) 数据记录及结果处理：

电极常数=___；室温：___°C；

在此温度下，查表得 HAc 的 Λ_{∞} =___S · m² · mol⁻¹

编 号	1	2	3
HAc 浓度/mol · L ⁻¹			
k/S · m ⁻¹			
K ^Φ (HAc)			

4. 思考题

- (1) 电解质溶液导电的特点是什么？

- (2) 什么叫电导、电导率和摩尔电导？
- (3) 弱电解质的解离度与哪些因素有关？
- (4) 下列说法是否正确？为什么？
 - 1) HAc 稀释一倍，其解离度也增加一倍：
 - 2) HAc 溶液越稀，其解离度较大， H^+ 浓度也越大。
- (5) 测定 HAc 溶液的电导时，溶液为什么要由稀到浓地进行？

5. 微型实验*

(1) 配制不同浓度的醋酸溶液。在井穴板上编 1-3 号，用滴定管或两支 5mL 吸量管分别准确放入已知浓度的 HAc 溶液和去离子水。

井穴号数	HAc 体积/mL	H ₂ O 体积/mL	HAc 浓度/mol · L ⁻¹	电导率 k/S · m ⁻¹
1	1.50	3.50		
2	2.50	2.50		
3	5.00	0.00		

- (2) 由稀到浓测定 1-3 号 HAc 溶液的电导率，将结果记录在上表中。
- (3) 数据记录及结果处理（见常量实验）。

实验 8 未知物摩尔质量和酸解离常数测定

1. 概述

实验室备有 3 种未知物，可能为磷酸二氢钾 KH_2PO_4 、磷苯二甲酸氢钾 $KHC_8H_4O_4$ 、磷酸二氢钠 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 每位同学领取一种未知物。通过实验确定此物质的摩尔质量和酸解离常数，并指出是何种物质。

2. 实验目的

- (1) 巩固所学电解质溶液的知识。
- (2) 熟悉滴定操作和 pH 计的使用。
- (3) 确定未知物的种类、摩尔质量和弱酸解离常数。

3. 实验步骤

(1) 准确称取一定量（2.3g 左右）未知物，放入小烧杯中溶解，然后定量转移至 250mL 容量瓶中。

(2) 用移液管吸取 25.00mL 未知物溶液，放入 250mL 锥形瓶中，加入两滴酚酞，用已知浓度的 NaOH 溶液滴定至微红色（保留此溶液）。

(3) 重复上述操作两次。3 次滴定消耗的氢氧化钠的毫升数相差不超过 0.04mL。取 3 次滴定平均值。计算出未知物的摩尔质量。

(4) 在滴定到终点的溶液中（上面保留的溶液）再加入 25.00mL 未知物溶液配制成缓冲溶液。

(5) 用 pH 计测定缓冲溶液的 pH 值，求出未知酸解离常数。

4. 数据记录及处理

要求将所测得数据列表表示。通过计算求出所测未知物的摩尔质量、是何种物质、酸解离常数（计算解离常数时需考虑离子强度的影响）。

5. 思考题

- (1) 为什么所测得未知物的摩尔质量与其理论值不同？
- (2) 实验中所测的缓冲溶液的 pH 值，为何与该酸的理论 pK_a^ϕ 值不同？

实验 9 阿佛加德罗常数的测定

1. 概述

阿佛加德罗常数是一重要的物理常数，它的测定方法很多，本实验用电解法测定。

用两块铜片做阴极和阳极，以硫酸铜溶液为电解质进行电解。两极反应如下：

阴极反应： $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

阳极反应： $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

即在阴极上， Cu^{2+} 得到电子析出金属铜使铜片质量增加。在阳极上，金属铜溶解成 Cu^{2+} 使铜片质量减少。

若电流强度为 I (A)，则在 t (s) 内，通过的总电量是：

$$Q = It$$

Q 的单位是 C。

如果在阴极上铜片的质量增加 m (g)，则每增加 1g 质量所需的电量为：

$$\frac{It}{m} (C/g)$$

铜的摩尔质量为 63.5g，所以电解析出 63.5g 铜所需的电量为：

$$\frac{It}{m} \times 63.5 \quad (C)$$

已知一个 1 价离子所带电量（即 1 个电子的电荷）是 $1.60 \times 10^{-19} C$ ，1 个二价离子所带的电量是 $2 \times 1.60 \times 10^{-19} C$ ，所以 1mol 铜所含的原子个数为：

$$N_A = \frac{It \times 63.5}{m \times 2 \times 1.60 \times 10^{-19}}$$

N_A 为阿佛加德罗常数。

2. 实验要求

- (1) 用电解方法测定阿佛加德罗常数，掌握方法和原理。

(2) 练习电解法的基本操作。

3. 实验步骤

按图 2-3 连好线路。取两块纯的紫铜片 ($3 \times 5 \text{cm}^2$) 当作阴、阳极。在烧杯中加入 CuSO_4 溶液 (每 1L 溶液含 125g 硫酸铜和 2.5mL 浓 H_2SO_4)。阴极和阳极的 $\frac{2}{3}$ 浸没在 CuSO_4 溶液中, 电极之间的距离约为 1.5cm, 控制直流电压为 10V, 电阻为 $90 \sim 100 \Omega$ 。接通电路, 再调节电阻使电流约为 100mA。调好电流强度后, 断开电路, 取下电极, 将两块铜片冲洗, 擦干后, 用“零”号砂纸擦去表面氧化物, 然后用去离子水洗净, 并在一块铜片上滴几滴酒精, 晾干后, 在分析天平上称出其质量 (称准至 0.1mg), 这块铜片作为阴极。另一块铜片作阳极 (亦要准确称出其质量)。

重新装好电极后, 接通线路, 同时开动秒表, 并准确记录电流强度, 在电解过程中, 随时调节电阻维持电流约为 100mA。

通电 1h, 断电路, 取下阴、阳极。先用去离子水漂洗, 再在上面滴几滴酒精, 晾干后在天平上称出其质量。

根据以上所测数据、计算阿佛加德罗常数。

4. 数据记录和结果处理

电极称量	阴极增量 m/g	阳极减量 m'/g
	电解后质量 电解前质量 $m =$	电解前质量 电解后质量 $m' =$
电解时间 t/s		
电流强度 I/A		
N_A 值	$\frac{It \times 63.5}{m \times 2 \times 1.6 \times 10^{-19}} =$	$\frac{It \times 63.5}{m' \times 2 \times 1.6 \times 10^{-19}} =$

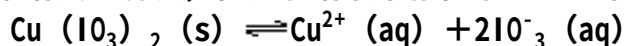
5. 思考题

- (1) 在电解过程中是否要维持电流恒定? 为什么?
- (2) 实验中可能引起的误差是哪些?

实验 10 磷酸铜溶度积的测定

1. 概述

磷酸铜是难溶强电解质, 在其水溶液中存在下述动态平衡:



其平衡常数叫做溶度积常数, 简称溶度积, 以 $K_{sp}^{\Phi}(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2)$ 表示:

$$K_{sp}^{\Phi}(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2) = \{c(\text{Cu}^{2+}) / c^{\Phi}\} \{c(\text{IO}_3^-) / c^{\Phi}\}^2$$

平衡时的溶液为饱和溶液，测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 和 $c(\text{IO}_3^-)$ ，便可计算出其溶度积的值。

$c(\text{Cu}^{2+})$ 的测定可通过分光光度法进行，用一系列已知浓度的 Cu^{2+} 溶液，加入氨水，使 Cu^{2+} 生成蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，在分光光度计上测定有色液的吸光度 A ，以 A 为纵坐标， $c(\text{Cu}^{2+})$ 为横坐标，描绘 A - $c(\text{Cu}^{2+})$ 的关系曲线（称为标准曲线）。然后吸取一定量 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液与氨水作用，测定所得蓝色溶液的吸光度 A' ，在标准曲线上找出与 A' 相对应的 $c(\text{Cu}^{2+})$ ，即为 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 。这样便可求算碘酸铜溶度积（如何计算？）。

2. 实验目的

- (1) 了解分光光度法测定溶度积的原理。
- (2) 熟练溶液配制、移液等操作。
- (3) 练习分光光度计的使用。

3. 实验内容

(1) 配制 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液

取 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 固体 1.5g 放入 150mL 锥形瓶中，加入 100mL 蒸馏水，加热至 70—80°C。搅拌 15min，在室温下静置 2h。

(2) 标准曲线制作

1) 在 4 个 50mL 容量瓶中，用吸量管分别加入：1.0，2.5，5.0，7.5mL 标准 CuSO_4 溶液 ($0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，用水稀释至刻度，摇匀。

2) 取上述 4 种浓度的溶液各 10.00mL，放入 25mL 比色管中，再加入 10.00mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，另取一比色管加入 10.00mL 蒸馏水和 10.00mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （作空白溶液），将比色管中的溶液摇匀。

3) 在 610nm 波长下，用 2cm 比色皿，在 721 分光光度计上测吸光度，做出标准曲线。

(3) 测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})$

吸取 10.00mL $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液（上层清液）两份放入两个比色管中，再各加入 10.00mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，混合均匀，在与测定标准曲线相同的条件下，测定吸光度。

4. 求算 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积

(1) 根据上述 3 中 (3) 测定的吸光度，在标准曲线上找出相应的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 。

(2) 由 $c(\text{Cu}^{2+})$ 计算 $K_{sp}^{\Phi}(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2)$ 。

5. 思考题

- (1) 加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量是否要准确？能否用量筒量取？
- (2) 吸取 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液时，若吸取少量固体，对测定结果有无影响？
- (3) 若不使用特殊仪器，用目测法如何测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积？

实验 11 5-磺基水杨酸合铜(II)配离子的组成和稳定常数的测定

1. 概述

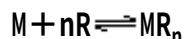
单色光（具有一定波长的光）通过有色溶液后，有一部分被有色物质吸收。有色物质对光的吸收程度（用吸光度 A 表示）与其厚度（ b ）和浓度（ c ）成正比：

$$A = \varepsilon bc$$

这就是朗白-比耳定律， ε 是比例常数，称为摩尔吸光系数。当波长一定时，它是有色物质的一个特征常数。用分光光度法研究溶液中的配合物时，其前提就是体系中形成的有色配合物对光的吸收行为必须服从朗白-比耳定律。本实验是用分光光度法研究 5-磺基水杨酸合铜(II)配离子的组成和稳定常数。

随着溶液的 pH 值不同，5-磺基水杨酸 ($\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ ，简式为 H_3R) 与 Cu^{2+} 可形成两种不同的配合物，在 pH=5 以下时只形成一种形式的配合物。本实验测定 pH=5 时形成配合物的组成和稳定常数。采用等摩尔系列法测定。等摩尔系列法是使金属离子与配体的总量（总的摩尔数）保持不变，可取其摩尔浓度相同的金属离子和配位体溶液，维持总体积不变（即 $V_M + V_R = \text{常数}$ 。 V_M 为金属离子溶液体积， V_R 为配位体溶液体积。）的前提下，按照不同体积比，配成一系列混合溶液，测定其吸光度。以吸光度为纵坐标，以体积分数 $V_M / (V_M + V_R)$ 为横坐标，描绘吸光度-组成图（图 2-4），求出吸光度的极大值 $A_{\text{极大}}$ 。显然，与此极大值相对应的溶液的组成即是配合物的组成，因为只有在组成与配合物组成相一致的溶液中，形成的配合物的浓度最大，因而其对光的吸收也最大。若形成的配合物不够稳定，离解使曲线转折点不够明显，则可通过横坐标的两个端点向曲线作切线，切线交点对应的溶液即为配合物的组成。

若在给定实验条件下，体系中只形成一种有色配合物 MR_n ：



（以下表示离子时省去电荷以简化）。其稳定常数为：

$$K_{\text{稳}}^{\Phi} = \frac{c(\text{MR}_n) / c^{\Phi}}{\{c(\text{M}) / c^{\Phi}\} \cdot \{c(\text{R}) / c^{\Phi}\}^n} \quad (1)$$

在两组成不同的溶液中，如具有相同的吸光度，则该两溶液中配合物的量必然相等。

设配合物的浓度为 $c(x)$ ，则：

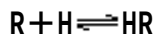
$$K_{\text{稳}}^{\Phi} = \frac{\{c(x)\}}{[\{c(M_a)\} - \{c(x)\}][\{c(R_a)\} - n\{c(x)\}]^n}$$

$$= \frac{\{c(x)\}}{[\{c(M_b)\} - \{c(x)\}][\{c(R_b)\} - n\{c(x)\}]^n} \quad (2)$$

其中 $c(M_a)$ ， $c(M_b)$ ； $c(R_a)$ ， $c(R_b)$ 分别为二组分溶液金属离子和配体的起始浓度。由 (2) 式可求出 $c(x)$ 。再代入 (1) 式，则可计算出配合物的稳定常数 $K_{\text{稳}}^{\Phi}$ 。

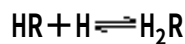
若配合物组成为 MR 型时，不能直接从一条吸光度-组成曲线上任取相同吸光度的两点来计算 $K_{\text{稳}}^{\Phi}$ ，此时需要将某一组溶液稀释后再测出吸光度，由不同组成的吸光曲线上找出相同吸光的两点计算 $K_{\text{稳}}^{\Phi}$ (图 2-5)。

应用 (2) 式计算铜离子与 5-磺基水杨酸 (H_3R 表示) 形成的配离子的稳定常数时，应注意：



$$K_1^{\Phi}(H) = \frac{c(HR) / c^{\Phi}}{\{c(R) / c^{\Phi}\} \{c(H) / c^{\Phi}\}}$$

$K_1^{\Phi}(H)$ 称为 5-磺基水杨酸的一级加质子常数。其对数值为 $\lg K_1^{\Phi}(H) = 11.6$



$$K_2^{\Phi}(H) = \frac{c(H_2R) / c^{\Phi}}{\{c(HR) / c^{\Phi}\} \{c(H) / c^{\Phi}\}}$$

$K_2^{\Phi}(H)$ 称为二级加质子常数。其对数值为 $\lg K_2^{\Phi}(H) = 2.6$ ，三级加质子常数可忽略。

由于加质子常数较大，所以计算时不能忽略，溶液中除存在 CuR 和 R 外，还存在 HR 和 H_2R 。在 (2) 式中的 $[\{c(R_a)\} - n\{c(x)\}]^n$ 或 $[\{c(R_b)\} - n\{c(x)\}]^n$ 为平衡时溶液中游离配体浓度的 n 次方。对于 5-磺基水杨酸 (H_3R)，若控制溶液的 pH 值为 5，当它与铜离子形成配合物达到平衡时，游离配体的浓度应为 $c(R_a) - n\{c(x)\} - c(HR) - c(H_2R)$ 。即在 a 溶液中：平衡时游离配体浓度 = 5-磺基水杨酸总浓度 - $n \times$ 形成配合物浓度 - HR 物种浓度 - H_2R 物种浓度。

离子强度对于溶液中稳定常数的测定影响很大，实验时一般要求以 $NaClO_4$ (或 KNO_3) 来维持一定的离子强度。

2. 实验目的

- (1) 了解光度法测定溶液中配合物组成及稳定常数的原理。
- (2) 练习分光光度计的使用。

3. 实验内容

(1) 溶液配制

- 1) $0.050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液
- 2) $0.050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸溶液
- 3) $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液, $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液。以上溶液均用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KNO}_3$ 溶液配制。
- 4) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液、 $\text{pH}=5$ 的 HNO_3 溶液。

(2) 按下表所列体积比配制 $0.050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液和 $0.050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸溶液的混合溶液 (用滴定管量取溶液)。

溶液编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
硝酸铜溶液的体积 $V_{\text{铜}}/\text{mL}$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
5-磺基水杨酸溶液的体积 $V_{\text{磺}}/\text{mL}$	22	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
浓度比 $\frac{V_{\text{铜}}}{V_{\text{铜}} + V_{\text{磺}}}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{6}{12}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{8}{12}$	$\frac{9}{12}$	$\frac{10}{12}$	$\frac{11}{12}$
第一系列溶液的 A 值											
第二系列溶液的 A 值											

(3) 依次在每份混合溶液中, 插入电极, 与酸度计连接。在电磁搅拌器搅拌下, 逐滴加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液以调节 pH 为 4 左右, 然后用 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液以调节 pH 为 4.5-5。若 pH 超过 5, 可用 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶液调回。注意溶液体积

将调节好 pH 的溶液分别转移到预先编有号码的 50mL 容量瓶中, 用 pH 为 5 的 HNO_3 溶液稀释至刻度线, 此称为第一系列溶液。

(4) 用 721 分光光度计, 选用波长 440nm, 分别测定每份混合溶液的吸光度 (所以选用 440nm 波长的光, 因在此条件下 5-磺基水杨酸溶液无吸收, 铜离子很稀时也基本不吸收, 只有二者形成配合物后有一定的吸收)。将所测得的结果记录在上述表中。

(5) 从测定过 A 值的 2 号至 6 号溶液中, 用移液管吸取各份溶液 10mL, 分别置于已编号的 25mL 容量瓶中, 用 pH 为 5 的硝酸溶液稀释至刻度, 这一系列溶液为第二系列溶液。

(6) 在波长为 440nm 的条件下, 分别测定第二系列溶液的吸光度。记入上表中。

4. 数据处理

- (1) 根据第一系列溶液的吸光度, 作吸光度-组成图, 求出 CuL_n 的 n 值。
- (2) 结合第二系列溶液的吸光度-组成图, 求算配离子的稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 。

5. 思考题

- (1) 不考虑加质子常数与考虑加质子常数计算值有多大差别?

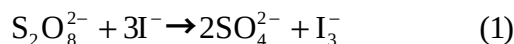
(2) 为什么说在等摩尔系列中，金属离子的浓度与配位体的浓度之比恰好等于其配离子组成时，其配合离子浓度最大？

可通过分析溶液中 Cl^- 离子浓度的增加，确定反应速率，也可利用反应物和产物颜色不同，所导致的光学性质的差异进行测定。从上式还可以看到，反应前后离子个数和离子电荷数都有所改变，溶液的导电性有变化，所以也可用导电性的改变测定反应速率。概括地说，任何性质只要它与反应物（或

产物)的浓度有函数关系,便可用来测定反应速率。但对于反应速率很快的反应,如 $T_{1/2}$ 在 10^{-3} s以下的反应,其速率的测量需用特殊的方法。

本实验测定 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过二硫酸铵)和KI反应的速率是利用一个记时反应测定反应物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度变化来确定。

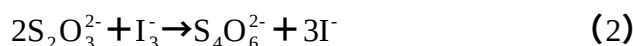
在水溶液中, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和KI发生以下反应:



这个反应的平均反应速率可用下式表示

$$\bar{J} = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} = k c^a(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c^b(\text{I}^-)$$

式中 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 为 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的变化,为了测定这个变化,在将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和KI溶液混合时,同时加入一定体积的已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和淀粉溶液。当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子与 I^- 离子反应产生 I_3^- 离子时,它立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应:



反应(2)比反应(1)速率快,所以反应(1)生成的 I_3^- 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的作用瞬时完成,生成无色的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 用尽,生成的微量 I_3^- 与淀粉作用,使溶液呈蓝色。从上述两个反应式可以看出,在反应中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变量为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度变化的一半,即:

$$\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$$

记录从反应开始到溶液出现蓝色所需要的时间 Δt 。由于在 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 全部反应,由它的起始浓度可求出 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$,进一步可计算出 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 和 $\bar{J}$ 。

对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 I^- 反应的速率方程两边取对数得:

$$\lg \{\bar{J}\} = a \lg [c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / c^\Phi] + b \lg [c(\text{I}^-) / c^\Phi] + \lg \{k\}$$

式中, $\{k\}$ 代表量 k 的数值。

当 $c(\text{I}^-)$ 保持不变,改变 $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$,以 $\lg \{\bar{J}\}$ 对 $\lg [c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / c^\Phi]$ 作图,可得一直线,斜率为 a ,当保持 $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 不变,改变 $c(\text{I}^-)$,以 $\lg \{\bar{J}\}$ 对 $\lg [c(\text{I}^-) / c^\Phi]$ 作图,可求出 b 。 a 和 b 为已知,由

$$k = \frac{\bar{J}}{c^a(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c^b(\text{I}^-)}$$

可求得反应速率常数 k 。

根据阿伦尼乌斯公式:

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

若测出不同温度时的 k 值,以 $\lg \{k\}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,得到一条直线。直线的斜率等于 $-E_a/2.303R$,通过计算求出活化能 E_a 。

2. 实验目的

- (1) 掌握浓度、温度及催化剂对化学反应速率的影响。
- (2) 测定过二硫酸铵与碘化钾反应的反应速率，并计算反应级数、反应速率常数及反应的活化能。
- (3) 初步练习用计算机进行数据处理。

3. 实验内容

(1) 实验浓度对化学反应速率的影响

在室温下，取 3 个量筒分别量取 20ml $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液、8.0ml $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和 4.0ml 0.2% 淀粉溶液，均加到 150mL 烧杯中，混合均匀。再用另一个量筒取 20mL $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，快速加到烧杯中，同时开动秒表，并不断搅拌。当溶液刚出现蓝色时，立即停秒表，记下时间及室温。

用同样的方法按照表 3-1 中的用量进行另外 4 次实验。为了使每次实验中的溶液的离子强度和总体积保持不变，不足的量分别用 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液和 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液补足。

表 3-1 不同浓度时平均反应速率

实验序号		I	II	III	IV	V
反应温度/°C						
试剂的用量/mL	$0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液	20	10	5.0	20	20
	$0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液	20	20	20	10	5.0
	$0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	0.2 % 淀粉溶液	4.0	4.0	4.0	4.0	
	$0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液	0	0	0	10	15
	$0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液	0	10	15	0	0
反应物的起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液					
	KI 溶液					
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液					
反应时间 $\Delta t/\text{s}$						
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度变化 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$						
平均反应速度 $\bar{v} = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$						

用表中实验 I，II，III 的数据作图求出 a，用实验 I，IV，V 的数据作图求出 b，然后再计算出反应速率常数 k。

(2) 温度对化学反应速率的影响

按表 3-1 实验IV中的用量，把 KI， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， KNO_3 和淀粉的混合溶液加到 150mL 烧杯中，把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加到另一个烧杯中，并将两个烧杯放入冰水浴中冷却。等烧杯中的溶液都冷到 0°C 时，把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加到 KI 混合溶液中，同时开动秒表，并不断搅拌，当溶液刚出现蓝色时，记下反应时间。

在 10°C ， 20°C 和 30°C 的条件下，重复上述实验。将结果填于表 3-2 中。用表 3.2 的数据，以 $\lg \{k\}$ 对 $1/T$ 作图，求出反应 (1) 的活化能。

表 3-2 不同温度时平均反应速率

实验序号	I	II	III	IV
反应温度/ $^\circ\text{C}$				
反应时间/s				
平均反应速率 $J=\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$				

(3) 催化剂对反应速率的影响

在 150mL 烧杯中加入 10mL $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液，4.0mL 淀粉溶液，8.0mL $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和 10mL $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液，再加入 1 滴 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。搅拌均匀，然后迅速加入 20mL $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，搅拌，记下反应时间，并与前面不加催化剂的实验进行比较。

4. 思考题

(1) 通过上述实验总结温度、浓度、催化剂对反应速率的影响。

(2) 上述反应中，溶液出现蓝色是否反应终止？

另外，实验数据的处理，除了用方格纸作图并进行计算外，还可以利用计算机进行数据处理。计算机处理实验数据的程序及使用说明如下：

帮助文件

使用说明：

1. 打开与选择菜单

(1) 按 F10 键即可激活顶层菜单，然后使用方向键 ($\rightarrow$ ， $\leftarrow$) 选择顶层菜单项，按回车 (Enter) 键即可打开所选择的菜单。使用热键 (Alt+菜单上加亮的字母) 即可快速地打开该字母所对应的菜单。

(2) 打开菜单后即可使用方向键 ($\uparrow$ ， $\downarrow$) 选择菜单项，选中后按回车键即可执行此菜单项。打开菜单后，按菜单项中加亮的字母也可以执行该菜单项。使用热键 (菜单项后部提示的组合键) 即可快速地执行对应的菜单项。

(3) 当一个菜单项处于灰色时，表示该菜单项当前不可使用，必须进行一些前备工作后才可以使使用。

(4) 任何时候当选择“ OK ”或“ 确认 ”即表示确认本次操作。选择 Cancel 或“ 取消 ”即表示取消本次操作。

2. 菜单说明

顶层菜单项共有 4 项：

(1) 输入

用于输入实验所测数据，必须先输入学号才能进行后面的输入工作。

输入时使用 Tab 键（向后移）或 Shift+Tab 键（向前移）在各区域之间切换。当前活动区域被高亮度显示。当可输入区成为当前活动区时，可在此区域内进行输入以及修改工作。

在输入数据后，若选择“ 确认 ”，则接受本此输入，也可选择“ 取消 ”或按 ESC 键取消本次输入。

输入后必须存储数据，否则教师将检查不到你的实验数据。

注意：因为在执行完存储数据的工作（执行“ 输入 ”菜单中的“ 保存数据 ”菜单项或使用热键 F2）后，将认为该学生已经完成所有操作，则一些菜单项将会无效，不能继续进行输入数据，作图，以及显示答案等工作，因此，存储数据的工作应该放在最后执行。

菜单项：

输入学号：输入你的学号。

输入第一组：输入过硫酸根离子浓度不变时的 3 组数据。

输入第二组：输入碘离子浓度不变时的 3 组数据。

输入第三组：输入求反应活化能的 4 组数据。

保存数据：存储你的实验数据。

退出：结束实验，退回操作系统。

(2) 结果

进行作图以及显示结果的工作。

菜单项：

作图：显示用实验点所拟合的直线及其斜率。

答案：显示最后答案。

(3) 教师

用于教师检查及删除学生的实验数据，

当教师进行操作时需要先输入密码。

菜单项：

检查数据：检查学生数据。

删除所有数据：删除所有数据，释放磁盘空间。

(4) 求助

用于显示帮助及其他信息。

菜单项：

关于：显示版本信息。

使用：显示本帮助信息。

使用 Esc 键或 Alt+F3 键关闭帮助窗口。

/*头文件 chem.h*/

#ifndef CHEM_H

```

#define CHEM_H

const int cmInput1=200 ; \\assign new command values
const int cmInput2=201 ;
const int cmInput3=202 ;
const int cmInName=203 ;
const int cmMySave=204 ;
const int cmDosShell=205 ;
const int cmDraw=210 ;
const int cmAnswer=211 ;
const int cmCheck=220 ;
const int cmDeleteAll=221 ;
const int cmAbout=230 ;
const char*PASS= " pass " ;
const int Y=8 ;
const int BX=1 ;
const int WX=26 ;
const char KEY=0X84 ;

struct HData {
    int x, y ;
    char*text ;
    } hint [8] = {
        {5, Y, " 第一组 " } ,
        {35, Y, " 第一组 " } ,
        {5, Y+2, " 第二组 " } ,
        {35, Y+2, " 第二组 " } ,
        {5, Y+4, " 第三组 " } ,
        {35, Y+4, " 第三组 " } ,
        {5, Y+6, " 第四组 " } ,
        {35, Y+6, " 第四组 " }
    } ;
typedef struct {
    int cx, cy ;
    int x1, x2 ;
    int y1, y2 ;
    } XYP ;
typedef struct {
    float x, y ;
    } POINT ;
HData hint2 [3] = {
    {10, 4, " 过硫酸根离子浓度不变=" } ,
    {10, 4, " 碘离子浓度不变=" } ,
    {10, 4, " 输入数据 0 " }
}

```

```

        } ;
char*hint3 [6] = { " 碘化钾溶液体积 (ml) " , " 反应时间 (秒) " ,
                  " 过硫酸铵溶液体积 (ml) " , " 反应时间 (秒) " ,
                  " 反应温度 (摄氏度) " , " 反应时间 (秒) "
                  } ;
const int DX=25 ;
const int DY=25 ;

struct DialogData
{
char Data [8] [15] ;
} *pInData ;

float c_s2o8, c_ia, s2o8 [3] , ia[3], sj[3], ij[3] ;
float EA, kEa, a, b, k, T [4] , K[4] ;
float lgso [3] , lgsj[3], lgia[3], lgij[3] ;
float lgk [4] , Tt[4], tmp1, tmp2, tmp3 ;
int flags [6] ; \\0--name, 1-3--input1-3, 4--MenuInputvalidflag。
\\5--MenuResulevalidflag。
/*类 TPassInputLine 用于取得一个密码输入*/
class TPassInputLine : public TInputLine
{
virtual void draw (void) ;
public :
TPassInputLine (const TRect&, int) ;
} ;
/*显示窗口类*/
class Tshow Window ; public TWindow
{
public :
TTerminal*interior ;
TShowWindow ( TRect bounds , const char*winTitle ,
ushortwindowNo) ;
~TShowWindow () ;
TTerminal*makeInterior (intsize) ;
void showFile (char*fileName, intsize, intflag) ;
} ;
/*应用程序类*/
class TChemApp : public TApplication
public :
TChemApp () ;
~TChemApp () ;
static TMenuBar*initMenuBar (TRect) ;
static TDesktop*initDestTop (TRect) ;

```



```

private :
    TCommandSet WinCommand1, WinCommand2 ;
    TShowWindow*pShowWindow ;
/*成员函数*/
    void clearFlags (void) ;
    void cal (int num, float*x, float*y, float*a, float*b) ;
    void cal_data (void) ; /*计算结果*/
    void init_g (void) ; /*初始化图形*/
    POINT trans (int cx, int cy, POINT point) ;
    void sp (XYP xp, int num float*x, float*y) ;
    void dline (XYP ct, float a, float b) ;
    void darrow (int flag) ;
    void draw_x_y (XYPpl) ; /*绘制一个坐标系*/
    void mydraw (void) ; /*根据实验结果作图*/
    void save_soore (void) ; /*存放实验数据*/
    virtual voidhandleEvent (TEvent&event) ;
    int newDialog (intflag, char*str) ;
    void Insert (TDialog*pd, HData d) ;
    int GetData (float*des1, float*des2, chartext [] [15], intnum) ;
    void myCheck (void) ;
    void ShowHelp (void) ; /*显示帮助信息*/
    void showShowWindow (void) ;
    int CheckPass (void) ;
} ;

```

```

#endif

```

```

/*主文件 chem.cpp*/

```

```

#include<stdio.h>
#include<ctype.h>
#include<conio.h>
#include<graphics.h>
#include<string.h>
#include<math.h>
#include<stdlib.h>
#include<io.h>
#include<alloc.h> #include<fcntl.h>
#include<strstrea.h>
#include<fstream.h>
#include<dir.h>
#define Uses_TEventQueue
#define Uses_Tevent
#define Uses_Tprogram

```

```

#define Uses_Tapplication
#define Uses_Tkeys
#define Uses_Trect
#define Uses_TMenuBar
#define Uses_TSubMenu
#define Uses_TmenuItem
#define Uses_TStatusDef
#define Uses_TDeskTop
#define Uses_Tview
#define Uses_Tframe
#define Uses_Tdialog
#define Uses_Tbutton
#define Uses_Tlabel
#define Uses_TinputLine
#define Uses_MsgBox
#define Uses_Twindow
#define Uses_Tterminal
#define Uses_otstream

#include<tv.h>

#include "chem.h"

/*类 TPassInputLine*/
TPassInputLine::TPassInputLine (constTRect&bounds, intaMaxLen)
    : TinputLine (bounds, aMaxLen)
{
}

void TPassInputLine::draw (void)
{
    char buf [128] ;
    int len ;

    len=strlen (data) ;
    memcpy (buf, data, len) ;

    for (int i=0 ; i<len ; i++)
        data [i] = ' * ' ;
    TinputLine::draw () ;
    memcpy (data, buf, len) ;
}

/*类 TShowWindow*/

```

```

TShowWindow::TShowWindow (TRect bounds, const char* winTitle,
ushort windowNo) :
    TWindowInit (&TShowWindow::initFrame) ,
    TWindow (bounds, winTitle, windowNo)
{
interior=makeInterior (1024) ;
}
TShowWindow::~~TShowWindow ()
{
remove (interior) ;
}
TTerminal*Tshow Window::makeInterior (int size)
{
    TRect bounds=getExtent () ;
    bounds.grow (-1, -1) ;
    return new TTerminal (bounds, 0,
standardScrollBar (sbVertical ll sbHandleKeyboard) , size) ;
}

/*类 TChemApp*/
TChemApp::TChemApp () ;
    TPrognit (&TChemApp::initStatusLine,
                &TChemApp::initMenuBar,
                &TChemApp::initDeskTop
)
{
    pInData=new DialogData ;
    WinCommand1+=cmInput1 ;
    WinCommand1+=cmInput2 ;
    WinCommand1+=cmInput3 ;
    WinCommand2+=cmMySave ;
    WinCommand2+=cmDraw ;
    WinCommand2+=cmAnswer ;
    disableCommands (WinCommand1) ;
    disableCommands (WinCommand2) ;
    clearFlags () ;
    chdir (" \\score ") ;
}
TChemApp::~~TChemApp ()
{
delete pInData ;
}
void TChemApp::showShowWindow (void)
{

```

```

pShowWindow=new TShowWindow (TRect (WX, 1, WX+52, 21) ,
                                " 检查窗口 ", wnNoNumber) ;
deskTop->insert (pShowWindow) ;
}
void TShowWindow::showFile ( char*fileName , intsize=1024 ,
intflag=0)
{
    inti ;

    remove (interior) ;
    destroy (interior) ;
    interior=makeInterior (size) ;
    insert (interior) ;
    ostream os (interior) ;
    ifstream is (fileName) ;
    is.unsetf (ios::skipws) ;
    char st [128] ;

    while (! is.eof () )
    {
        if (flag)
        {
            is.read (st, 128) ;
            for (i=0 ; i<is.gcount () ; i++)
                st [i] ^=KEY ;
        }
        else is.getline (st, sizeof st) ;
        os<<st ;
        if (! flag)
            os<<endl ;
    }
    interior->scrollTo (0, 0) ;
}
void TChemApp::clearFlags (void)
{
    inti ;
    strcpy (s_no, "\0") ;
    for (i=0 ; i<4 ; i++)
        flags [i] =0 ;
}
void TChemApp::myCheck (void)
{
    char f_name [16] ;
    FILE*fp ;

```

```

TDialog*pd;
TView*b;

showShowWindow ();
Pd=new TDialog (TRect (BX, 4, BX+22, 16) , " 输入查询学号 " ) ;
b=new TInputLine (TRect (3, 3, 13, 4) , 7) ;
pd->insert (newTButton (TRect (4, 6, 14, 8) , " ~0~.选中 " ,
cmOK, bfDefault) ) ;
pd->insert (newTButton (TRect (4, 9, 14, 11) , " ~D~.返回 " ,
cmCancel, bfNormal) ) ;
pd->insert (b) ;
pd->insert (newTLabel (TRect (1, 2, 18, 3) , " 学号 " , b) ) ;
pd->setData (s_no) ;
while (deskTop->execView (pd) ==cmOK)
{
pd->getData (s_no) ;
strcpy (f_name, s_no) ;
strcat (f_name, ".scr" ) ;
if ( (fp=fopen (f_name, " r" ) ) ==NULL)
{
messageBox ( " 找不到该学生的数据 " , mfOKButton) ;
s_no [0] = ' \0 ' ;
continue ;
}
pShowWindow->showFile (f_name, 1024, 1) ;
s_no [0] = ' \0 ' ;
pd->setData (s_no) ;
}
destroy (pd) ;
pShowWindow->close () ;
}

void TChemApp::ShowHelp (void) ;
{
ifstreamifs;
ifs.open ( " \\\score\\chem.hlp" , ios::in) ;
if (!ifs.good () )
{
messageBox ( " 找不到帮助文件 ! " , mfError | mfOKButton) ;
return ;
}
TDialog*pd=new TDialog (TRect (1, 1, 77, 22) , " " ) ;
pShowWindow=new TShowWindow (TRect (0, 0, 77, 21) , " 帮助窗口
" , wnNoNumber) ;
pShowWindow->flags=0 ;

```

```

pShowWindow->showFile (" \\score\\chem.hlp" , 3000) ;
pd->insert (pShowWindow) ;
deskTop->execView (pd) ;
destroy (pd) ;} int TChemApp::CheckPass (void) {
char pass [11] = "\\0" ;
TDialog*pd=new TDialog (TRect (15, 5, 50, 15) , "输入") ;
pd->insert (newTButton (TRect (20, 2, 30, 4) , "~0~.确认" ,
cmOK, bfDefault) ) ;
pd->insert (new TButton (TRect (20, 6, 30, 8) , "~C~.返回" ,
cmCancel, bfNormal) ) ;
pd->insert (new TStaticText (TRect (2, 3, 17, 4) , "输入密码
") ) ;
pd->insert (newTPassInputLine (TRect (5, 5, 17, 6) , 10) ) ;
pd->setData (pass) ;
if (deskTop->execView (pd) ==cmCancel)
{
destroy (pd) ;
return0 ;
}
pd->getData (pass) ;
destroy (pd) ;
if (strcmp (pass, PASS) )
{
messageBox (" \\n\\n 密码错误！" , mfOKButton) ;
return0 ;
}
return1 ;
}
voidDeleteAllScore (void)
{
structffblkfb ;
intdone.
charbuf [80] = "\\score\\" ;
done=findfirst (" \\score\\*.scr" , &fb, 0) ;
while (! done)
{
remove (strcat (buf, fb.ff_name) ) ;
strcpy (buf, "\\score\\") ;
done=findnext (&fb) ;
}
}
voidTChemApp::handleEvent (TEvent&event)
{
TApplication::handleEvent (event) ;

```

```

if (event.what==evCommand)
{
switch (event.message.command)
{
case cmInName :
if (inputBox (" 输入学号 ", " 学号 ", s_no, 7) ==cmCancel ||
s_no [0] == ' \0 ')
break ;
flags [0] =1 ;
break ;
case cmInput1 :
newDialog (1, " 过硫酸根离子浓度不变 " ) ;
break ;
case cmInput2 :
newDialog (2, " 碘离子浓度不变 " ) ;
break ;
case cmInput3 :
newDialog (3, " 求反应活化能 " ) ;
break ;
case cmMySave :
clearFlags () ;
break ;
case cmDraw ;
mydraw () ;
break ;
case cmAnswer ;
char buf [128] ;
sprintf (buf, " -----计算结果-----\n\n\
a=%.3f1b=%, 3f/n 反应速率常数 k=%e\n\
反应活化能 EA=%.2f " a, b, k, EA) ;
messageBoxRect (TRect (20, 5, 60, 15) , mfOKButton, buf) ;
break ;
case cmCheck ;
if ( ! CheckPass () )
break ;
myCheck () ;
break ;
case cmDeleteAll ;
if ( ! CheckPass () )
break ;
DeleteAllScore () ;
break ;
case cmAbout ;
messageBoxRect (TRect (15, 5, 65, 16) , mfOKButton, " %s " ,

```

" 实验 12 化学反应速率与活化能\n\n

本程序使用 TurboVisionforC++编写，\n\n在 BorlandC++3.1 上调试通过") ;

```
        break ;
        case cmHelp ;
            ShowHelp () ;
            break ;
        default ;
    return ;
}
clearEvent (event) ; \\cleareventafterhandling
}
if ( (flags [1] &&flags[2]&&flags[3]&& ! flags[5])
{
    enableCommands (Win Command2) ;
    flags [5] =1 ;
}
else if ( ! (flags [1] &&flags[2]&&flags[3]) &&flags[5])
{
    disableCommands (WinCommand2) ;
    flags [5] =0 ;
}
if (flags [0] && ! flags[4])
{
    enableCommands (WinCommand1) ;
    flags [4] =1 ;
}
else if ( ! flags [0] &&flags[4])
{
    disableCommands (WinCommand1) ;
    flags [4] =0
} } TMenuBar*TChemApp::initMenuBar (TRectr)
{
    r.b.y=r.a.y+1 ;
    return new TMenuBar (r,
    *newTSubMenu (" ~I~.输入 ", kbAltI) +
    *newTMenuItem (" ~N~.输入学号 ", cmInName,
        k bAlt N, hcNoContext, " Alt+n ") +
    *newTMenuItem (" ~1~.输入第一组 ", cmInput1,
        kbAlt1, hcNoContext, " Alt+1 ") +
    *newTMenuItem (" ~2~.输入第二组 ", cmInput2,
        kbAlt2, hcNoContext, " Alt+2 ") +
    *new TMenuItem (" ~3~.输入第三组 ", cmInput3,
```



```

        kbAlt3, hcNoContext, "Alt+3") +
        *newTMenuItem ("~S~保存数据", cmMySave, kbF2, hcNoContext,
" F2 ") +
        *new TMenuItem ("~Q~退出", cmQuit, kbAltX, hcNoContext, "
Alt+X ") +
        *newTSubMenu ("~R~结果", kbAltR) +
        *newTMenuItem ("~D~作图", cmDraw, kbF3, hcNoContext, " F3
") +
        *newTMenuItem ("~A~答案", cmAnswer, kbAltA, <hcNoContext,
" Alt+A ") +
        *newTSubMenu ("~T~教师", kbAltT) +
        *new TMenuItem ("~C~检查数据", cmCheck, kbAltC,
hcNoContext, " Alt+C ") +
        *newTMenuItem ("~D~删除所有数据", cmDeleteAll, kbAltD,
hoNoContext, " Alt+D ") +
        *newTSubMenu ("~H~.求助", kbAltH) +
        *new TMenuItem ("~A~.关于...", cmAbout, kbF4, hcNoContext,
" F4 ") +
        *new TMenuItem ("~U~.使用", cmHelp, kbF1, hcNoContext, " F1
") ) ;
    }
    void TChemApp::Insert (TDialog*pd, HDatad)
    {
        TView *b ;
        int len=strlen (d.text) +2 ;
        b=new TInputLine (TRect (d.x+len, d.y, d.x+len+15, d.y+1) ,
15) ;
        pd->insert (b) ;
        pd->insert (new TLabel (TRect (d.x, d.y, d.x+len-1, d.y+1) ,
d.text, b) ) ;
    }
    int TChemApp::GetData (float*des1, float*des1, char text [] [15] ,
intnum) *
    {
        int i ;
        for (i=0 ; i<num ; i+=2)
            des1 [i/2] =atof (text [i] ) ; loat*des1, char text [] [15] ,
intnum) *
            for (i=1 ; i<num ; i+=2)
                des2 [i/2] =atof (text [i] ) ; oat*des1, char text [] [15] ,
intnum) *
                for (i=0 ; i<num/2-1 ; i++)
                    if (des1 [i] !=des1 [i+1] || des2[i] !=des2[i+1]) ] [15] ,
intnum) *
                    return 0 ;
    }

```

```

return1;
}
int TChem App::newDialog (intflag, char*text)
{
int error,
TDialog*pd=newTDialog (TRect (10, 1, 70, 20) , " 输入框 " ) ;
if (pd)
{TVView *b;
int i;
b=new TStaticText (TRect (20, 1, 50, 2) , text) ;
pd->insert (b) ;
for (i=0 ; i<2 ; i++)
pd->insert (new TStaticText (TRect (12+i*32, 6,
13+i*32+strlen (hint3 [flag*2+j-2] ) , 7) , hint3 [flag*2+i-2] ) ) ;
if (flag!=3)
Insert (pd, hint2 [flag-1] ;
else pd->insert (newTStaticText (TRect (10, 4, 30, 5) , hint2
[2] , text) ) ;
for (i=0 ; i< ( (flag==3) ? 8 : 6) ; i++)
Insert (pd, hint [i] ) ;
pd->insert (new TButton (TRect (15, 16, 25, 18) , " ~0~确认
", cmOK,
bfNormal) ) ;
pd->insert (new TButton (TRect (28, 16, 38, 18) , " ~C~取消
",
cmCancel, bfNormal) ) ;
pd->selectNext (False) ;
for (i=0 ; i<8 ; i++)
strcpy (pInData->Data [i] , " \0 " ) ;
pd->setData (pInData) ;
ushort control=deskTop->execView (pd) ;
pd->makeFirst () ;
if (control!=cmCancel)
{
pd->getData (pInData) ;
switch (flag)
{
case 1;
c_s2o8=atof (pInData->Data [0] ;
error=GetData (ia, ij, &pInData->Data [1] , 6) ;
break;
case 2;
c_ia=atof (pInData->Data [0] ) ;
error=GetData (s2o8, sj, &pInData->Data [1] , 6) ;

```

```

break ;
case 3 ;
error=GetData (T, K, pInData->Data, 8) ;
break ;
}
}
return 1 ;
}
destroy (pd) ;
if (error)
{
messageBox (" 数据输入错误！ ", mfOKButton) ;
return 0 ;
}
flags [flag] =1 ;
if (flags [1] &&flags [2] &&flags[3]) OKButton) ;
{
cal_data () ;
save_score () ;
}
return 1 ;
}
void TChemApp::cal (intnum, float*x, float*y, float*a, float*b)
/*用最小二乘法拟合  $y=a*x+b$ */
{
float x_sum=0, x2_sum=0 ;
inti ;
for (i=0 ; i<num ; i++)
{
x_sum+=x [i] ;
x2_sum+=x [i] *x[i] ;
}
*a=0 ;
*b=0 ;
for (i=0 ; i<num ; i++)
{
*b+=y [i] * (x2_sum-x[i]*x_sum) ;
*a+=y [i] * (x_sum-num*x[i]) ;
}
*a/= (x_sum*x_sum-num*x2_sum) ;
*b/= (num*x2_sum-x_sum*x_sum) ;
}
voidTChemApp::cal_data (void) /*计算结果*/
{

```

```

inti ;
for (i=0, i<3 ; i++)
{
lgso [i] =log10 (s2o8[i]/260.0) ;
lgsj [i] =log10 (1.0/1300/sj[i]) ;
lgia [i] =log10 (ia[i]/260) ;
lgij [i] =log10 (1.0/1300/ij[i]) ;
}
cal (3, lgso, lgsj, &a, &tmp1) ;
cal (3, lgia, lgij, &b, &tmp2) ;
doubletp1, tp2 ;
tp1=pow (13, 0, a) ;
tp2=pow (26, 0, b) ;
for (i=0 ; i<4 ; i++)
{
lgk [i] =log10 (tp1*tp2/K[i]/130) ;
Tt [i] =1.0/ (T[i]+273.2) ;
}

cal (4, Tt, lgk, &EA, &tmp3) ;

kEa=EA ;
EA=EA* (-2.3) *8.314 ;
k=pow (10, tmp1-b*log10 (c_ia) ) ;
k= (k+pow (10, tmp2-a*log*10 (c_s2o8) ) ) /2 ;}
void TChemApp::init_g (void) /*初始化图形*/
{
int gdriver=DETECT, gmode, errorcode ;
errorcode=registerbgidriver (EGAVGA_driver) ;
if (errorcode<0)
{
printf ( "Graphics error.%s\n", grapherrormsg (errorcode) ) ;
printf ( "Press any key to halt: " ) ;
getch () ;
exit (1) ;
}
initgraph (&gdriver, &gmode, " ") ;
errorcode=graphresult () ;
if (errorcode !=grOK)
{
printf ( "Graphics error :%s\n", grapherrormsg (errorcode) ) ;
printf ( "Press any key to halt" ) ;
getch () ;
exit (1) ;
}

```

```

}
}
POINT TChemApp::trans (intcx, intcy, POINTpoint) {
    POINT pt;
    pt.x=point.x*DX+cx;
    pt.y=cy-point.y*DY;
    return pt;
}
void TChemApp::sp (XYPxp, intnum, float*x, float*y)
/*在点 (x, y) 处画十字*/
{
    POINT pt;
    inti;

    setcolor (LIGHTGREEN) ;
    for (i=0 ; i<num ; i++)
    {
        pt.x=x[i] ;
        pt.y=y[i] ;
        pt=trans (xp.cx, xp.cy, pt) ;
        line (pt.x-3, pt.y, pt.x+3, pt.y) ;
        line (pt.x, pt.y-3, pt.x, pt.y+3) ;
    }
    setcolor (WHITE) ;
}
void TChemApp::dline (XYPct, floata, floatb)
{
    POINT p1, p2 ;
    p1.x=ct.X1 ;
    p2.x=ct.x2 ;
    p1.y=a*p1.x+b ;
    p2.y=a*p2.x+b ;
    p1=trans (ct.cx, ct.cy, p1) ;
    p2=trans (ct.cx, ct, cy, p2) ;
    line (p1.x, p1.y, p2.x, p2.y) ;
}
void TChemApp::darrow (intflag)
{
    int x, y ;

    x=getx () ;
    y=gety () ;
    if (flag)
    {

```

```

        lineto (x-7, y-2) ;
        lineto (x-5, y-1) ;
        lineto (x, y) ;
        lineto (x-7, y+2) ;
        lineto (x-5, y+1) ;
        lineto (x, y) ;
    }
    else
    {
        lineto (x-2, y+7) ;
        lineto (x-1, y+5) ;
        lineto (x, y) ;
        lineto (x+2, y+7) ;
        lineto (x+1, y+5) ;
        lineto (x, y) ;
    }
}
}
void TChemApp::draw_x_y (XYPpl) /*绘制一个坐标系*/
{
    POINT pt= {0, 0} ;
    char str[5] ;
    int i ;

    moveto (pl.cx+pl.xl*DX-5, pl.cy) ;
    lineto (pl.cx+pl.x2*DX-5, pl.cy) ;
    darrow (1) ;
    for (i=pl.xl ; i<pl.x2 ; i++)
    {
        pt.x=i ;
        pt.y=0 ;
        pt=trans (pl.cx, pl.cy, pt) ;
        line (pt.x, pt.y, pt.x, pt.y-3) ;
        itoa (i, str, 10) ;
        outtextxy (pt.x, pt.y+3, str) ;
    }

    moveto (pl.cx, pl.cy-pl.yl*DY) ;
    lineto (pl.cx, pl.cy-pl.y2*DY) ;
    darrow (0) ;
    for (i=pl.y1+1 ; i<pl.y2 ; i++) ;
    {
        if (! i)
            continue ;
        pt.x=0 ;

```

```

        pt.y=i ;
        pt=trans (pl.cx, pl.cy, pt) ;
        line (pt.x, pt.y, pt.x+3, pt.y) ;
        itoa (i, str, 10) ;
        outtextxy (pt.x-20, pt.y, str) ;
    }
}
void gtext (int x, int y, char*str)
{
    gotoxy (x, y) ;
    printf (" %s ", str) ;
}
void TChemApp::mydraw (void)
/*根据实验结果作图/*
{
    XYP pl= {100, 200, -2, 3, -7, 3} , p2= {270, 200, -2, 3, -7, 3} ;
    XYP p3= {420, 200, -1, 5, -7, 3} ;
    float T_tmp[4] ;
    int i ;
    char str[30] ;
    if ( ! (flags[1]&&flags[2]&&flags[3]) ) ;
    {
        MessageBox (" 请先输入全部三组数据！ ", mfInformation) ;
        return ;
    }
    suspend () ;
    init_g () ;
    draw_x_y (pl) ;
    sp (pl, 3, lgso, lgsj) ;
    dline (pl, a, tmp1) ;
    sprintf (str, " 斜率 K (a) =%4.2f ", a) ;
    gtext (5, 22, str) ;
    draw_x_y (p2) ;
    sp (p2, 3, lgia, lgij) ;
    dline (p2, b, tmp2) ;
    sprintf (str, " 斜率 K (b) =%4.2f ", b) ;
    gtext (25, 22, str) ;
    draw_x_y (p3) ;
    outtextxy (550, 200, " *10 " ) ;
    outtextxy (568, 193, " -3 " ) ;
    for (i=0 ; i<4 ; i++)
        T_tmp[i]=Tt[i]*1000 ;
    ps.x1+=2 ;
    sp (p3, 4, T_tmp, lgk) ;

```

```

dline (p3, kEa/1000, tmp3) ;
sprintf (str, "斜率 K=%6, 2f", kEa) ;
gtext (48, 22, str) ;
sprintf (str, "活化能 EA=%6.2f", EA) ;
gtext (48, 23, str) ;
gtext (22, 24, "按任意键继续……") ;
getch () ;
closegraph () ;
resume () ;
redraw () ;
} void TChemApp::save_score (void) /*存放实验数据*/
{
    int i, j=0 ;
    char f_name[20] ;
    ofstream os ;
    char buf[1024] ;
    j+=sprintf (buf, "学号：%s\n", s_no) ,
    j+=sprintf (buf+j, "1.过硫酸根离子浓度不变=%0.4f (M) \n",
c_s2o8) ;
    for (i=0 ; i<3 ; i++)
        j+=sprintf (buf+j, "碘化钾溶液体积：%0.2f (ml) 反应时间：%0.3f
(秒) \n", ia[i], ij[i]) ;
    j+=sprintf (buf+j, "2.碘离子浓度不变=%0.4f (M) \n", c_ia) ;
    for (i=0, i<3 ; i++)
        j+=sprintf (buf+j, "过硫酸铵溶液体积：%0.2f (ml) 反应时间：
%0.3f (秒) \n", s2o8[i], sj[i]) ;
    j+=sprintf (buf+j, "结果：a=%0.3fb=%0.3f 常数 k=%0.4e\n", a,
b, k) ;
    j+=sprintf (buf+j, "3.求反应活化能\n") ;
    for (i=0 ; i<4 ; i++)
        j+=sprintf (buf+j, "温度：%0.2f (摄氏度) 反应时间：%0.3f (秒)
\n", T[i], K[i]) ;
    j+=sprintf (buf+j, "结果：EA=%0.2f", EA) ;
    strcpy (f_name, s_no) ;
    strcat (f_name, ".scr") ;
    os.open (f_name, ios::out) ;
    if (!os.good ())
    {
        MessageBox ("数据文件打开错误！", mfOKButton) ;
        return ;
    }
    i=0 ;
    while (i++<j)
        os<< (buf[i]^KEY) ;

```



```

}
/*主程序*/
int main ()
{
TChemApp chemApp :
chemApp.run () ;
return 0 ;
}

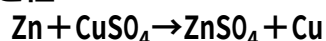
```

实验 13 反应热效应的测定

1. 概述

化学反应中常伴随有能量的变化。一个恒温化学反应所吸收或放出的热量称为该反应的热效应。一般把恒温恒压下的热效应又称为焓变 (ΔH)。同一个化学反应，若反应温度或压力不同，则热效应也不一样。

热效应通常可由实验测得。先使反应物在量热器中绝热变化，根据量热计温度的改变和体系的热容，便可算出热效应。现以锌粉和硫酸铜溶液反应为例，说明热效应的测定过程：



该反应是一个放热反应。测定时，先在一个绝热良好的量热器中放入稍微过量的锌粉及已知浓度和体积的硫酸铜溶液。随着反应进行，不时地记录溶液温度的变化。当温度不再升高，并且开始下降时，说明反应完毕。然后根据下列计算公式，求出该反应的热效应：

$$\Delta H = -\Delta T C V \rho / n$$

式中， ΔT 为溶液的温升 (K)， c 为溶液的比热容 [$\text{kJ} (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$]， V 为 CuSO_4 溶液的体积 (L)， ρ 为溶液的密度 ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)， n 为体积为 V 的溶液中 CuSO_4 的物质的量 (mol)。

2. 实验目的

- (1) 掌握反应热效应测定原理、方法。
- (2) 熟练掌握减量法称量及配制标准溶液的操作。

3. 实验内容

- (1) 用台秤称取 3g 锌粉。
- (2) 用减量法在天平上称取欲配制 250mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液所需的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体，用 250mL 容量瓶配制成溶液。
- (3) 用移液管准确移取 50mL 所配制的 CuSO_4 溶液于保温杯中，盖好盖，并插入温度计和搅棒（见图 3—1）。
- (4) 不断搅动溶液，每隔 30s 记录一次温度。2min 后，迅速添加已称好的锌粉，并不断搅动溶液，继续每隔 30s 记录一次温度。当温度升到最高

点后，再延续测定 2min。

4. 数据处理

(1) 按图 3-2 所示，以温度 (T) 对时间 (τ) 作图，求得溶液温升 ΔT 。

(2) 根据实验数据，计算 ΔH 。计算时保温杯的热容量忽略不计。已知溶液的比热容为 $4.18 \text{ kJ} (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ ；溶液的密度约为 $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 思考题

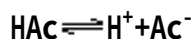
- (1) 本实验所用的锌粉为什么不必用天平称量？
- (2) 为什么要不断搅拌溶液及注意温度变化？
- (3) 若称量或移液操作不准确，对热效应测定有何影响？

实验 14 弱酸弱碱解离平衡

1. 概述

(1) 弱酸解离和同离子效应

弱酸在水溶液中存在着解离平衡，且当加入与弱酸解离相同的离子时，解离平衡将移动。如在醋酸溶液中加入一定量的醋酸钠，由于醋酸钠为强电解质，因而它的解离将增加溶液中醋酸根离子浓度，一定数目醋酸根离子同溶液中氢离子结合，生成醋酸分子，使醋酸解离平衡向着醋酸分子方向移动：



即 HAc 的解高度降低，溶液中氢离子浓度减少。这种由于加入相同离子而使弱电解质（弱酸、弱碱等）解离度降低的现象，称为同离子效应。在化学反应中常常要用到同离子效应这一概念，如： MnS 是难溶于水的，如在 Mn^{2+} 离子的中性溶液中通入 H_2S 气可得到 MnS 沉淀。但在 Mn^{2+} 离子的酸性溶液中不能产生 MnS 沉淀。这可用同离子效应解释：由于在酸性溶液中 H^+ 离子对氢硫酸的解离产生同离子效应，使氢硫酸解离降低， S^{2-} 离子浓度很小，所以不能产生 MnS 沉淀。

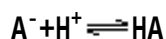
弱碱在水溶液中也存在解离平衡和同离子效应。

(2) 缓冲溶液

1) 缓冲溶液作用原理和 pH 值

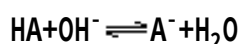
当往某些溶液中加入一定量的酸和碱时，有阻碍溶液 pH 变化的作用，称为缓冲作用，这样的溶液叫做缓冲溶液。弱酸及其盐的混合溶液（如 HAc 与 NaAc），弱碱及其盐的混合溶液（如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl ）等都是缓冲溶液。

由弱酸 HA 及其盐 NaA 所组成的缓冲溶液对酸的缓冲作用，是由于溶液中存在足够量的碱 A^- 的缘故。当向这种溶液中加入一定量的强酸时， H^+ 离子基本上被 A^- 离子消耗：



所以溶液的 pH 值几乎不变；当加入一定量强碱时，溶液中存在的弱酸 HA 消

耗 OH^- 离子而阻碍 pH 的变化：



缓冲溶液中 H^+ 浓度可通过下面方程计算：

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c^\Phi} = K_a^\Phi \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

式中 $c(\text{A}^-)$ 表示弱酸 HA 和盐 NaA 解离产生的 A^- 离子的总浓度。由于弱酸 HA 生成的 A^- 离子的量与强电解质 NaA 所生成的 A^- 离子相比，可以忽略不计，所以，

$$c(\text{A}^-) = \text{完全解离的盐的浓度} = c(\text{盐})$$

因为弱酸 HA 在 NaA 解离的 A^- 离子所产生的同离子效应下，未解离弱酸的浓度可近似地表示如下：

$$c(\text{HA}) = \text{弱酸的总浓度} = c(\text{酸})$$

所以

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c^\Phi} = K_a^\Phi \frac{c(\text{酸})}{c(\text{盐})}$$

等式两边取负对数得：

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\Phi + \lg \frac{c(\text{盐})}{c(\text{酸})}$$

2) 缓冲溶液的缓冲能力

在缓冲溶液中加入少量强酸或强碱，其溶液 pH 值变化不大，但若加入酸，碱的量多时，缓冲溶液就失去了它的缓冲作用。这说明它的缓冲能力是有一定限度的。

缓冲溶液的缓冲能力与组成缓冲溶液的组分浓度有关。 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 组成的缓冲溶液，比 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 的缓冲溶液缓冲能力大。关于这一点通过计算便可证实。但缓冲溶液组分的浓度不能太大，否则，不能忽视离子间的作用。

组成缓冲溶液的两组分的比值不为 1:1 时，缓冲作用减小，缓冲能力降低，这可从表 3-3 看出，当 $c(\text{盐})/c(\text{酸})$ 为 1:1 时 ΔpH 最小，缓冲能力大。不论对于酸或碱都有较大的缓冲作用。缓冲溶液的 pH 值可用下式计算：

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\Phi + \lg \frac{c(\text{盐})}{c(\text{酸})}$$

当

$$\frac{c(\text{盐})}{c(\text{酸})} = 1, \text{pH} = \text{p}K_a^\Phi$$

即当配制的缓冲溶液的 pH 值接近于 $\text{p}K_a^\Phi$ 时，缓冲组分的比值近似 1:1，此时缓冲能力大。缓冲组分的比值离 1:1 愈远，缓冲能力愈小，甚至不能起缓冲作用。对于任何缓冲体系，存在有效缓冲范围，这个范围大致在 $\text{p}K_a^\Phi$ (或 $\text{p}K_b^\Phi$) 两侧各一个 pH 单位之内。

表 3-3 1L 总浓度为 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc-NaAc}$ 缓冲溶液的缓冲能力和 $c(\text{盐})/c(\text{酸})$ 的关系

c (酸) mol · L ⁻¹	c (盐) mol · L ⁻¹ c (盐) / c (酸)	溶液的 pH	加入 0.01molHCl 后的 pH	pH 的改 变值 △ pH	加入 0.01 molNaOH 后的 pH	pH 的 改变值 △ pH
0.10	0.10 1 : 1	4.75	4.66	-0.09	4.84	+0.09
0.18	0.02 1 : 9	3.80	3.46	-0.34	4.00	+0.20
0.02	0.18 9 : 1	5.70	5.50	-0.20	6.04	+0.34

弱酸及其盐（弱酸及其共轭碱）体系 $\text{pH}=\text{pK}_a^\phi \pm 1$

弱碱及其盐（弱碱及其共轭酸）体系 $\text{pOH}=\text{pK}_b^\phi \pm 1$

例如 HAc 的 pK_a^ϕ 为 4.76，所以用 HAc 和 NaAc 适宜于配制 pH 为 3.76~5.76 的缓冲溶液，在这个范围内有较大的缓冲作用。配制 $\text{pH}=4.76$ 的缓冲溶液时缓冲能力最大，此时 $(c(\text{HAc}) / c(\text{NaAc})) = 1$ 。

3) 缓冲溶液的配制和应用

为了配制一定 pH 的缓冲溶液，首先选定一个弱酸，它的 pK_a^ϕ 尽可能接近所需配制的缓冲溶液的 pH 值，然后计算酸与碱的浓度比，根据此浓度比便可配制所需缓冲溶液。

以上主要以弱酸及其盐组成的缓冲溶液为例说明它的作用原理、pH 计算和配制方法。对于弱碱及其盐组成的缓冲溶液可采用相同的方法。

缓冲溶液在物质分离和成分分析等方面应用广泛，如鉴定 Mg^{2+} 离子时，可用下面的反应：



白色磷酸铵镁沉淀溶于酸，故反应需在碱性溶液中进行，但碱性太强，可能生成白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，所以反应的 pH 值需控制在一定范围内，因此利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 组成的缓冲溶液，保持溶液的 pH 值条件下，进行上述反应。

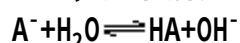
(3) 盐的水解

某些盐溶解于作为溶剂的水时，盐解离的离子与水发生反应，即水与离子发生质子转移，这种水对盐的作用称为水解。发生水解的盐有强酸与弱碱生成的盐（如 NH_4Cl ）、弱酸与强碱生成的盐（如 NaAc）、弱酸与弱碱生成的盐（如 NH_4Ac ）。

盐的水解程度取决于水解常数。水解的程度用水解度表示。

1) 弱酸与强碱生成的盐

设弱酸与强碱生成的盐为 NaA，其水解用下式表示：



A^- 在水溶液中发生质子转移反应，其平衡常数：

$$K^\phi(\text{A}^-) = \frac{c(\text{HA}) / c^\phi \cdot c(\text{OH}^-) / c^\phi}{c(\text{A}^-) / c^\phi}$$

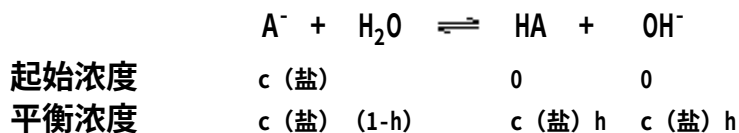
$K^\phi(\text{A}^-)$ 是质子碱 A^- 的解离常数，也是 A^- 的水解常数。 A^- 是 HA 的共轭碱，

$$K^{\Phi}(A^{-}) K^{\Phi}(HA) = K_w^{\Phi}$$

$$K^{\Phi}(A^{-}) = \frac{K_w^{\Phi}}{K^{\Phi}(HA)} = K_h^{\Phi}$$

一般水解常数用 K_h^{Φ} 表示

水解度是溶液中已水解的盐与盐的总量之比，如果用 h 表示水解度，盐的浓度用 $c(\text{盐})$ 表示，则：



$$K_h^{\Phi} = \frac{(c(\text{盐})h)^2}{c^{\Phi}(1-h)}$$

若 h 很小， $1-h \approx 1$ ，则

$$K_h^{\Phi} = (c(\text{盐})h)^2 / c^{\Phi}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h^{\Phi}}{c(\text{盐}) / c^{\Phi}}} = \sqrt{\frac{K_w^{\Phi}}{K^{\Phi}(HA)c(\text{盐}) / c^{\Phi}}}$$

从上式可知，水解度 h 与 $c(\text{盐})$ 和 $K^{\Phi}(HA)$ 有关，盐的浓度愈小，酸愈弱，水解程度愈大。

可如下述，求解溶液的 $c(H^{+})$ ：

$$c(OH^{-}) = c(\text{盐})h$$

$$\frac{c(H^{+})}{c^{\Phi}} = \frac{K_w^{\Phi}}{c(\text{盐})h / c^{\Phi}} = \sqrt{\frac{K_w^{\Phi} K^{\Phi}(HA)}{c(\text{盐}) / c^{\Phi}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w^{\Phi} + \frac{1}{2} pK^{\Phi}(HA) + \frac{1}{2} \lg c(\text{盐}) / c^{\Phi}$$

2) 弱碱强酸生成的盐这类盐的 K_h ， h 和 pH 的计算如下：

$$K_h^{\Phi} = \frac{K_w^{\Phi}}{K^{\Phi}(BOH)}, \quad h = \sqrt{\frac{K_w^{\Phi}}{K^{\Phi}(BOH)c / c^{\Phi}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w^{\Phi} - \frac{1}{2} pK^{\Phi}(BOH) - \frac{1}{2} \lg c(\text{盐}) / c^{\Phi}$$

3) 弱酸弱碱生成的盐

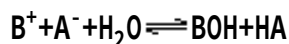
在这种情况下，水与盐解离的两种离子均发生质子转移：



产生的 H^{+} 离子和 OH^{-} 离子会部分重新结合形成水：



将上述 (1)，(2)，(3) 方程相加，可得总的水解方程：



$$K_h^{\Phi} = \frac{\{c(BOH) / c^{\Phi}\} \{c(HA) / c^{\Phi}\}}{\{c(B^{+}) / c^{\Phi}\} \{c(A^{-}) / c^{\Phi}\}} = \frac{K_w^{\Phi}}{K^{\Phi}(HA) K^{\Phi}(BOH)}$$

上式分母中是两个小数的乘积，所以由弱酸弱碱所形成的盐的 K_h^Φ 较大。这类盐溶液的酸碱性有 3 种情况：

① $K^\Phi(\text{HA}) > K^\Phi(\text{BOH})$ (酸比碱相对强)， $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，溶液呈酸性；

② $K^\Phi(\text{HA}) < K^\Phi(\text{BOH})$ (碱比酸相对强)，溶液呈碱性；

③ $K^\Phi(\text{HA}) \approx K^\Phi(\text{BOH})$ ，溶液呈中性。

这类盐溶液 $c(\text{H}^+)$ 的计算需考虑上述 (1)，(2)，(3) 3 个方程所示的平衡，它们的平衡

常数分别为：

$$K^\Phi(\text{BOH}) = \frac{\{c(\text{B}^+)/c^\Phi\} \{c(\text{OH}^-)/c^\Phi\}}{c(\text{BOH})/c^\Phi} \quad (3-3)$$

$$K^\Phi(\text{HA}) = \frac{\{c(\text{A}^-)/c^\Phi\} \{c(\text{H}^+)/c^\Phi\}}{c(\text{HA})/c^\Phi}$$

3 个方程式中有 6 个未知浓度，欲求出 $c(\text{H}^+)$ 值，还需 3 个方程。

首先根据电荷平衡，因为溶液是电中性的，所以溶液中阴离子和阳离子所带电荷是相等的：

$$c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-) \quad (3-6)$$

根据质量平衡得：

$$c(\text{盐}) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) \quad (3-7)$$

$$c(\text{盐}) = c(\text{B}^+) + c(\text{BOH}) \quad (3-8)$$

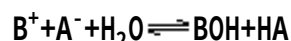
利用 (3-3) ~ (3-8) 6 个方程式可计算盐溶液的 $c(\text{H}^+)$ 。显然计算较复杂。通常进行近似计算：当 $c(\text{盐})$ 较大（溶液不是很稀）时，水解所生成的弱酸和弱碱的浓度在数值上比相应的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大。可假设 $c(\text{HA}) \approx c(\text{BOH})$ ，将下式

$$c(\text{HA}) = c(\text{BOH}) \quad (3-9)$$

代入 (3-7)、(3-8) 式得：

$$c(\text{A}^-) = c(\text{B}^+) \quad (3-10)$$

又



$$\frac{\{c(\text{BOH})/c^\Phi\} \{c(\text{HA})/c^\Phi\}}{\{c(\text{B}^+)/c^\Phi\} \{c(\text{A}^-)/c^\Phi\}} = \frac{K_w^\Phi}{K^\Phi(\text{HA})K^\Phi(\text{BOH})}$$

将 (3-9)，(3-10) 式代入上式得：

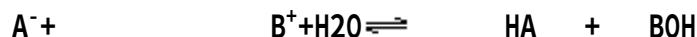
$$\frac{\{c(\text{HA})/c^\Phi\}^2}{\{c(\text{A}^-)c^\Phi\}^2} = \frac{K_w^\Phi}{K^\Phi(\text{HA})K^\Phi(\text{BOH})} \quad (3-11)$$

将 (3-4) 式代入 (3-11) 式得：

$$\frac{\{c(\text{H}^+)/c^\Phi\}^2 \{c(\text{A}^-)/c^\Phi\}^2}{\{K^\Phi(\text{HA})\}^2 \{c(\text{A}^-)/c^\Phi\}^2} = \frac{K_w^\Phi}{K^\Phi(\text{HA})K^\Phi(\text{BOH})}$$

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c^\Phi} = \sqrt{\frac{K_w^\Phi K^\Phi(\text{HA})}{K^\Phi(\text{BOH})}}$$

水解度 h 的计算：



$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{起始浓度 } c(\text{盐}) & c(\text{盐}) & & 0 & & 0 & \\
 \text{平衡浓度 } c(\text{盐}) - c(\text{盐})h & c(\text{盐}) - c(\text{盐})h & c(\text{盐})h & c(\text{盐})h & & c(\text{盐})h & \\
 \frac{\{c(\text{盐})h / c^\Phi\} \{c(\text{盐})h / c^\Phi\}}{\left\{ \frac{c(\text{盐}) - c(\text{盐})h}{c^\Phi} \right\} \left\{ \frac{c(\text{盐}) - c(\text{盐})h}{c^\Phi} \right\}} & = & \frac{K_w^\Phi}{K^\Phi(\text{HA})K^\Phi(\text{BOH})} & & & & \\
 \frac{h}{1-h} & = & \sqrt{\frac{K_w^\Phi}{K^\Phi(\text{HA})K^\Phi(\text{BOH})}} & & & &
 \end{array}$$

从上式可看到弱酸弱碱盐的水解度 h 与盐的浓度无关。

通过上面的讨论可了解到浓度对盐的水解的影响。除了浓度以外，温度也是影响因素之一，水解反应是中和反应的逆反应，中和反应是放热反应，所以水解反应便是吸热反应，因此升高温度有利于水解反应的进行。

2. 实验目的

- (1) 了解弱酸、弱碱解离平衡的存在及同离子效应。
- (2) 掌握缓冲溶液的作用原理及其配制方法。
- (3) 试验盐的水解反应及影响水解的因素。
- (4) 学习使用酸度计。

3. 实验内容

(1) 弱酸弱碱解离平衡存在的确证

实验室备有常用指示剂和 pH 试纸，如何通过简单试验说明 HCl、HAc、NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中解离的差异。

(2) 同离子效应

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、固体 NaAc 和固体 NH_4Cl ，酚酞指示剂和甲基橙指示剂，设计两个能说明同离子效应的实验。

(3) 缓冲溶液的性质

1) 用移液管吸取 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 各 25mL 放入 50mL 烧杯中，混匀后，用酸度计测定溶液的 pH 值（并与计算值比较）。然后分成两份放于两个 50mL 的烧杯中。在 A 烧杯中加入 1mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液，在 B 烧杯中加入 1mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，用酸度计测定它们的 pH 值。然后在 A 烧杯或 B 烧杯中加入 10mL 去离子水，再测其 pH 值，将有关数据填入下表：

表 3-4

缓冲溶液	pH (测定值)
$0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 等体积混合	
A 烧杯中加入 1mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液	
B 烧杯中加入 1mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液	
A (或) B 烧杯中加入 10mL 去离子水	

2) 用移液管吸取 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 各 25mL 放于 50mL

烧杯中，混匀后，等分成两份放入 50mL 烧杯中，一个烧杯中加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液 1.5mL，另一个烧杯中加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液 1.5mL，测定两个烧杯中溶液的 pH 值，填入下表：

缓冲溶液	pH (测定值)
$0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 等体积混合	
加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液 1.5mL	
加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液 1.5mL	

通过上述实验总结缓冲溶液的性质。

3) 缓冲溶液的应用

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 配制 pH 为 9 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液约 10mL。用配制的缓冲溶液，将 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 离子混合溶液中的两种离子分离（混合溶液由实验室提供），并设法证明两种离子已分离。

(4) 盐类水解

1) 用 pH 试纸测定下列溶液的 pH 值：

$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ ， NH_4Cl 、 NaCl 、 NaHSO_4 、 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 溶液的 pH 值，并说明它们 pH 值不同的原因。

2) Zn 粒放在 ZnCl_2 溶液中加热有何现象？解释原因。

3) 把几滴 FeCl_3 溶液分别放在含有冷水和热水的试管中，观察溶液颜色，说明原因。

4) 取 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 溶液 4mL 放入试管中，加 2 滴酚酞溶液，分成两份，一份留作比较，一份加热到沸腾，观察两试管中溶液颜色的差别，解释原因。

5) 将少量 BiCl_3 固体放于试管中，加入少量水，有什么现象？测定溶液的 pH 值。然后往试管中滴加 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液，发生什么变化？解释上面的现象。

4. 思考题

(1) 制备缓冲溶液时，将 100mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液与 3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液混合。该溶液的 pH 值为多少？

(2) 将 Na_2CO_3 溶液与 AlCl_3 溶液作用，产物是什么？写出反应方程式。

(3) 将 BiCl_3 ， FeCl_3 或 SnCl_2 固体溶于水中发现溶液混浊时，能否用加热的方法使它们溶解？为什么？

(4) 在分离混合金属离子时，为何要在缓冲溶液中进行？能否用 pH 为 9 的 NaOH 溶液代替 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液以分离 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} ？

(5) 如何正确使用酸度计？

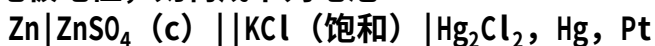
(6) 如何操作移液管？

实验 15 氧化还原与电极电位的测定（部分微型实验）

1. 概述

(1) 电极电位的测定

某电极的电极电位是与标准氢电极构成原电池时所测出的电动势。由于作参比电极的标准氢电极使用不方便，因此经常改用电位较稳定的甘汞电极 $\text{Pt, Hg (l), Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{KCl (aq)}$ 作为参比电极。当甘汞电极中的 KCl 饱和溶液温度在 25°C 时，其电极电位 $j^\Phi (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.2438\text{V}$ 。若欲测锌电极的电极电位，则构成下列电池：



由该电池的电动势 E 可以确定锌电极的电极电位 $j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{2+}$ 。因为

$$E = j_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\Phi - j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{2+}$$

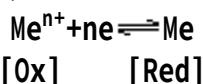
则

$$j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{2+} = j_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\Phi - E = 0.2438 - E$$

若锌电极为标准锌电极，且在标准态下进行测定，则测定的电位为其标准电极电位 $j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\Phi$ 。

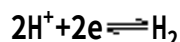
在电极电位测定中，概括起来共有 4 类电极：

1) 金属电极（如锌电极），它们的电极反应为：



氧化型 [Ox] 和还原型 [Red] 称为电对，电极电位是指某一电对而言。

2) 气体电极（如氢气电极），它的电极反应为：



这类电极在测定时需要一种惰性电极（如铂电极、石墨电极等）组成闭合电路。

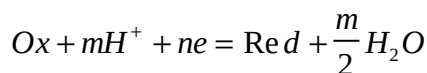
3) 简单的氧化还原体系 $\text{Ox} + n\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}$

如 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

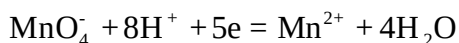
这类电极的氧化型和还原型都存在于溶液中，需要用惰性电极连于电路。在

测定标准电极电位时，应保持 $\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = 1$

4) 与酸、碱结合的氧化还原体系



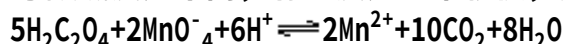
如



这类电极在测定标准电极电位时需保持各离子浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，也同样需借助于惰性电极。

(2) 氧化还原反应速率

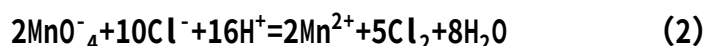
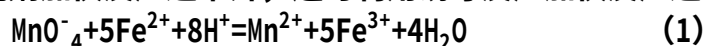
氧化还原反应与酸碱反应不同，有些反应速率较慢，如：



从氧化剂和还原剂的标准电极电位可知，若把上述反应组成原电池，电动势较大，说明反应能够进行，但反应速率较慢。发现反应时加入少量 Mn^{2+} 离子反应速率加快， Mn^{2+} 离子对此反应有催化作用。也有不外加 Mn^{2+} 离子，利用反应产生的 Mn^{2+} 离子催化反应。随着反应自身产生 Mn^{2+} 离子，反应变快，如

果加入 F^- 离子，它与 Mn^{2+} 离子形成难解离的配离子，发现反应仍进行较慢。

除了利用催化剂加快反应速率外，还可利用诱导反应加快反应速率，如：



在常温，稀溶液中反应 (2) 速率很慢，实际上看不出什么变化，但有反应 (1) 存在时，诱导反应 (2) 使它的反应速率加快。

2. 实验目的

- (1) 了解电极电位的测定方法和浓度、酸度对其影响；
- (2) 实验影响氧化还原反应的因素。

3. 实验内容

(1) Zn^{2+}/Zn 电极电位的测定

1) Zn^{2+}/Zn 电极的组成

将锌极板插入盛有准确配制的 $0.01mol \cdot L^{-1} ZnSO_4$ 溶液的半电池管中，如图 3-3 所示。注意使 $ZnSO_4$ 溶液的液面超过弯管顶部，弯管内不得有气泡（为什么？），橡皮管塞和支管处都不得漏气（为什么？）。

2) 原电池的组成

按图 3-3 所示，将 Zn^{2+}/Zn 电极和甘汞电极插入饱和 KCl 溶液中，然后将甘汞电极和 Zn^{2+}/Zn 电极分别与酸度计上标“+”号的接线柱和标“-”号的接触器相连：



3) 测量电动势

4) 计算

由测得的电动势先求出锌电极在 $0.01mol \cdot L^{-1} ZnSO_4$ 溶液中的电极电位，然后再根据 Nernst 方程计算出标准电极电位 $j_{Zn^{2+}/Zn}^\phi$ 。

(2) 浓度对电极电位的影响

1) 如图 3-4 所示，在两个小烧杯中，分别倒入 $25mL 0.1mol \cdot L^{-1} CuSO_4$ 和 $25mL 0.1mol \cdot L^{-1} ZnSO_4$ 溶液。将铜极和锌极分别插入 $CuSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 溶液中，放入盐桥组成原电池。用导线将铜极和锌极分别与电位计的“+”和“-”极相连，测原电池电动势。

2) 取出盐桥，在 $CuSO_4$ 溶液中缓慢倒入 $6mol \cdot L^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ ，不断搅拌，直到生成的沉淀又溶解为止。然后放入盐桥，测此时的电动势（倒入氨水前，暂时取走盐桥是为了避免开始生成的 $Cu_2(OH)_2SO_4$ 沉淀堵塞盐桥）；

3) 再取出盐桥，同样在 $ZnSO_4$ 溶液中缓慢倒入与上述 2) 中同体积的 $6mol \cdot L^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ ，不断搅拌至生成的沉淀又溶解为止。然后放入盐桥，测电动势。

比较这 3 次电动势的测定结果，说明浓度对电极电位的影响。

(3) 酸度对电极电位的影响

将上面两个烧杯洗净，分别放入 25mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeSO}_4$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。在 FeSO_4 溶液中插入铁片， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中插入炭棒组成两个电极。将铁片和炭棒分别与电位计的负极和正极相连，用盐桥接通线路，测两极的电位差。在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，观察电压的变化。再在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，观察电压变化。

*微型实验

在井穴板两个井穴中分别加入 2mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeSO}_4$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。在 FeSO_4 溶液中插入铁钉， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中插入炭棒组成两个电极。将电极与电位计相连，用浸有饱和 KCl 溶液的滤纸条作盐桥接通线路，测量两极的电位差。在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，观察电压的变化。再在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，观察电压变化。

(4) 影响氧化还原反应的因素

1) 往试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液和两滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液，混合后，再加入 5 滴 CCl_4 。充分振荡，观察 CCl_4 层的颜色有无变化？再往试管中加入几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，有何现象发生？写出反应式。

如用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KBr}$ 溶液代替 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液进行相同的实验，能否发生反应？

2) 用溴水与 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_2$ 溶液作用，有何现象？用碘水代替溴水，有何现象？

3) 往离心试管中加入 0.5mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和几滴碘水，观察碘水的颜色是否褪去？然后往离心试管中滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，注意碘的棕黄色是否褪去。离心沉降，向上层清液中加入几滴 10% 的 NH_4SCN 溶液，是否有颜色变化，写出反应式。

4) ①取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液，加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液，再加入 CCl_4 振荡。观察 CCl_4 液层的颜色；

②取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液，加入 5 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 溶液，再加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液和 CCl_4 振荡，观察 CCl_4 液层的颜色，并与实验①进行比较，说明为什么？

5) 试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液和 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，混匀后，有什么变化？再加入几滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，观察有什么变化？解释原因。

6) 取两支试管，分别放入 10 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和数滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，然后在一只试管中滴加 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$ 溶液，另一个试管中滴加 3 滴去离子水，再向两个试管中分别加入 2 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液，混匀溶液，观察两个试管中红色褪去的快慢。

4. 思考题

- (1) 举例说明电极电位的应用。
- (2) 根据实验结果，比较 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ， $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 3 个电对的电极电位，并指出最强的氧化剂和最强的还原剂？
- (3) 提高高锰酸钾溶液的酸度，其氧化能力增加还是降低？

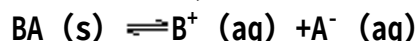
实验 16 沉淀的生成与溶解平衡

1. 概述

利用生成沉淀的反应进行离子鉴定或定量分析，或者从溶液中把某种成分以沉淀的形式加以分离等，在化学实验中经常遇到。下面就生成沉淀的条件及沉淀与溶液中离子的关系等问题作一简介。

(1) 溶度积与沉淀的生成

难溶盐 BA 与其饱和溶液共存时，存在下列平衡：



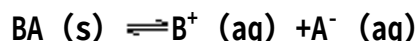
其标准平衡常数表达式为：

$$K_{\text{sp}}^\Phi (\text{BA}) = \{c(\text{B}^+) / c^\Phi\} \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\}$$

K_{sp}^Φ 称为标准溶度积常数，简称溶度积。若向难溶盐 BA 中加水，当 B^+ ， A^- 离子的浓度之积小于溶度积 K_{sp}^Φ 时，沉淀溶解；等于溶度积时达到饱和。若将含 B^+ 离子与 A^- 离子的溶液混合，其离子浓度的乘积大于溶度积时，超过的部分就变成难溶性盐 BA 沉淀出来。综上所述归纳如下：

- 1) $\{c(\text{B}^+) / c^\Phi\} \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\} < \{K_{\text{sp}}^\Phi (\text{BA})\}$ 不饱和溶液，无沉淀；
- 2) $\{c(\text{B}^+) / c^\Phi\} \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\} = \{K_{\text{sp}}^\Phi (\text{BA})\}$ 饱和溶液；
- 3) $\{c(\text{B}^+) / c^\Phi\} \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\} > \{K_{\text{sp}}^\Phi (\text{BA})\}$ 沉淀从溶液中析出。以上 3 点就是溶度积规则，用来判断沉淀的生成与溶解能否发生。

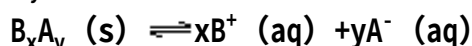
若在难溶盐 BA 的饱和溶液中，加入同种离子（例如 B^+ 或 A^- ），则 $\{c(\text{B}^+) / c^\Phi\} \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\} > \{K_{\text{sp}}^\Phi (\text{BA})\}$ ，剩余离子形成 BA 沉淀下来。难溶盐的溶解度由于共同离子的存在而减少，称为同离子效应，即由于同离子效应使溶解平衡向左（生成固体方向）移动：



若在难溶盐 BA 的饱和溶液中，加入易溶盐如 KNO_3 ，BA 的溶解度增大，这种效应叫做盐效应。

假如加入的盐能产生同离子效应，又能产生盐效应的话，同离子效应大于盐效应，关于这个结论，可从图 3-5 看出。

难溶盐以通式 B_xA_y 表示，则



$$K_{\text{sp}}^\Phi (\text{B}_x\text{A}_y) = \{c(\text{B}^+) / c^\Phi\}^x \{c(\text{A}^-) / c^\Phi\}^y$$

(2) 分部沉淀

有时往溶液中加入一种沉淀剂能与溶液中几种离子都生成沉淀，而且形成的沉淀的溶解度相差较大。在这种情况下向溶液中缓缓加入沉淀剂，溶解度最小的先沉淀，当它沉淀完全 ($c < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，另一种沉淀开始生成，

这种先后沉淀的过程，叫做分步沉淀。在实验中常利用分步沉淀进行分析和分离。例如， Cu^{2+} 离子与 Zn^{2+} 离子的分离，若溶液中 $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，通入 H_2S ，控制 S^{2-} 离子浓度，使 Cu^{2+} 离子实际上沉淀完全，而 Zn^{2+} 离子不发生沉淀，达到分离的目的。可根据 CuS 和 ZnS 的溶度积计算出理论上应控制的 S^{2-} 离子浓度范围。

CuS 的 K_{sp}^Φ 为 6.3×10^{-36} ，使 Cu^{2+} 离子实际上沉淀完全所需最小的 S^{2-} 离子浓度为：

$$c(\text{S}^{2-}) / c^\Phi = 6.3 \times 10^{-36} / 10^{-5}$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 6.3 \times 10^{-31} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ZnS 的 K_{sp}^Φ 为 1.6×10^{-24} ，使 Zn^{2+} 离子不发生沉淀所允许的最大 S^{2-} 离子浓度为：

$$e(\text{S}^{2-}) / c^\Phi = 1.6 \times 10^{-24} / 0.1$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 1.6 \times 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

从上面计算可知，为使 Cu^{2+} 离子和 Zn^{2+} 离子分离，应控制 S^{2-} 离子范围为：

$$6.3 \times 10^{-31} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{S}^{2-}) \leq 1.6 \times 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

（如何控制硫离子浓度在此范围内？）。

(3) 共沉淀

Zn^{2+} 离子存在酸度较大的溶液中，当通入 H_2S 气时不产生沉淀。若 Zn^{2+} 与 Cu^{2+} 离子共存，有极少量的 ZnS 与 CuS 一起沉淀。这种在达不到溶度积，不能单独沉淀的条件下，而与其他沉淀共存时能一同沉淀的现象称为共沉淀。不仅难溶性盐能产生共沉淀，易溶性盐也能产生。产生共沉淀现象可从下面原因分析：

- 1) 被吸附在沉淀颗粒的表面；
- 2) 被包藏在沉淀内部；
- 3) 主要沉淀物沉淀完成后，由于沉淀剂过量而慢慢发生第二种共沉淀产生的后沉淀等。

溶液中异号电荷的离子能被晶体表面的正、负离子所吸附。与主沉淀有相同离子的盐在溶液中共存时首先被吸附，其中溶解度小的盐最容易被吸附。这个关系称为 Paneth-Fajans-Hahn 规则。例如：若 BaCl_2 ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 BaSO_4 沉淀在溶液中共存时，溶解度小的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 BaSO_4 沉淀产生共沉淀。当草酸根离子以草酸钙形式沉淀时，若有镁离子存在，便有后沉淀草酸镁生成。表 3-4 汇集了某些沉淀与容易生成共沉淀的物质。

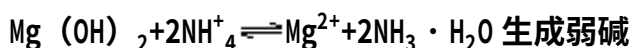
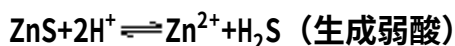
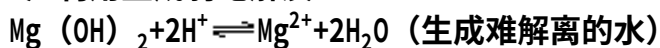
表 3-4 沉淀与共沉淀物质

沉淀	共沉淀物质
HgS	CuS , CdS
CuS	CdS , ZnS , FeS
CdS	ZnS
ZnS	MnS , CoS , NiS , FeS
Fe (OH) ₃	Cu (OH) ₂
Cr (OH) ₃	Zn (OH) ₂ , MR (OH) ₂
SiO ₂ · nH ₂ O	Al (OH) ₃ · Fe (OH) ₃
BaSO ₄	CaSO ₄ , K ₂ SO ₄ , Ca (NO ₃) ₂ , BS (NO ₃) ₂
Al (OH) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃

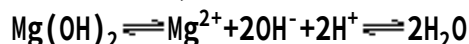
(4) 沉淀的溶解

使沉淀溶解的方法概括起来有下面 3 种：

1) 利用生成弱电解质



$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (生成难解离的配离子) 上面 4 个反应都是由于生成弱电解质 (水、弱酸、弱碱、配离子)，而使难溶电解质饱和溶液中阴离子或阳离子浓度降低，使离子积小于它的 K_{sp}^Φ ，沉淀-溶解平衡将向沉淀溶解方向移动，如：



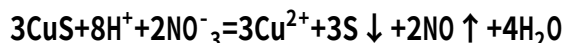
$c(\text{OH}^-) / c^\Phi$ 由于 H_2O 的生成而下降，结果：

$$\{c(\text{Mg}^{2+}) / c^\Phi\} \{c(\text{OH}^-) / c^\Phi\}^2 < K_{sp}^\Phi (\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不断溶解。

2) 利用氧化还原反应

例如： CuS 溶于 HNO_3 中



在上面氧化还原反应中 S^{2-} 离子被氧化为单质 S 析出，降低了溶液中 S^{2-} 离子的浓度，而使沉淀溶解。

3) 利用沉淀转化

难溶强酸的盐如 BaSO_4 ，不能采取加酸的办法使它溶解 (为什么?)。但可把它转化为难溶弱酸盐使其溶解。可将 BaSO_4 用 Na_2CO_3 处理，把它转化为 BaCO_3 。根据溶度积规则， BaCO_3 沉淀条件为：

$$\{c(\text{Ba}^{2+}) / c^\Phi\} \{c(\text{CO}_3^{2-}) / c^\Phi\} > K_{sp}^\Phi (\text{BaCO}_3)$$

在 BaSO_4 饱和溶液中 Ba^{2+} 离子浓度为

$$c(\text{Ba}^{2+}) / c^\Phi = \frac{K_{sp}^\Phi (\text{BaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-}) / c^\Phi}$$

此式与上不等式比较，可知 BaSO_4 转化为 BaCO_3 的条件是：

$$\frac{K_{sp}^{\Phi}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\Phi}} > \frac{K_{sp}^{\Phi}(\text{BaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\Phi}}$$

即

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\Phi}}{c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\Phi}} > \frac{K_{sp}^{\Phi}(\text{BaCO}_3)}{K_{sp}^{\Phi}(\text{BaSO}_4)}$$

将溶度积数值代入得：

$$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\Phi}}{c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\Phi}} > \frac{5.1 \times 10^{-9}}{1.1 \times 10^{-10}} = 46.4$$

为了把 BaSO_4 转化为 BaCO_3 ，必须使溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度超过 SO_4^{2-} 离子浓度46.4倍以上。因 BaSO_4 饱和溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度很小，此条件易达到，但随着反应的进行 CO_3^{2-} 离子浓度降低，而 SO_4^{2-} 离子浓度增加，当 $c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{SO}_4^{2-}) = 46.4$ 时达到平衡，转化停止。如果把沉淀与溶液分离，再加入 Na_2CO_3 溶液，转化又继续进行。重复操作几次， BaSO_4 完全转化为 BaCO_3 。 BaCO_3 可溶于盐酸中。

2. 实验目的

- (1) 试验沉淀的生成、溶解和相互转化。
- (2) 利用溶解度的差异进行分离。
- (3) 学习离心分离等试管操作。

3. 实验内容

(1) 沉淀的生成

1) 往5滴 $0.002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入5滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，观察有无沉淀产生？

往5滴 $0.002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入5滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液，有无沉淀产生？

2) 在试管中加5滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液和2滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液，混匀后，边振荡试管，边滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，观察沉淀颜色，说明原因。

3) 往离心试管中加入5滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液，逐滴滴入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，待反应完全后，将沉淀离心分离，用热去离子水洗涤沉淀两次，在沉淀上加数滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液，观察沉淀颜色的变化，解释实验现象（所得沉淀留用）。

(2) 沉淀溶解

1) 取 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液5滴放入离心试管中，在水浴中加热后滴入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液，观察沉淀生成，离心分离后，在沉淀上加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，观察现象。

2) 在 (1) 3) 所得沉淀上加入几滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, 观察现象, 写出方程式。

3) 取两支离心试管, 分别加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液, 再各加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液分别生成 BaCO_3 , BaCrO_4 沉淀。离心分离, 将沉淀分成两部分, 并用去离子水洗涤沉淀, 然后试验这两种沉淀在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中是否溶解, 写出反应方程式。

(3) 利用沉淀进行离子分离

溶液中含有 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 离子, 如何利用它们硫化物的溶解度的不同进行分离, 并进一步证实两种离子确实分开。

4. 思考题

(1) BaSO_4 转化为 BaCO_3 与 BaCO_3 转化为 BaSO_4 , 哪一种转化容易进行? AgI 能否转化为 AgCl ? 总结难溶化合物转化条件。

(2) 使用离心机应注意些什么?

(3) CaSO_4 的溶解度等于 2g/L 。将硫酸钙的饱和溶液与等体积草酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (0.0248g/L) 混合, 是否生成 CaC_2O_4 沉淀?

实验 17 配位化合物

1. 概述

(1) 配位化合物基本知识

配位化合物是由一定数目的离子或分子和原子或离子 (中心原子) 以配位键相结合, 按一定的组成和空间构型所形成的化合物, 如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。与中心原子直接相连的原子叫配位原子。配体的个数称为配位数。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中氮原子为配位原子, 配位数是 4。

含有一个配位原子的配体叫单齿配体。配体可能配位的原子数目用单齿、二齿、三齿等表示。一个多齿配体通过两个或两个以上的配位原子与一个中心原子形成的配合物称为螯合物, 如:

在碱性溶液中形成的丁二肟镍是一螯合物, 每一个丁二肟配体提供两个配位原子 (氮原子)。

F, Cl, Br, I, O, S, N, C 等非金属元素原子都可作为配位原子。下面为由这些配位原子形成的常见配体:

配位原子	配体举例
卤素	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
氧	H_2O , ONO^- (亚硝酸根), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
氮	NH_3 , NCS^- (异硫氰根), $-\text{NO}_2$ (硝基)
碳	CO , CN^-
硫	SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

在元素周期表中几乎所有的金属元素都可以作为配合物的中心原子，但生成配合物的能力不同。一般在周期表中，两端的元素表现得较弱，尤其是碱金属、碱土金属，一般只能形成少数稳定螯合物，位于中部的元素能力最强，特别是第Ⅷ族元素以及与其相邻的 Cu, Mn, Cr 等副族元素。

(2) 简单配合物的命名方法

对配位个体命名时，配体名称列在中心原子之前，不同配体名称之前以中圆点 (·) 分开，在最后一个配体名称之后缀以“合”字。若配合物为配阳离子 (如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) 化合物，则命名时阴离子在前，阳离子在后，这与无机盐的命名一样；若为配阴离子，化合物 (如 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$)，则在配阴离子与外界阳离子之前用“酸”字连接。若外界为氢离子，则在配阴离子之后缀以“酸”字。

例如：

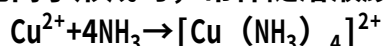
1) $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ ，三氯·氨合铂酸 (1-) 钾或三氯·氨合铂 (Ⅱ) 酸钾。

2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ，三氯化五氨·水合钴 (3+) 或三氯化五氨·水合钴 (Ⅲ)。

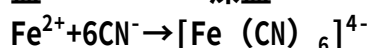
配体个数用倍数词头二、三、四等数字表示。用罗马数字表示中心原子的氧化数。用阿拉伯数字表示配离子的电荷数。配体中要先列出阴离子的名称，后列中性分子的名称。同类配体的名称，按配位原子元素符号的英文字母顺序排列，如在例 2) 中，两个配体都为中性分子，配位原子为 N 和 O，所以 NH_3 排在前面。

(3) 配位反应的某些特征

当配离子形成时，常伴随溶液颜色改变，例如：



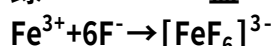
蓝 深蓝



淡绿 黄

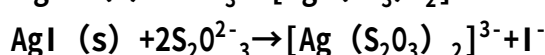
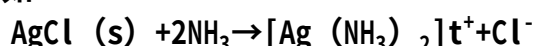


绿 蓝

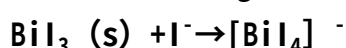
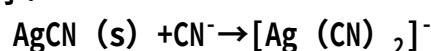


黄 无

另一个重要现象为配位反应发生时，产生沉淀或沉淀溶解，如，丁二肟与镍离子反应，生成螯合物为难溶红色沉淀。另一方面许多沉淀由于配离子的形成而溶解，例如：



沉淀溶于过量试剂：

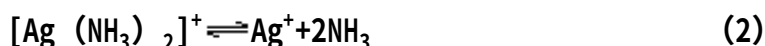
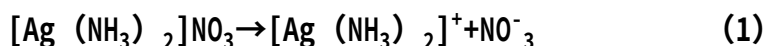


利用上述现象可以进行物质的分析、分离。

(4) 配合物的稳定性

在 AgNO_3 溶液中加入过量氨水，生成配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 的溶液，将此溶液与 KCl 作用，虽不生成 AgCl 沉淀，但与 KBr ， KI 作用，则生成淡黄色的 AgBr 和黄色 AgI 沉淀。

以上实验事实说明，在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 溶液中，除了配离子以外，也有阳离子 Ag^+ 存在，但是 Ag^+ 离子的浓度很小，以致只能达到生成某些难溶盐的溶度积值，如 AgBr ， AgI ，但不能达到 AgCl 等溶度积较大的难溶盐的溶度积。实际上 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 的解离分下列两种情况进行：



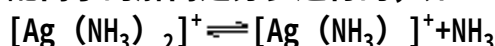
(1) 式解离表现为强电解质的解离方式——完全解离。从 (2) 式可看到配离子的解离表现为弱电解质的性质，部分解离为离子，也有固定的平衡常数，即：

$$K_{\text{不}}^{\Phi} = \frac{\{c(\text{Ag}^+)/c^{\Phi}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/c^{\Phi}\}^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^{\Phi}}$$

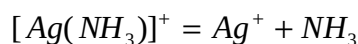
$K_{\text{不}}$ 称为配离子解离常数或称为不稳定常数。 $K_{\text{不}}$ 愈大表示配离子愈不稳定。

当溶液处于标准状态时，称为标准离解常数，记为 $K_{\text{不}}^{\Phi}$ 。

配离子的解离是分步进行的，如：



$$K_1^{\Phi} = \frac{\{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)/c^{\Phi}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/c^{\Phi}\}}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^{\Phi}}$$

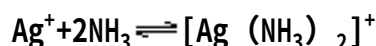


$$K_2^{\Phi} = \frac{\{c(\text{Ag}^+)/c^{\Phi}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/c^{\Phi}\}}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)/c^{\Phi}}$$

K_1 ， K_2 称为逐级不稳定常数

$$K_{\text{不}}^{\Phi} = K_1^{\Phi} K_2^{\Phi}$$

除了用 $K_{\text{不}}^{\Phi}$ 表示配离子的不稳定性外，还可利用配离子的生成反应的平衡常数来表示。如：



$$K_{\text{稳}}^{\Phi} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^{\Phi}}{\{c(\text{Ag}^+)/c^{\Phi}\} \{c(\text{NH}_3)/c^{\Phi}\}^2}$$

$K_{\text{稳}}$ 称为配离子稳定常数， $K_{\text{稳}}$ 值愈大，配离子的稳定性愈高。 $K_{\text{稳}}$ 也常用 β 表示。同样，相应地有逐级稳定常数 β_1 ， β_2 。

$$\beta = \beta_1 \beta_2$$

许多螯合物比较稳定，例如：乙二胺四乙酸（EDTA，ethylene diamine tetraacetate）用 H_4Y 表示。由于它在水中的溶解度较小，通常使用的是其二钠盐， $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ ，也简称 EDTA，它的结构式为：

■

它有 6 个配位原子（2 个氮原子，4 个氧原子），所以能与金属形成配合比为 1：1 的螯合物。它与许多金属离子能形成稳定的螯合物，如与 Fe^{3+} 形成的螯

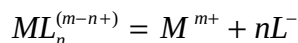
合物见图 3-6。

各种螯合物在无机制备、物质分析、分离中应用广泛。



(5) 配位平衡移动

若金属离子 M^{m+} 和配体 L^- 形成配离子 $ML_n^{(m-n)+}$ ，在水溶液中产生如下解离平衡：



根据平衡移动原理，改变 M^{m+} 或 L^- 的浓度，会使上述平衡发生移动。假若加入一种试剂能与 M^{m+} （或 L^- ）生成难溶物质、生成更稳定的配离子或使其氧化态改变等，都能使平衡向右移动，如：



2. 实验目的

- (1) 了解配离子的性质，它与简单离子的不同点。
- (2) 比较配离子的稳定性。
- (3) 了解使配位平衡移动的方法。

3. 实验内容

(1) 配离子的形成

1) 取两支试管分别放入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，一支试管中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，观察现象。另一支试管中加入过量 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，观察溶液的颜色，然后再加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，有何现象？解释原因。

2) 将 5 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液放入试管中，滴入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，发生什么反应？然后在所得溶液中加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ ，有什么变化？另取一支试管将 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 和 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 混合有何现象？解释原因。

3) 取两支试管，分别放入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，在一支试管中加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ ，然后再在两个试管中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液和 CCl_4 ，观察现象。

4) 取一支试管放入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液观察颜色变化，在此溶液中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，有无 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？

(2) 配离子稳定性的比较

取 10 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，逐滴加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液，观察现象，加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液，观察溶液颜色的变化，再往溶液中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 溶液，有何现象？再加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，溶液颜色又有何变化？从溶液颜色变化，比较生成的各配离子的稳定性。

(3) 配位平衡的移动

1) 在离心试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液和 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液，离心分离，弃去清液，用少量去离子水洗涤，每次洗涤需加热，离心分离，弃去洗涤液，在沉淀上加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使沉淀溶解。往所得溶液中加入一滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液，观察现象，再加入一滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KBr}$ 溶液有何现象？若有 AgBr 沉淀生成，使 AgBr 沉淀完全，离心分离，洗涤沉淀两次，然后加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，使沉淀溶解。往所得溶液中加入一滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KBr}$ 溶液，是否有 AgBr 沉淀产生？再加入一滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液，有何现象？

通过上述实验比较 AgCl ， AgBr ， AgI 的 K_{sp} 大小和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ， $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的稳定性。

2) 取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，加入 8 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，溶液颜色有何变化？加入一滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液，溶液颜色有无变化？若向溶液中逐滴加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液，颜色有何变化？解释观察到的现象。

3) 取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液，滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液，有何现象发生？

4. 思考题

(1) 有哪些方法可证明 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子溶液中含有 Ag^+ 离子

(2) 下述两支试管中发生的反应有何不同？

1) 试管： Fe^{3+} 离子溶液 + I^- 离子溶液

2) 试管： Fe^{3+} 离子溶液 + 饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 + I^- 离子溶液

第4章 某些元素性质

前言

研究元素性质是无机化学的重要内容，进行元素性质实验，在无机化学教学实验中占有较大比重，为了完成此部分实验内容，学生进行实验前后，应认真阅读本章末所附参考文献中的1—2本教科书中的相关内容。

实验18 s区元素

1. 实验目的

- (1) 试验钾、钠、镁、钙、钡单质、氧化物和氢氧化物性质。
- (2) 了解钾、钠、镁、钙、钡的盐的溶解性。
- (3) 掌握 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 离子的鉴定反应。

2. 实验内容

(1) 金属钠与氧气、水的作用

金属钠存放在煤油里，用镊子取一小块，放于滤纸上，迅速用滤纸吸干表面的煤油，用小刀切取两块约米粒大小的金属。观察新鲜表面的颜色及变化，并完成下面的实验：

1) 将一块金属钠放入盛有水的250ml烧杯中，观察反应情况，检验水溶液的酸碱性。

2) 将另一块钠置于坩埚中，微热至燃烧开始，立即停止加热，观察产物的颜色和状态。冷却后，将产物放入试管，加少量水，检验管口有无氧气放出，并检验溶液的酸碱性和氧化还原性。

(2) 金属镁与氧气、水的作用

1) 取一段镁条，用砂纸除去表面氧化层，点燃，观察燃烧情况、产物的颜色和状态。

2) 另取一小段擦净的镁条，放在试管中与冷水作用，观察反应情况，检验溶液反应后的酸碱性。加热后反应情况如何？

(3) 氢氧化物的性质

1) 碱土金属氢氧化物溶解度。

①取5滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 与等体积的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 混合，放置，观察形成沉淀的情况。

②用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 进行实验。

由实验结果总结碱土金属氢氧化物溶解度变化情况。

2) 氢氧化镁的性质

在试管中加入10滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ ，再加入1ml $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，将得到的产物分装在3支试管中，分别与 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$, $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 及饱和 NH_4Cl 溶液作用，观察现象。

(4) 盐的溶解性

1) 钠、钾难溶盐

① 钠难溶盐生成 (Na^+ 离子的鉴定反应)

取 1 滴钠盐溶液, 加 8 滴醋酸铀酰锌溶液, 用玻棒摩擦管壁, 观察现象。此反应可用作钠的鉴定反应。(醋酸铀酰锌与 Na^+ 的反应产物, 参见附录 12)。

② 钾难溶盐生成 (K^+ 离子的鉴定反应)

钴亚硝酸钠 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 与钾盐生成黄色 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀。该反应可在点滴板上进行。加一滴钾盐溶液在点滴板上, 然后加 1—2 滴钴亚硝酸钠试剂, 观察现象。此反应可用作钾的鉴定反应。黄色 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沉淀的出现, 表示 K^+ 离子存在。

2) 碱土金属硫酸盐的溶解性 (Ba^{2+} 离子鉴定反应)

于 3 支试管中分别加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$, 然后各加 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, 观察沉淀的颜色, 试验沉淀是否溶于 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$? 解释原因。 Ba^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子的反应生成不溶于强酸的白色 BaSO_4 沉淀, 可作为 Ba^{2+} 的鉴定反应。

3) 碱土金属碳酸盐的溶解性

① 于 3 支试管中各加 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$, 然后各加 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, 观察生成沉淀的颜色, 分别试验沉淀对 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 的作用。

② 取 3 支试管各加 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$, 然后各加 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, 再各加 2 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 观察现象。

4) 碱土金属草酸盐的溶解性 (Ca^{2+} 离子的鉴定反应)

于 3 支试管中分别加 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$, CaCl_2 和 BaCl_2 , 再各加 3 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 观察现象。白色 CaC_2O_4 沉淀的生成, 可表示 Ca^{2+} 存在, 此反应可作为 Ca^{2+} 离子的鉴定反应。试验沉淀对 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 HCl 的作用。

5) 铬酸盐的溶解性

分别取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$, CaCl_2 和 BaCl_2 , 各加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$, 观察现象。分别试验沉淀对 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 HCl 的作用。

6) $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 的生成 (Mg^{2+} 的鉴定反应)

在盛有 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 的试管中, 加 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 3 滴 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$, 再滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 观察 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 白色沉淀生成。此反应可作为 Mg^{2+} 离子的鉴定反应。

(5) 焰色反应

首先清洗镍丝。将镍丝浸入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中, 取出后放在氧化焰中灼烧, 再浸入 HCl 中, 再灼烧。若镍丝在氧化焰中燃烧不呈任何颜色, 说明清洗干净。用镍丝蘸以 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液, 放在氧化焰中灼烧, 观察火焰颜色。

同法观察钠、钙、钡盐溶液的焰色。

(6) 离子的分离与鉴定

混合溶液中含有 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 离子。设计分离和鉴定方案, 取 10 滴溶液进行试验。

提示:

1) 利用碳酸盐溶解性不同, 将 Ca^{2+} , Ba^{2+} 两种离子与其余四种离子分开。 Ca^{2+} , Ba^{2+} 的分离则利用其铬酸盐溶解度的差异。

2) NH_4^+ 直接由原始溶液中鉴定。

3) NH_4^+ 与 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 反应, 对 K^+ 鉴定有妨碍, 故用灼烧法除去铵盐(取 0.5mL 试液放入小烧杯中, 加入 $1\text{mL } 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$, 蒸干并灼烧至不出现白烟为止, 然后将残渣溶于水作 K^+ 鉴定)。

3. 思考题

(1) 列表对比金属钠和镁的性质(硬度、密度、与氧和水的作用情况以及产物性质)。

(2) 在实验基础上完成下表:

试 剂	Mg^{2+}		Ca^{2+}		Ba^{2+}	
	有无沉淀	溶于何种酸	有无沉淀	溶于何种酸	有无沉淀	溶于何种酸
$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$						
$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$						
$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$						

(3) 解释碱土金属氢氧化物溶解度的变化。

(4) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 与钾盐反应时, 若溶液碱性较强, 有什么影响?

(5) 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂, 沉淀 Ba^{2+} 等离子, 为何要加入氨水?

实验 19 p 区常见金属元素

1. 实验目的

(1) 掌握 p 区常见金属元素氢氧化物溶解度、酸碱性

(2) 了解 p 区常见金属元素的变价性及其硫化物性质。

(3) 了解难溶铅盐的性质。

(4) 试验 Al^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} 的鉴定反应。

2. 实验内容

(1) 铝、锡、铅、铋、铋氢氧化物的性质

取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AlCl}_3$, 加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 观察沉淀颜色。将沉淀分为 3 份, 分别试验沉淀与 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 的作用。

分别用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_4$, SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SbCl_3 和 BiCl_3 代替 AlCl_3 , 重复上述操作, 记录有关现象。(试验 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 与酸的作用, 应选用什么酸? 是否可用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$?)

(2) 铝、锡、铅、锑、铋的氧化还原性质

1) $\text{Al}(0)$ 的还原性

在试管中加入 5 滴 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_3$ 和 5 滴 40% NaOH 溶液, 再加入少量铝屑, 用湿润 pH 试纸检验管口的 NH_3

2) $\text{Sn}(0)$ 的还原性, $\text{Sb}(\text{III})$ 的氧化性

在光亮的锡片上加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SbCl}_3$, 观察现象。

3) $\text{Sn}(\text{II})$ 的还原性, $\text{Bi}(\text{III})$ 的氧化性 (Bi^{3+} , Sn^{2+} (或 Hg^{2+}) 的鉴定反应)

①取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$, 加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BiCl}_3$, 有何现象? 再加入过量的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 又有何现象?

②取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HgCl}_2$, 逐滴加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$ 溶液, 观察沉淀颜色。当加入过量 SnCl_2 且放置一段时间, 沉淀颜色有无变化?

4) $\text{Pb}(\text{IV})$ 的氧化性

在试管中加 1 滴 Mn^{2+} 溶液和 1mL $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, 再加少量 PbO_2 固体, 加热反应物, 观察溶液颜色变化。

5) $\text{Bi}(\text{V})$ 氧化性

在试管中加 1 滴 Mn^{2+} 溶液和 10 滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, 再加少量 NaBiO_3 固体, 观察现象。

(3) 铝、锡、锑、铅、铋硫化物性质

1) 取两支试管各加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AlCl}_3$, 逐滴加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液, 观察沉淀颜色。离心分离、弃去溶液, 再分别试验沉淀与浓 HCl 和 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 的作用。

分别用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{SnCl}_4$, SnCl_2 , SbCl_3 代替 AlCl_3 , 重复上述实验。

2) 取两支试管各加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 逐滴加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$, 观察沉淀颜色。离心分离, 弃去溶液, 再分别试验沉淀与 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 和 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 的作用。用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BiCl}_3$ 代替 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 重复实验。

(4) 铅的难溶化合物

1) PbCl_2

于试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 再滴入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$, 观察生成沉淀的颜色。微热试管, 沉淀是否溶解? 静置冷却后, 沉淀是否又出现? 弃去溶液, 于沉淀上加浓 HCl , 沉淀是否溶解?

2) PbSO_4

取 3 支试管, 各加入 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 再各加入 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{SO}_4$, 观察生成沉淀的颜色。离心, 弃去溶液, 分别试验沉淀与浓硫酸, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 及饱和 NH_4Ac 的作用。

3) PbCrO_4 和 Pb^{2+} 的鉴定

①在试管中加入 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 K_2CrO_4 , 生成黄色 PbCrO_4 沉淀, 表示有 Pb^{2+} 。离心, 弃去溶液, 在沉淀上滴加 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 至沉淀刚好溶解(沉淀为什么溶解?)。再加 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 酸化, 重又析出黄色沉淀, 确证有 Pb^{2+} 。

②用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 K_2CrO_4 反应得到 PbCrO_4 沉淀, 试验沉淀是否溶于 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 及饱和 NH_4Ac 。

(5) Al^{3+} 的鉴定反应

取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AlCl}_3$ 溶液, 加入 3 滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$, 再滴加 0.1% 铝试剂, 微热。再加氨水至有氨味, 产生鲜红色絮状沉淀, 证明 Al^{3+} 存在。
 Al^{3+} 与铝试剂反应:

3. 思考题

- (1) 总结 p 区常见金属氢氧化物溶解度、酸碱性。
- (2) 总结 p 区常见金属硫化物的颜色、溶解度以及与硫化钠的作用。
- (3) SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , PbS , Bi_2S_3 。难溶物, 可用何种酸使其溶解?
- (4) Sn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} 离子如何鉴定?
- (5) 比较 $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ 的还原性和 $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Pb}(\text{IV})$ 的氧化性。
- (6) 用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 HCl 溶液制取 PbCl_2 沉淀, 是否 HCl 溶液加得愈多, PbCl_2 沉淀愈完全?

实验 20 氮、磷、氧、硫

1. 实验目的

- (1) 试验 H_2O_2 的性质。
- (2) 了解氮、硫含氧酸及其盐的性质。
- (3) 试验难溶硫化物、磷酸盐的性质。
- (4) 了解若干离子的鉴定方法。

2. 实验内容

(1) 氨和 NH_4^+ 的鉴定

1) 在试管中加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$, 再加入 10 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 微热并用润湿的红色石蕊试纸检验逸出的气体 NH_3 。此反应也是确定 NH_4^+ 是否存在的鉴定反应。

2) 取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液, 加入 2 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 和 2 滴奈斯勒 (Nessler) 试剂, 观察棕黄色沉淀的生成。奈斯勒试剂由 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 和 KOH

组成，与 NH_4^+ 反应如下：



(2) 过氧化氢及过氧化物

1) H_2O_2 的酸碱性及 Na_2O_2 的获得

取 10 滴 3% 的 H_2O_2 ，测其 pH 值，然后加入 5 滴 40% 的 NaOH 和 10 滴无水乙醇，并混合均匀，观察生成固体 $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的颜色（ $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 易溶于水并完全水解，但在乙醇溶液中的溶解度较小）。

2) H_2O_2 的氧化还原性

①取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ ，逐滴加入 3% 的 H_2O_2 ，观察并记录观察到的现象。

②取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ ，加入 5 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ；然后逐滴加入 3% 的 H_2O_2 ，观察并记录观察到的现象。

③取 10 滴 3% H_2O_2 ，加入 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$ ，然后加入 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 使溶液为碱性，逐滴加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化，观察并记录观察到的现象。

(3) 硫化氢及硫化物

1) H_2S 的获得及鉴定

试管中盛 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaS}$ ，加入 5 滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，用润湿的 pH 试纸及 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸检验逸出的气体。

2) H_2S 的氧化还原性

取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 和 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合，逐滴加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化，观察并记录现象。

3) 难溶硫化物的生成和溶解、

4 支离心试管中各加入 5 滴浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnSO_4 ， CdSO_4 ， CuSO_4 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ，再各加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ ，离心沉降，吸去清液，对各支试管的沉淀依次加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ， $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，王水（1 体积浓硝酸和 3 体积浓 HCl 的混合液），直至沉淀溶解（若加入 HCl 后沉淀未溶，那么在加硝酸前应将 HCl 清液吸去并用少量蒸馏水洗涤沉淀 2~3 次，才能往下做实验）。

(4) 氮和硫的含氧酸和含氧酸盐

1) 硝酸的氧化性和硝酸盐的热分解性

①浓 HNO_3 的氧化性和 SO_4^{2-} 的鉴定

取少量硫粉，加入 1mL 浓 HNO_3 ，微热，设法检验硫的氧化产物是否为 SO_4^{2-} 。

* ②在 3 支干燥试管中分别加入少量 AgNO_3 ， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， NaNO_3 固体，在酒精灯上加热。观察现象，将带有余烬的火柴伸入试管中，检验气体产物，写出反应式。

2) HNO_2 及其盐的氧化还原性

取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ ，加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ ，然后加入 5 滴

$1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化, 观察并记录现象。

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 代替 KI , 按上述操作再试验。

3) H_2SO_3 及其盐的氧化还原性

取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$, 加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 和 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 观察并记录现象。

H_2SO_3 的氧化性见本实验 (3) 2)。

4) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及其盐的性质

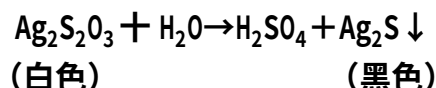
① $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的还原性

取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 逐滴加入碘水, 观察现象。

② $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 歧化反应和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定

取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 逐滴加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$, 生成白色或淡黄色浑浊, 此反应可用于鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是否存在。

取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$, 加入 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (不能过量, 为什么?), 放置后观察现象。反应生成白色 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀, 它在水中发生歧化反应:



③ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 配位性

取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液, 加入过量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 有何现象?

5) 过二硫酸的氧化性

取 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MnSO}_4$, 再加入 2mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 1 滴 AgNO_3 (作催化剂) 和少量 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体, 微热, 观察紫红色 MnO_4^- 生成。此反应可作为 Mn^{2+} 的鉴定反应。

* (5) NO_2^- 和 NO_3^- 的鉴定反应

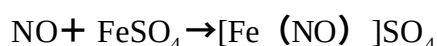
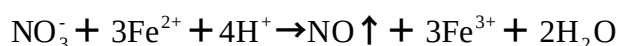
1) NO_2^- 的鉴定反应

在试管中加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 溶液, 再加几滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$, 然后加 1 滴对氨基苯磺酸和 1 滴 α -萘胺, 溶液显粉红色, 证明有 NO_2^- 。当 NO_2^- 浓度大时, 粉红色很快消失, 并生成黄色溶液或褐色沉淀, 所以当 NO_2^- 浓度较大时, 应适当稀释, 然后再照样鉴定。此反应历程如下: 由重氮化及偶氮反应产生红色偶氮染料:

■

2) NO_3^- 的鉴定反应

取 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_3$ 溶液放在点滴板上, 再放 1 小粒 FeSO_4 固体, 加 1 滴浓硫酸, 在 FeSO_4 晶体周围出现棕色环, 示有 NO_3^- 离子。反应依下列方程式进行:

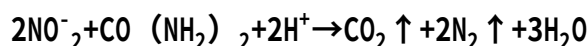


棕色

NO_2^- 离子也有同样的反应，且与 HAc 便能产生棕色环反应：



为了消除 NO_2^- 的干扰，可以用尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 破坏 NO_2^- ：



具体做法：取含有 NO_2^- 的试液放入试管中，加入几滴饱和尿素溶液，边搅拌边加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，直至溶液呈酸性，然后再加 2 滴 H_2SO_4 ，继续搅拌 2min。待反应缓慢后，加热 5min。检验试液中是否含有 NO_2^- 离子，若已消除，可继续进行 NO_3^- 离子鉴定反应：否则，须用饱和尿素溶液，再进行处理。

(6) S^{2-} ， SO_3^{2-} ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定反应

*1) S^{2-} 的鉴定反应

取 1 滴试液放于点滴板上，加入亚硝酰五氰合铁(III)酸钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 溶液，显紫红色，表示有 S^{2-} 存在（产物参见附录 13）。

*2) SO_3^{2-} 的鉴定反应

取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液放于试管中，加入数滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ ，然后往试管中滴加 3% H_2O_2 ，生成白色沉淀，表示有 SO_3^{2-} 离子。

3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定反应

见本实验 4) ②

(7) 磷酸盐的性质

1) 水溶液的酸碱性

取 3 支试管，各加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ ， Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 ，测其 pH 值。溶液保留供下述试验用。

2) Ag^+ 盐水溶解性

于上述 3 支试管中各加入 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ ，观察并记录现象，然后再测定各试管中的 pH 值，与未加 AgNO_3 溶液时 pH 值相比较，说明 pH 值变化的原因。

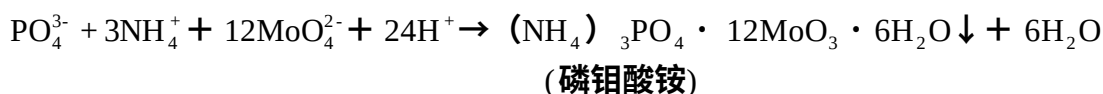
3) Ca^{2+} 盐水溶解性

取 3 支试管各加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ ， Na_2HPO_4 ， NaH_2PO_4 ，再在各试管中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液。观察 3 支试管中生成沉淀的现象。在不生成沉淀的试管中，加入少量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，有何变化？量后试验生成的沉淀，是否溶于 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。

(8) PO_4^{3-} ， PO_3^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的鉴定反应

1) PO_4^{3-} 的鉴定反应

在试管中加入 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ ，5 滴浓 HNO_3 ，10 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液，微热 ($40\sim 50^\circ\text{C}$)，用搅棒摩擦管壁，有黄色沉淀生成，证明 PO_4^{3-} 存在：



强还原剂可能将钼(VI)还原成低价的蓝色产物；因此，上述反应在浓 HNO_3 中进行较为有利。

PO_3^- 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 也可用此反应进行鉴定。如果只需了解有无磷的含氧酸根存在，不必区别是何种酸根时，用磷钼酸铵法便可确定；若需区别是什么酸根，可通过下述实验 2) 鉴定。

* 2) PO_4^{3-} ， PO_3^- ， $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的区分和鉴定

①在 H_3PO_4 ， HPO_3 用 Na_2CO_3 溶液调至微酸性) 和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中各加入 AgNO_3 溶液，观察现象 (Ag_3PO_4 为黄色沉淀， AgPO_3 和 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 为白色沉淀)。通过此实验可将磷酸根与其余两种磷酸根区分。将磷酸根与其余两种磷酸根区分。

②在 NaPO_3 和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中，各加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 调 pH 值至 1~4，再加入鸡蛋白水溶液，观察现象。 HPO_3 能使鸡蛋白凝聚沉淀，而 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 不能，因此，可将两种酸根区分。

3. 思考题

(1) 往 AgNO_3 溶液中滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，所加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液量不同时，产物是否相同？

(2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 I_2 反应时，能否加酸？

(3) 根据实验结果比较：

1) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 MnO_4^- ， NO_2^- 和 I_2 氧化性的强弱；

2) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 I^- 的还原性强弱。

(4) 常用的浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、浓氨水的浓度各为多少？

(5) 如何鉴定 PO_4^{3-} ， NH_4^+ ， SO_4^{2-} ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子和 H_2S 气体？

(6) 不同硝酸盐热分解产物有何不同？

实验 21 卤素

1. 实验目的

(1) 了解卤素单质的性质和卤化氢制备方法及性质。

(2) 试验氯酸盐的氧化性。

(3) 掌握 Cl^- ， Br^- ， I^- 离子的分离和鉴定。

2. 实验内容

(1) 单质性质。

1) 溴和碘的溶解性

- ①观察试剂瓶中液体溴和水的分层情况及颜色。
- ②在试管中加少量溴水和 CCl_4 ，并振荡试管，观察水相和有机相的颜色。
- ③取少量碘晶体放在试管中并加入 1~2mL 去离子水，观察溶液的颜色，再加入几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液，碘溶液的颜色有无变化？解释原因。继续加少量 CCl_4 ，振荡试管，观察水相和有机相颜色的变化。

2) 氯、溴、碘的氧化性。

实验室备有 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KBr}$ 溶液， $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液、氯水，溴水， CCl_4 ，设计实验比较氯、溴、碘的氧化性强弱。

3) 卤素的歧化反应。

在碘水中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液，观察现象。再加入数滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，有何变化？

用溴水代替碘水有何现象？

(2) 卤化物的性质

1) HX 的制备和还原性

在 3 支试管中，分别加入少量 NaCl ， KBr ， KI 固体，再各加入 1mL 浓硫酸，微热并分别用沾有浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的玻璃棒、 KI -淀粉试纸和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸检验各试管中逸出的气体，写出方程式。

2) Br^- 和 I^- 的还原性比较

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液分别与 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KBr}$ 和 KI 作用，观察有无 Br_2 和 I_2 生成（如何检验？）比较 Br^- 和 I^- 的还原性。

(3) 氯酸盐氧化性

1) ClO^- 氧化性

取 1mL 氯水，用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 碱化后分装于三支试管中。

第一支试管中加数滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，检验 Cl_2 产生；第二支试管中加数滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，检验 I_2 产生；第三支试管中加数滴品红溶液，观察颜色变化。

2) ClO_3^- 的氧化性

- ①取 10 滴饱和 KClO_3 ，加入 3 滴浓 HCl ，检验 Cl_2 产生。
- ②取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KI}$ ，加入少量饱和 KClO_3 ，再逐滴加入 1:1 H_2SO_4 ，观察颜色变化，比较 HClO_3 与 HIO_3 氧化性强弱。

(4) Cl^- ， Br^- ， I^- 的分离与鉴定

1) Cl^- 鉴定反应

① Cl^- 的鉴定

取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 于试管中，加入 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 和 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ ，观察沉淀颜色。离心弃去清液，于沉淀上加数滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水。沉淀溶解，再用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化，沉淀又出现，说明 Cl^- 存在。

② Br^- 和 I^- 的鉴定

取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr 和 KI 分别放入两试管中,加入 1 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和数滴 CCl_4 , 再分别加入氯水, 振荡后观察 CCl_4 层颜色的变化。

2) Cl^- , Br^- , I^- 的分离和鉴定。

取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, KBr 和 KI 溶液混合, 按如下所示分离鉴定。

3. 思考题

(1) 总结常态下卤素单质的状态、颜色

(2) 实验室中如何制备氯化氢、溴化氢 (3) 氯酸盐在什么条件下有显氧化性? 加入什么物质使其具有较强氧化性?

(4) AgCl, AgBr, AgI 分离时, 为何用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 而不用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

(5) 向未知液中加 AgNO_3 , 若无沉淀产生, 能否说明溶液中不存在卤素离子?

实验 22 ds 区元素

1. 实验目的

(1) 了解铜、银、锌、镉、汞的氢氧化物的酸碱性及热稳定性。

(2) 试验铜、银、锌、镉、汞生成配合物的性质。

(3) 了解铜、银化合物的氧化还原性质。

2. 实验内容

(1) Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} 与 NaOH 反应及其氢氧化物性质

1) 分别取 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 , AgNO_3 , ZnSO_4 , CdSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 10 滴, 放入试管中, 然后加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 观察现象, 记录沉淀颜色。将每个试管中沉淀分为两部分, 分别加入过量 NaOH 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl。有何现象? 哪些离子的氢氧化物具有两性?

2) 取 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 各 5 滴, 制备相应的氢氧化物, 离心分离, 弃去溶液, 将沉淀加热, 试验其热稳定性。

(2) Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} 与氨水反应及氨合物性质

分别取 5 滴浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 , AgNO_3 , ZnSO_4 , CdSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 于试管中, 各逐滴加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 记录产生沉淀的颜色并试验沉淀是否溶于过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。若溶解, 再加入 2 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 观察是否有沉淀产生?

(3) Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} 与 KI 反应

分别取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 , AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 逐滴加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI, 若有沉淀, 观察沉淀颜色, 离心分离后取出清液,

检查是否有 I_2 产生？于沉淀上加饱和 KI，又有何现象？

(4) 氯化亚铜的制取

取 10 滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}_2$ ，加入 10 滴浓盐酸和少量铜屑，加热至溶液呈棕褐色，冷却后，用水稀释少量清液，观察有无白色沉淀生成？

3. 思考题

(1) 总结 Cu^{2+} ， Ag^+ ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} 离子氢氧化物的颜色、酸碱性和热稳定性。

(2) 总结 Cu^{2+} ， Ag^+ ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} 离子与氨水作用的情况。

(3) 写出 Cu^{2+} ， Ag^+ ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} 离子的鉴定方法。(4)

$\text{Cu}(\text{I})$ 稳定存在的条件是什么？

(5) 比较锌、镉、汞和相应 s 区元素与氨水的作用区别。

(6) 总结 Cu^{2+} ， Ag^+ ， Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} 离子与 KI 反应的情况

实验 23 铬和锰

1. 实验目的

(1) 试验铬、锰化合物的氧化还原性质。

(2) 掌握铬(III)、锰(II)的氢氧化物的性质。

2. 实验内容

(1) 铬化合物性质

1) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的生成及酸碱性

由 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 获得 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，通过 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在酸碱溶液中的溶解情况，说明其酸碱性。将 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶于 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 后的溶液煮沸，有何现象？

2) $\text{Cr}(\text{III})$ 盐的水解性

测出 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 pH 值，然后滴加 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ ，观察现象并通过实验证明沉淀不是 Cr_2S_3 。

3) $\text{Cr}(\text{VI})$ 盐的溶解性

测定 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 pH 值，加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 后观察现象，再测出溶液 pH 值。根据 pH 值变化，推测生成何种沉淀 ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ？还是 Ag_2CrO_4 ？)？试验沉淀是否溶于 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 。

4) $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的氧化还原性

①取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ ，加入 10 滴饱和 KCl 溶液，微热，检验有无 Cl_2 产生 (如何检验？)。若加入几滴浓硫酸，是否有 Cl_2 产生？

②取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加入 10 滴 3% H_2O_2 ，微热，注意溶

液颜色变化；若加入过量 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 有何现象？再用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化，观察现象。

③取 2 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加入 5 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和几滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ ，微热，观察颜色变化。若变化不明显，可重复滴加 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 和加热溶液的操作。

5) Cr (VI) 的鉴定

取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 酸化后，加入数滴乙醚和 $3\%\text{H}_2\text{O}_2$ ，有何现象发生？

(2) 锰化合物性质

1) Mn (OH)₂ 的生成及性质

取几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ ，再滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ，观察产物颜色，迅速（为什么？）试验产物与酸、碱、氯化铵的反应情况。

2) Mn (II) 的还原性和 Mn^{2+} 的鉴定

①由 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 制取 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ，放置在空气中，颜色有无变化？

②在试管中加入几滴 MnSO_4 ，然后滴加 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ ，观察现象。

③取 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 和几滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ，加少量固体 NaBiO_3 ，观察现象，此反应可用来鉴定 Mn^{2+} 。

3) Mn (IV) 的氧化还原性

①取少量固体 MnO_2 ，加入几滴饱和 KCl，微热，检验有无 Cl_2 产生。若再加入几滴浓 H_2SO_4 ，有什么变化？

②取少量固体 MnO_2 ，加入 10 滴 $40\%\text{NaOH}$ 和 5 滴 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ ，加热，观察溶液颜色（此溶液保留，供下面的实验用）。

4) Mn (VI) 的氧化还原性

将 3) ②得到的溶液分装在两个试管中。在一个试管中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，在另支中加入氯水，观察现象。

5) Mn (VII) 的氧化性

试验 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液与 Na_2SO_3 在酸性、中性和碱性介质中反应是否相同，观察各现象。

3. 思考题

(1) 通过实验总结下列问题：

①铬和锰常见价态以及如何得到这些价态的化合物（举例说明）？

② Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 如何鉴定？

③ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的颜色、酸碱性。

④ Cr_2S_3 和 MnS 水解性的差异。

(2) 有一未知液，可能含有 Mn^{2+} ， Cr^{3+} ，用什么实验方法确定此二种离子是否存在？

(3) 在酸性介质中， H_2O_2 溶液能否将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ？

(4) NaBiO_3 在酸性介质中能将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，为了保持反应时酸性，

能否加入 HCl ?

(5) 将 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀久置于空气中, 此沉淀能否溶于 HNO_3 ?

(6) 实验室洗涤玻璃仪器, 常用的洗涤液是用固体 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于浓 H_2SO_4 配成。分析推断这种洗液为什么有洗涤效能? 它可以重复使用, 用久后会变绿, 这时洗液是否失效?

实验 24 铁、钴、镍

1. 实验目的

- (1) 了解铁组元素氢氧化物的生成和性质
- (2) 试验铁组元素配位化合物的性质。
- (3) 试验铁盐的氧化还原性。
- (4) 掌握铁组元素某些离子的鉴定反应。

2. 实验内容

(1) 氢氧化物性质

1) $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 氢氧化物的性质

① 氢氧化铁 (II) 性质

在一支试管中放入 1mL 去离子水和 2 滴稀 H_2SO_4 , 煮沸以赶尽溶于其中的氧, 然后往试管中加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。在另一支试管中加入 1mL $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 煮沸赶尽氧气, 冷却后, 用一滴管吸取 NaOH 溶液, 插入硫酸亚铁溶液底部, 慢慢放出, 观察现象。取一部分沉淀, 试验其与酸, 碱的作用。剩余沉淀放置在空气中, 观察现象。

② 氢氧化铁 (III) 性质

在试管中放入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$, 加入 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察现象。试验沉淀与酸, 碱作用情况。

2) $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ 氢氧化物性质。

① 氢氧化钴 (II) 性质。

取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ 溶液, 往此溶液中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察现象, 试验沉淀与酸, 碱的作用情况 (当 OH^- 浓度较小时, 得到的是蓝色碱式氯化钴 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ 沉淀)。

重复制取 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, 放置在空气中, 观察沉淀颜色的变化。

② 氢氧化钴 (III) 性质

在试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ 溶液, 然后加入几滴氯水, 再滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察沉淀颜色。离心分离, 弃去溶液, 在沉淀上加数滴浓 HCl, 检验是否有氯气产生。

3) $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{III})$ 氢氧化物性质。

① 氢氧化镍 (II) 性质

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 制取 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 试验沉淀与酸、碱的作用。

重复制取 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀，观察放置在空气中沉淀颜色是否变化。

② 氢氧化镍 (III) 性质

在试管中加入 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ ，再滴加几滴氯水，然后加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ，观察沉淀颜色。在沉淀上滴加浓 HCl ，检验是否有氯气产生。

(2) 配位性

1) 试验 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的 Fe^{3+} ，能否被 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 沉淀？为什么？

2) 取 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ ，加入 2 滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CNS}$ ，再加入少量固体 NH_4F 摇匀，记录溶液颜色的变化。

3) 取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ ，加入过量 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，形成的沉淀是否溶解？再加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ，有何变化？放置在空气中或加入 1~2 滴 H_2O_2 ，观察溶液颜色变化。

4) 取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ ，加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CNS}$ ，再加 0.5mL 丙酮，记录溶液颜色变化。此反应为 Co^{2+} 的鉴定反应。

5) 取 5 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ ，加入 2 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，加 2 滴 1% 丁二肟，观察沉淀颜色。此反应为 Ni^{2+} 的鉴定反应，（反应产物参见实验 17）。

(3) 铁盐的氧化还原性

1) 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 试验 Fe^{3+} 的氧化性，记录现象，并设法检验氧化产物和还原产物。

2) 若在 FeCl_3 溶液中先加入 NH_4F ，再加入 KI ，有何现象（与上述实验 1）比较）？

3) 取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ ，加入 5 滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，再滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，有何现象？

(4) Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} 的鉴定反应

1) Fe^{2+} 的鉴定反应

在点滴板穴中，加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ ，再加 1 滴 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，观察现象。

2) Fe^{3+} 鉴定反应

①在点滴板穴中，加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ ，再加 1 滴 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，观察现象。

②在试管中加入 3 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ ，再加 3 滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CNS}$ ，观察现象。

3) Co^{2+} 鉴定反应见 (2) 4)。

4) Ni^{2+} 鉴定反应见 (2) 5)。

* 选做实验

1) 取 10 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ，加入过量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ ，取出 1 滴试液，用 NH_4CNS 检验有无 Fe^{3+} 。往剩余溶液中加入几滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ ，再用 NH_4CNS 检验有无 Fe^{3+} 存在于上层清液？说明发生的反应。

2) 加过量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 于 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中, 然后加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 直到溶液无色。再加 1 滴 NH_4CNS , 分析发生的反应。

3) 加 1 滴溴水于 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 中, 再加入 1 滴 NH_4CNS , 观察现象。

由上述试验2)和3判断 $j_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\phi$, $j_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\phi$, $j_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\phi$, $j_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\phi$ 数值的大小顺序。

3. 思考题

(1) 总结 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 离子的颜色、鉴定方法。(2) 比较铁组元素 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的颜色、溶解性、酸碱性和还原性。

(3) 铁组元素 $\text{M}(\text{OH})_3$ 与浓 HCl 作用的产物是否相同?

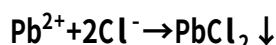
(4) 一般如何制备 $\text{Co}(\text{III})$ 的配合物? 是否用 Co^{3+} 和配位体直接形成配合物?

(5) 如何保存 FeSO_4 溶液?

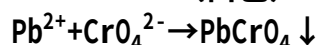
实验 25 混合离子分离鉴定

1. 概述

离子鉴定就是确定某种元素或其离子是否存在。离子鉴定反应大都是在水溶液中进行的离子反应, 选择那些迅速而变化明显的反应, 如溶液颜色的改变, 沉淀的生成或溶解、气体的产生等。还要考虑反应的灵敏性和选择性。例如 Pb^{2+} 与稀 HCl 或 K_2CrO_4 溶液作用均能产生沉淀:



(白色)



(黄色)

PbCl_2 和 PbCrO_4 的溶度积分别为:

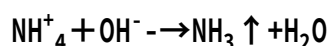
$$K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 2.8 \times 10^{-13}$$

当溶液中含有少量 Pb^{2+} 时, 加入稀 HCl 不能产生 PbCl_2 沉淀, 无法确定溶液中含有 Pb^{2+} 离子, 但当加入 K_2CrO_4 时, 由于 PbCrO_4 的溶解度小, 可生成 PbCrO_4 沉淀, 溶液中含有的少量 Pb^{2+} , 可被鉴定。生成 PbCrO_4 的反应为 Pb^{2+} 的鉴定反应。由上述可知, 并非离子能发生的任何反应都可作为它的鉴定反应, 灵敏度高的反应才能作鉴定反应。某些阳离子、阴离子的鉴定反应参阅附录 12 和附录 13。

所谓反应的选择性是指与一种试剂作用的离子种类而言的。能与加入的试剂起反应的离子种类愈少, 则此反应的选择性愈高。若只对一种离子起作用, 该反应为此离子的特效反应, 该试剂也就是鉴定此离子的特效试剂。例

如，阳离子中只有 NH_4^+ 与强碱作用而放出 NH_3 气



该反应是鉴定 NH_4^+ 的特效反应，强碱就是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。

真正的特效反应不多，共存的离子往往彼此干扰测定，需要将组分一一分离。其中沉淀分离法是常用的方法。沉淀分离法是借助形成沉淀与溶液分离的方法。一般是在试样溶液中加入适当的沉淀剂，使被鉴定组分或干扰组分沉淀析出，达到分离目的。

关于离子的分离鉴定前面已有介绍，现再举一例：

若某溶液中可能含有 Ag^+ ， Hg_2^{2+} ， Fe^{3+} ， Co^{2+} 和 Ni^{2+} ，下列鉴定和表示方法供参考。鉴定结果：未知液中含有 Hg_2^{2+} ， Ag^+ ， Fe^{3+} ， Ni^{2+} ， Co^{2+} 。

注：II 表示沉淀

2. 实验目的

- (1) 熟悉有关离子的性质。
- (2) 了解分离鉴定离子的方法和操作。
- (3) 完成未知液成分分析。

3. 实验内容

- (1) 分离并鉴定可能含有 Ag^+ ， Pb^{2+} ， Cu^{2+} ， Cr^{3+} 和 Ba^{2+} 的未知液成分
- (2) 分离并鉴定可能含有 CO_3^{2-} ， SO_4^{2-} ， PO_4^{3-} 和 I^- 的未知液成分。

注：(1) 实验前拟好试验方案。

(2) 记录实验现象，写出有关反应的离子方程式和实验结果。

参考文献

1. 王致勇等编，简明无机化学教程，北京：高等教育出版社，1988 年
2. 天津大学无机化学教研室编。无机化学，北京：高等教育出版社，1992 年
3. 北京师范大学无机化学教研室等编。无机化学，北京：高等教育出版社，1992 年
4. 戴安邦等编。无机化学教程。北京：人民教育出版社，1964 年

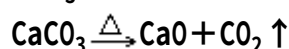
第 5 章 无机物制备、提纯与分析

无机物制备或称为无机合成,是利用化学反应通过某些实验方法,从一种或几种物质得到一种或几种无机物质的过程。为了制备出较纯净的物质,通过无机制备得到的化合物,往往需要纯化。所以在讨论无机制备的同时,对无机物的提纯方法,也要讨论。另外,无论是无机制备得到的“粗品”,还是提纯后的产品,均需鉴定其结构、杂质含量等,即成分分析,所以本章的实验内容,正如标题所指出的,为“无机物制备,提纯与分析。”

概 述

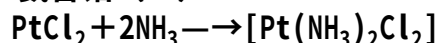
1. 无机物制备的反应无机制备中涉及的反应是很多的,主要的有:

(1) 分解反应如:由 CaCO_3 制备 CaO :



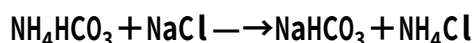
(2) 化合反应

如:制备二氯二氨合铂(II):



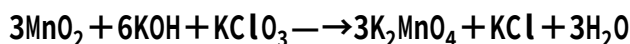
(3) 复分解反应

如: NaHCO_3 的制备:



(4) 氧化还原反应

如: K_2MnO_4 制备:



(5) 取代反应

如: $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$

2. 无机物制备的方法

(1) 高温合成

用于高温反应的电炉主要有 3 种:马福炉、坩埚炉和管式炉(见第 1 章)。马福炉用于不需控制气氛,只需加热坩埚里的物料的情况。坩埚炉和管式炉通常用在控制气氛下(如在氢气流或氮气流中)加热物质,关于用管式炉进行合成反应可参看实验 31。

(2) 电解合成

利用通电发生氧化还原反应进行制备的方法。用于制备氧化性或还原性较强的物质。如 Na 和 K 等活泼金属、过硫酸盐、高锰酸盐、氟、钛和钒的低价化合物等。

由 K_2MnO_4 制备 KMnO_4 可用电解法完成。阳极为镍片,阴极为铁丝,其总面积约为阳极的 $1/25$ 。在 60°C 时电解 K_2MnO_4 溶液。控制阳极电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 阴极电流密度为 $250\text{mA}/\text{cm}^2$, 槽电压为 $2.5\sim 3.0\text{V}$ 。阴极有气体放出, KMnO_4 在阳极逐渐析出沉于槽底。两极反应:

阳极： $\text{MnO}_4^{2-} - e \rightarrow \text{MnO}_4^-$

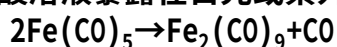
阴极： $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$

(3) 静电放电合成

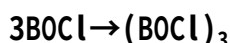
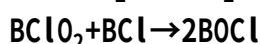
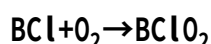
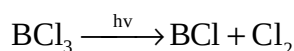
利用气体在外界强电场影响下产生等离子体的方法制备热力学上不稳定的物质，放电合成可在放电管中进行。臭氧发生器便是一种放电管，主要用处是从氧制备臭氧。

(4) 光化学合成

有时化学反应只有在反应物受到光照射时才能进行。光子使反应物活化，反应物吸收光子后，成键或非键轨道上的电子被激发到反键轨道上，导致键的削弱甚至断裂，使反应活化。本法用于合成羰基化合物、硼化物等。如：将五羰基合铁的冰醋酸溶液暴露在日光或紫外灯下，发生下面的反应：



再如：三氯化硼和氧的光化学反应：

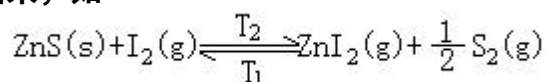


另外，一硝基五氨合钴(III)配离子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$ ，暴露在日光或

紫外光中，能转变成相应的亚硝酸根五氨合钴(III)配离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ 。

(5) 化学传输合成

此方法是利用化学反应将难挥发物质从某一个温度区域传输到另一个温度区域的方法。常用的传输剂有氢、氧、氯、碘、一氧化碳、氯化氢等。化学传输反应在反应炉中两个不同的温区进行，先将所需要的物质(固体)与适当的气体介质在源区温度(T_2)反应，形成一种气态化合物，然后借助载气把这种气态化合物传输到不同温度(T_1)的沉积区发生逆向反应，使得所需物质重新沉积出来，如：

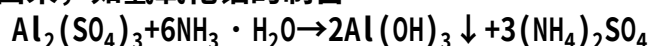


(6) 非水溶剂合成

适用于制备反应物或产物与水起反应的物质。常用的非水溶剂有：氨、冰醋酸、硫酸、氟化氢，如钾的氨溶液与氧作用制备超氧化钾 KO_2 ，即为非水溶剂合成。

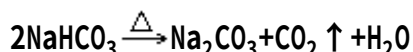
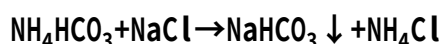
(7) 沉淀合成

这是一般无机合成中常用的方法。将欲制备的化合物以沉淀形式从其他化合物中分离出来，如氢氧化铝的制备：



有时不能一步反应得到所需的化合物，先用沉淀法得到一种化合物，再

用其他反应处理此化合物，得到所需物质，如：从碳酸氢铵和氯化钠制备碳酸钠：

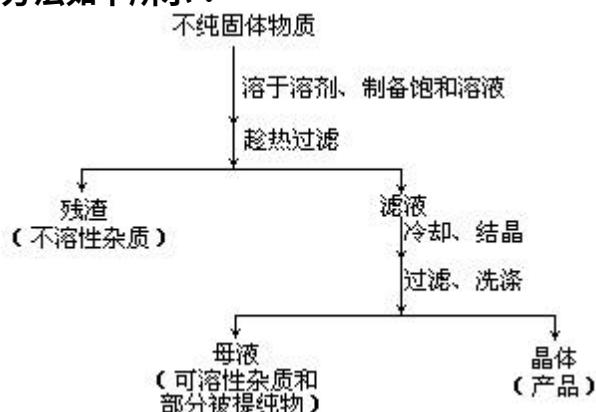


除上述 7 种方法外，还有其它方法，如：气相色谱法，化学真空系统法等。

3. 无机物的提纯方法

(1) 重结晶

方法如下所示：



不难看出，在重结晶的过程中将要损失一部分被提纯物质。这是重结晶法不可避免的缺点。若需进一步提高纯度可再作一次重结晶，称为二次重结晶。

(2) 蒸馏

是提纯液体物质的一种方法。它是利用液体混合物中各组分挥发性的不同，将它们分离的方法。液体的挥发性与其沸点有关。液体的沸点低，容易挥发，即挥发度大；沸点高的难挥发，即挥发度小。当加热液体混合物，其蒸气中容易挥发的物质含量较多，而在剩余的液体中则难挥发组分的含量较高。将蒸气冷凝后，则易挥发组分富集在冷凝液中。这样，便将液体混合物中各组分部分地或全部分离。通过一次普通蒸馏，一般只能做到部分分离。为了达到较彻底分离，就要进行多次重复蒸馏。在每一次重复中，都可得到进一步的纯化。

蒸馏方法有许多种，下面介绍 3 种：

1) 常压蒸馏

被蒸馏的物质受热后不发生分解或其沸点不太高，则可在常压下进行蒸馏。其实验装置比较简单，如图 5-1 所示。加热方法取决于被蒸馏物质的性质及沸点。如果沸点低于 90°C ，就用水浴加热；若超过此温度，应当用油浴、沙浴或盐浴等；若被蒸馏物不易爆炸或燃烧，可用电炉或火焰灯加热。

2) 减压蒸馏

若常压蒸馏容易使蒸馏物质分解或物质的沸点很高，可采用减压蒸馏或真空蒸馏。其装置（如图 5-2 所示）要复杂一些，而且气密性要好。

3) 分馏分馏是将液体混合物在一定的设备内同时进行多次部分气化和部分冷凝，从中提取纯物质的蒸馏过程。分馏又称为分级蒸馏或精馏。这种方法适用于可以互溶而且沸点相差很小的两种以上的液体所组成的混合液。

在实验室，分馏过程通常是在分馏柱（或称分凝器）内进行的。其装置如图 5-3 所示。当蒸馏出来的混合蒸气进入分馏柱后，挥发度小的物质的蒸气在还未达到顶部时就冷凝为液体，又流回蒸馏瓶里。挥发度大的物质的蒸气一直上升到顶部，进入冷凝管。这样，只要控制不同的温度，便可将各种物质分离。

(3) 化学迁移反应

在高温下呈挥发性化合物转移物质的反应叫做迁移反应。用迁移反应提纯物质的原理，可通过下述实例加以说明。将被提纯物质 A，例如镍，放入安瓿中（如图 5-4），在安瓿中有一定浓度的气体载体（卤素、氧气、水蒸气等），在本例中载体为一氧化碳。气体载体在加热时，与被纯化物质起反应形成挥发性物质，而且这一物质依靠扩散作用转移至具有不同温度的安瓿的另一端，在这一端发生被扩散物质的分解作用。在所述实例中，50~80℃（ T_1 ）一氧化碳与镍反应，形成羰基化物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ：



安瓿的另一端温度是 180~200℃（ T_2 ），四羰基合镍会发生分解作用，析出纯净的镍，也就是平衡移向相反方向。

(4) 升华

固体物质受热不经过液体阶段，直接变成气体的现象称为升华。冷凝升华的物质，便可得到纯物质。升华分为常压升华和真空升华。后者主要用于难升华物质，如金属的纯制。升华操作是将欲纯化的固体物质和冷凝器密封在石英管或陶瓷管中（也可置于坩埚内，再放至管中），受热后，升华的物质便沉积在冷凝器表面。固体碘便可用升华的方法进行纯化。

除了上述方法外还有许多其他提纯物质的方法，如：萃取法、色层法、重力分离法等。

4. 物质的分析方法

物质的合成工作与物质的分析是密切相关的。当一个新的物质被制备出来，它的组成、结构和性质等问题，是必须要解决的，也就是要对合成的新物质进行分析鉴定。一旦对新物质的结构等问题有所了解，反过来可以促进合成工作合理化，而且可以进一步解决更复杂未知物的合成问题。物质的分析鉴定不仅对合成新化合物是必要的，对于已知化合物的合成也是不可缺少的工作。例如，需要通过分析工作确定合成物质的纯度、杂质的含量等。

物质分析方法：

(1) 物理法

测定物质的熔点、沸点、电导率、粘度等。

(2) 化学分析和仪器分析

化学分析主要用于测定物质的主要组成成分，也可用它作结构分析。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。它分为重量分析和滴定分析。用得较多的是滴定分析。根据所利用的反应类型不同，可分为酸碱滴定（利用酸碱中和反应）、氧化还原滴定（氧化还原反应）、沉淀滴定

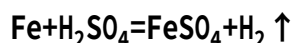
(形成沉淀的反应)、配位滴定(利用生成配合物反应)。

仪器分析是以物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。仪器分析方法有光谱、分光光度、色谱等。它主要用来测定化合物的结构和杂质含量的测定。当存在于化合物中的杂质含量很少,用化学分析法无法测定时,宜采用仪器分析法。

实验 26 硫酸亚铁铵的制备与限量分析

1. 原理

铁屑溶于稀 H_2SO_4 生成 FeSO_4 :



等物质的量的 FeSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 生成溶解度较小的复盐硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 通常称为摩尔盐, 它比一般的亚铁盐稳定, 在空气中不易被氧化。

2. 实验目的

- (1) 制备复盐硫酸亚铁铵。
- (2) 熟悉无机制备的基本操作。
- (3) 学习检验产品中的杂质。

3. 实验步骤

(1) 硫酸亚铁的制备

称取 2g 铁屑, 放于锥形瓶内, 加 20mL 10% Na_2CO_3 溶液小火加热 10min, 以除去铁屑上的油污, 用倾析法倒掉碱液, 并用水把铁屑洗净, 把水倒掉。

往盛着铁屑的锥形瓶中加入 15mL $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 放在水浴上加热(在通风橱中进行), 等铁屑与 H_2SO_4 充分反应后, 趁热用减压过滤分离溶液和残渣。滤液转移到蒸发皿内。将留在锥形瓶内和滤纸上的残渣(铁屑)洗净, 收集在一起用滤纸吸干后称量。由已作用的铁屑质量算出溶液中 FeSO_4 的量。

(2) 硫酸亚铁铵的制备

根据溶液中 FeSO_4 的量, 按 $\text{FeSO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 0.75$ 的比例(质量比), 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体, 把它配成饱和溶液加到 FeSO_4 溶液中。然后在水浴上浓缩溶液, 放置, 让溶液自然冷却, 即得到硫酸亚铁铵晶体。用倾析法除去母液, 把晶体放在表面皿上晾干, 称重, 计算产率。

(3) Fe^{3+} 限量分析

称取 1g 硫酸亚铁铵晶体, 加到 25mL 比色管中, 用 15mL 去离子水溶解, 再加入 2mL $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 1mL 25% KSCN 溶液, 最后用去离子水将溶液稀释到 25mL, 摇匀。与标准溶液(由实验室给出)进行目视比色, 确定产品等级。

此产品分析方法是成品配成溶液与各标准溶液进行比色, 以确定杂质

含量范围。如果成品溶液的颜色不深于标准溶液，则认为杂质含量低于某一规定限度，所以这种分析方法称为限量分析。

4. 思考题

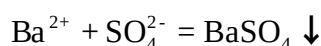
- (1) 本实验的反应过程中是铁过量还是 H_2SO_4 过量？为什么要这样操作？
- (2) 计算硫酸亚铁铵的产率时，以 FeSO_4 的量为准是否正确？为什么？
- (3) 浓缩硫酸亚铁铵溶液时，能否浓缩至干？为什么？

实验 27 粗食盐的提纯

1. 实验原理

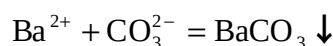
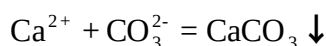
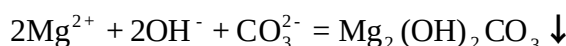
粗食盐中含有泥土及 KCl ， CaCl_2 和 MgSO_4 等杂质，如何将其纯化呢？泥土是不溶于水的物质，可在粗食盐溶解后过滤除去。余下都是易溶的物质，但是它们的溶解度随温度变化不大，因此一般的结晶方法无法除去，为此要求助于化学方法进行离子分离。

在粗食盐溶液中加入稍过量的 BaCl_2 溶液，则



滤去 BaSO_4 沉淀，即可除去 SO_4^{2-} 。

加入 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液，



滤去沉淀，不仅除掉 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ，而且连前一步骤中过量的 Ba^{2+} 亦除去了。

过量的 NaOH 与 Na_2CO_3 ，则可用 HCl 中和除去。

其它少量可溶性杂质（如 KCl ）再用浓缩结晶的方法留在母液中除去。

2. 实验目的

- (1) 掌握粗食盐提纯原理。
- (2) 巩固过滤、吸滤、浓缩结晶等操作。

3. 提纯步骤

(1) 在台秤上称取 15g 粗食盐于 250mL 烧杯中，加入 60mL 水。加热溶解。趁热用普通漏斗过滤，以除去泥土等不溶性杂质。

(2) 将滤液加热煮沸后，加入 3mL 20% BaCl_2 ，继续加热使 BaSO_4 沉淀颗粒长大。趁热用普通漏斗过滤，于滤液中滴加 BaCl_2 溶液。若无 BaSO_4 沉淀生成，则表明 BaCl_2 加入量已够，否则，将滤液倒回原液中，再加少许 BaCl_2 溶液，重复上述操作。

(3) 在滤液中加入 1mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 和 5mL 20% Na_2CO_3 ，加热煮沸。待生成的沉淀下沉后，趁热用普通漏斗过滤。于滤液中滴加 Na_2CO_3 溶液，若无沉淀生成，则说明 NaOH ， Na_2CO_3 的加入量已够，否则，再加少许 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液，重复操作。

(4) 在滤液中滴加 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，调 $\text{pH} \approx 5$ 。

(5) 将溶液移于蒸发皿中，微火蒸发浓缩至稠粥状，趁热用吸滤方法，将结晶尽量吸干。

(6) 将 NaCl 结晶移于蒸发皿中，放在电沙浴上烘干。

(7) 称量产品，计算产率。

4. 纯度检验

取少量提纯前、后的食盐，分别溶于去离子水后各分装在 3 支试管中，组成 3 组溶液，通过对照试验，检验纯度。

(1) SO_4^{2-} 的检验

在第一组溶液中，各加入 2 滴饱和 BaCl_2 溶液。

(2) Ca^{2+} 的检验

在第二组溶液中，各加入 2 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液。

(3) Mg^{2+} 的检验

在第三组溶液中，各加入 1 滴“镁试剂”[1]。

若在提纯后的食盐溶液中，均无混浊现象，且在检验 Mg^{2+} 时，无天蓝色，则表明产品纯度符合要求。

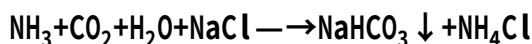
5. 思考题

- (1) 粗食盐中含有哪些杂质？如何用化学方法除去？
- (2) 如何证明你所加的沉淀剂是足量的？
- (3) 过滤操作有哪些注意事项？
- (4) 在调 pH 的过程中，若加入的 HCl 量过多，怎么办？为何要调成弱酸性（碱性行吗）？
- (5) 在浓缩结晶过程中，能否把溶液蒸干？为什么？
- (6) 在检验产品纯度时，能否用自来水溶解食盐？为什么？

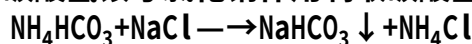
实验 28 碳酸钠的制备与分析

1. 概述

碳酸钠又名苏打，工业上叫纯碱。用途广泛。工业上的联合制碱法是将二氧化碳和氨气通入氯化钠溶液中，先生成碳酸氢钠，再在高温下灼烧，转化为碳酸钠（干态 NaHCO_3 ，在 270°C 的分解），反应式如下：



在上述第一个反应中，实质上是碳酸氢铵与氯化钠在水溶液中的复分解反应，因此可直接用碳酸氢铵与氯化钠作用制取碳酸氢钠：



2. 实验目的

- (1) 学习利用盐类溶解度的差异，通过复分解反应制取化合物的方法。
- (2) 巩固天平称量、滴定等操作。

3. 实验步骤

(1) 化盐与精制

往 150mL 烧杯中加 50mL 24% 的粗食盐水溶液。用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 和等体积的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液组成的混合溶液调至 pH 为 11 左右，然后加热至沸，吸滤，分离沉淀。滤液用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液调节 $\text{pH} \approx 7$ 。

[1] “镁试剂”为对硝基偶氮间苯二酚，在酸性溶液中为黄色；在碱性溶液中呈红色或紫色，但被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附后为天蓝色，故可依此检验 Mg^{2+} 存在与否。

(2) 制取 NaHCO_3

将盛有滤液的烧杯放在水浴上加热，控制溶液温度在 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 。在不断搅拌的情况下，分多次把 21g 研细的碳酸氢铵加入滤液中。然后，继续保温，搅拌 30min，使反应充分进行。静置，抽滤，得到 NaHCO_3 晶体。用少量水洗涤两次（除去粘附的铵盐），再抽干，称量。母液回收。

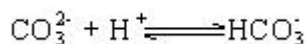
(3) 制取 Na_2CO_3

将抽干的 NaHCO_3 放在蒸发皿中，在煤气灯上灼烧 2h，即得 Na_2CO_3 。冷却后，称量。

4. 纯度 1 检验

在分析天平上准确称取两份 0.25g 产品，分别加入两个 250mL 锥形瓶中，将每份产品用 100mL 去离子水溶液，然后加入 2 滴酚酞指示剂，用盐酸标准溶液滴定至溶液由红色变到近无色、记下所用盐酸的体积。该滴定中的滴定

反应是：



所以产品 Na_2CO_3 质量分数 $\omega(\text{a}_2\text{CO}_3)\%$ 按下式计算：

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)\% = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{G} \times 100\%$$

式中： $c(\text{HCl})$ 和 $V(\text{HCl})$ 分别为盐酸标准溶液的浓度和消耗的体积，单位分别为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 L ； $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 Na_2CO_3 的摩尔质量，单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； G 为称取的产品质量，单位为 g 。

5. 思考题

(1) 从 NaCl ， NH_4HCO_3 ， NaHCO_3 ， NH_4Cl 等4种盐在不同温度下的溶解度考虑，为什么可用 NaCl 和 NH_4HCO_3 制取 NaHCO_3 ？

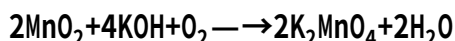
(2) 粗盐为何要精制？

(3) 在制取 NaHCO_3 时，为何温度不能低于 30°C ？

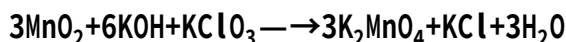
实验 29 高锰酸钾的制备

1. 实验原理

MnO_2 与碱混合并在空气中共熔，便可制得墨绿色的高锰酸钾熔体：



本实验是以 KClO_3 作氧化剂，其反应式为：



锰酸钾溶于水并可在水溶液中发生歧化反应，生成高锰酸钾：



从上式可知，为了使歧化反应顺利进行，必须随时中和掉所生成的 OH^- 。常用的方法是通入 CO_2 ：



但是这个方法在最理想的条件下，也只能使 K_2MnO_4 的转化率达66%，尚有三分之一又变回为 MnO_2 。

2. 实验目的

(1) 了解碱溶法分解矿石的原理和操作方法。

(2) 掌握锰的各种价态之间的转化关系。

3. 实验步骤

(1) 锰酸钾溶液的制备

将 3g 固体氯酸钾和 7g 固体氢氧化钾放于 60cm³ 铁坩埚中，混合均匀，小心加热。待混合物熔融后，一面用铁棒搅拌，一面把 4g 二氧化锰粉慢慢分多次加进去。以后熔融物的粘度逐渐增大，这时应大力搅拌，以防结块。待反应物干涸后，提高温度，强热 5min（此时仍要适当翻动）。

待熔融物冷却后，从坩埚中取出，在研钵中研细后连同铁坩埚都放入 250mL 烧杯中，然后加入约 100mL 去离子水浸取，浸取过程中不断搅拌，并加热以加速其溶解，用坩埚钳取出坩埚。将浸取液进行减压过滤，得锰酸钾溶液。

(2) 锰酸钾转化为高锰酸钾

将上述 (1) 所得墨绿色溶液趁热通入二氧化碳，直至全部锰酸钾转化为高锰酸钾和二氧化锰为止（可用玻璃棒蘸一些溶液，滴在滤纸上，如果只显紫色而无绿色痕迹，即可认为转化完毕）。然后用玻璃砂漏斗抽滤，弃去二氧化锰残渣。溶液转入瓷蒸发皿中，浓缩至表面析出高锰酸钾晶体，冷却，抽滤至干。晶体放在表面皿上，放入烘箱（温度 80℃）烘干

(3) 纯度分析

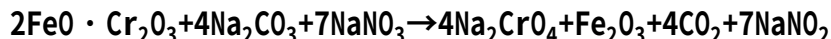
实验室备有下列药品：基准物质草酸（H₂C₂O₄）、硫酸。设计分析方案，确定所制备的高锰酸钾的百分含量。

4. 思考题

- (1) 制备锰酸钾时用铁坩埚，为什么不用瓷坩埚？
- (2) 吸滤高锰酸钾溶液时，为什么用玻璃砂漏斗？
- (3) 进行产品重结晶时，需加多少水溶解产品？
- (4) 由锰酸钾制备高锰酸钾，除本实验所用方法外，还有什么方法？
- (5) 实验中用过的容器，常有棕色垢，是何物质？如何清洗？

实验 30 由铬铁矿制备重铬酸钾和Product分析

1. 实验原理铬铁矿的主要成分为 FeO · Cr₂O₃。一般铬铁矿含 Cr₂O₃ 约 40%，除杂质铁外，还含有硅、铝等杂质。由铬铁矿制备重铬酸钾的方法：首先在碱性介质中，将铬氧化为 6 价铬酸盐：

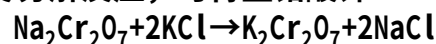


Na₂CO₃ 为熔剂，NaNO₃ 为氧化剂，与铬铁矿混合后加热熔融得到铬酸盐。用水浸取熔融物时，大部分铁以 Fe(OH)₃ 形式留于残渣中。可过滤除去，将滤液调节至 pH=7~8，氢氧化铝和硅酸等析出。过滤除去沉淀，再将滤液酸化，可得重铬酸盐：



因滤液中有 NaNO₂，酸化时酸性太强，它可将 6 价铬还原为 3 价铬，可用醋酸酸化，pH 值保持约为 5 左右。

然后利用下面的复分解反应，可得重铬酸钾：



温度对氯化钠的溶解度影响很小，但对重铬酸钾的溶解度影响较大，所以，将溶液浓缩后，冷却，即有大量重铬酸钾结晶析出，氯化钠仍留在溶液中。

2. 实验目的

- (1) 了解制备原理，掌握有关铬的化合物性质。
- (2) 练习和巩固熔融、浸取、结晶、重结晶等操作。

3. 实验步骤

(1) 氧化

称取 6g 铬铁矿粉与 4g 硝酸钠混合均匀备用。另称取 4.5g 氢氧化钠及 4.5g 碳酸钠于铁坩埚中，混匀后用小火加热直至熔融，然后将矿粉分几次加入，并不断搅拌，矿粉加完后，大火灼烧 30min，使其自然冷却。

(2) 浸取

冷却后的熔融物不易取出，可采取下述方法：加少量水于坩埚中，小火加热至沸，然后将溶液倒入烧杯内，再加水，加热，如此反复 2~3 次，即可全部取出熔块。将烧杯中的溶液及熔块加热煮沸 15min，并不断搅拌以加速溶解。稍冷后抽滤，滤渣约用 10mL 水洗涤（滤液控制在 40mL 左右）。

(3) 中和除铝

用冰醋酸（约 4~5mL）调节滤液 pH 为 7~8，此时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。加热后过滤，沉淀弃去，滤液转入蒸发皿中，再加冰醋酸调节溶液 $\text{pH} \approx 5$ （为什么要再次加冰醋酸？）。

(4) 复分解和结晶

将上述 (3) 得到的重铬酸钠溶液加入 2.5g 氯化钾，置于水浴上加热，将溶液蒸发至表面有少量晶体析出时，再调节溶液的 $\text{pH} \approx 5$ ，冷至 15~20℃，即有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 晶体析出。抽滤，用滤纸吸干晶体，称出产品质量。

(5) 重结晶

将制得的重铬酸钾溶于去离子水中（加水量约 1g 重铬酸钾加 1.5mL 水），加热使其溶解，趁热过滤（若无不溶杂质，可免去过滤）。冷却以使其结晶。抽滤，晶体用少量去离子水洗涤一次，在 40~50℃ 烘干产品，称量并计算产率。

(6) 产品含量测定

准确称取试样 2.5g 溶于 250mL 容量瓶中，用移液管吸取 25mL 放入 250mL 碘量瓶中，加入 10mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 2g 碘化钾，放于暗处 5min，然后加入 100mL 水，用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液变成黄绿色，然后加入淀粉指示剂 3mL，再继续滴定至蓝色褪去并呈亮绿色为止。由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度和用量计算出产品含量 $\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = ?$

4. 思考题

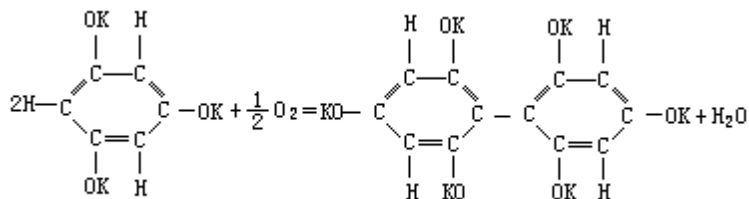
- (1) 铬酸钠溶液酸化时，为什么不能用强酸而用醋酸？
- (2) 什么是熔融、浸取？
- (3) 中和除铝，为何调节 pH=7~8，pH 过高或过低有什么影响？
- (4) 淀粉指示剂为何要在接近终点时加入？

实验 31 用氢还原法自 NiO 制备 Ni

1. 实验装置 (图 5-5)

所用管式电炉采用电阻丝加热管式炉膛来加热。

实验室常用的氢气源是通过 Zn 与 HCl 在启普发生器中作用而获得 H₂，但往往在金属锌中含有硫、砷等元素，因此这样获得的 H₂ 中常夹杂有 H₂S，SO₂，AsH₃，HCl，O₂ 及水蒸气等。为了除去它们可以利用它们的化学性质，如采用 KMnO₄ 的碱性溶液可以吸收酸性气体及还原性气体 (H₂S，SO₂，AsH₃，HCl)；为了除去 H₂ 中含的少量的 O₂，用焦性没食子酸的碱性溶液洗涤，其反应方程式如下：



而水蒸气的吸收则用浓 H₂SO₄。

2. 实验步骤

(1) 氢气净化液的配制 取 0.02mol · L⁻¹KMnO₄ 溶液与 6mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液等体积混合配成 50mL 后，注入图中所示洗瓶 2 中，取 2.5g 焦性没食子酸于 8mLH₂O 中，然后取 23g KOH 溶于 16mLH₂O 中（用时混合），注入洗瓶 3 中，另取 50mL 浓 H₂SO₄ 注入洗瓶 4 中。

(2) 仪器的安装

1) 如图 5-5 把仪器安装好

注意：

①在诸洗瓶前面，反向安装一个洗气瓶 1 作为安全瓶，以防由于压力的改变而使净化液倒灌到启普发生器中。

②管式炉应当如图 5-5 所示稍下倾。

③整个装置应当密封好。为了检查密封与否，可将活塞打开，即有氢气发生（洗气瓶中的净化液冒小气泡），而后堵住氢气出口，若洗气瓶中不再冒小气泡，说明已密封好，否则，应找教师解决密封问题。

2) 装入 NiO 及升温前的准备

若仪器不漏气，则可打开瓷管末端的橡皮塞，将预先铺平 1g NiO 的瓷舟（两个）用玻璃棒推入瓷管中间，塞紧塞子。再如前次一样试验漏气否；

若不漏气，经教师检查后，可以进行下面的实验。

在通入氢气尚未充满整个装置时，不得进行任何加热，为此必须试验氢气是否充满了整个装置，其方法如下：

旋开启普发生器活塞，令氢气以均匀可数清的气泡通入各仪器中，5min后，用干燥小试管收集 H_2 并将小试管移于灯火上（以口对着火焰），若发生强烈爆鸣声，即说明 H_2 未充满，需反复试验。直至发出的是极微弱的劈啪声，才算 H_2 已充满，若 H_2 已充满，才可以在 H_2 之出口处点燃 H_2 气，然后开始管式炉升温。

3) NiO 的还原

升温约 30min，即可达到 $700\sim 800^\circ C$ ，1g NiO 在此温度下约需 40min 左右即可完成还原反应。

4) 装置的拆除

为了加速冷却，在还原完毕后，可以将管式炉缓缓抽出瓷管（瓷管及整个装置不动），瓷管两端以铁夹夹住。在大气中冷却至室温方可关上活塞，断掉 H_2 气源，拆除装置，一切复原。

5) 产量与质量检查

将所得之 Ni 粉取出，隔着一张薄纸用磁铁检验产品，与 NiO 对照，说明什么问题？

称取 Ni 粉质量，并计算产率。

3. 思考题

(1) 洗气瓶 1 为安全瓶，如何安装？其余洗气瓶内装什么溶液？起什么作用？

(2) 管式炉为何要稍下倾？

实验 32 三草酸合铁（III）酸钾的合成和结构测定

1. 概述

(1) 合成方法

该配合物可用三氯化铁直接与草酸钾反应合成。利用该配合物在 $0^\circ C$ 水中溶解度较小的特性，将溶液冷却到 $0^\circ C$ 而得到产物。

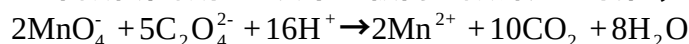
合成的 $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 是一种亮绿色晶体，易溶于热水，难溶于丙酮等有机溶剂。它是光敏物质，遇光分解。

(2) 产物化学式的确定

1) 用重量分析法测定结晶水。

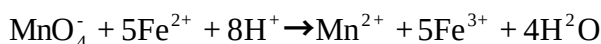
2) 用高锰酸钾法测定草酸根含量。

其原理为：草酸根在酸性介质中可被高锰酸钾定量氧化，反应式：



用已知浓度的高锰酸钾标准溶液滴定草酸根，由消耗高锰酸钾的量，便可求出与之反应的草酸钾的量。

3) 铁含量的测定。先用还原剂把铁离子还原为亚铁离子，再用高锰酸钾标准溶液滴定亚铁离子，反应式：



由消耗高锰酸钾的量，计算出亚铁离子的量。

4) 钾含量的确定。由草酸根和铁含量的测定可知每克无水盐中所含铁和草酸根的物质的量 n_1 和 n_2 ，则可求得每克无水盐中所含钾物质的量 n_3 。

当每克盐各组分的 n 已知，并求出 n_1 ， n_2 ， n_3 的比值，则此化合物的化学式便可以确定。

(3) 配合物中心体电子结构的确定

某些物质本身不呈现磁性，但在外磁场作用下会诱导出磁性，表现为一个微观磁矩，其方向与外磁场方向相反。这种物质称为反磁性物质。

有的物质本身就具有磁性，表现为一个微观的永久磁矩。由于热运动，排列杂乱无章，其磁性在各个方向上互相抵消，但在外磁场作用下，会顺着外磁场方向排列，其磁化方向与外磁场相同，产生一个附加磁场，使总的磁场得到加强。这种物质称为顺磁性物质。顺磁性物质在外磁场作用下也会产生诱导磁矩，但其数值比永久磁矩小得多。离子若具有一个或更多个未成对电子，则像一个小磁体，具有永久磁矩，在外磁场作用下会产生顺磁性。又因顺磁效应大于反磁效应，故具有未成对电子的物质都是顺磁性物质。其有效磁矩 μ_{eff} 可近似表示为：

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n'(n'+2)} \quad (1)$$

n' 表示未成对电子数目。如能通过实验求出 μ_{eff} ，推算出未成对电子数目，便可确定离子的电子排列情况。 μ_{eff} 为微观物理量，无法直接由实验测得，须将它与宏观物理量磁化率联系起来。有效磁矩与磁化率的关系为：

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84\sqrt{xMT} \quad (2)$$

式中： x ——磁化率；

M ——相对分子质量；

T ——热力学温度，K。

物质的磁化率可用古埃磁天平测量。古埃法测量磁化率的原理如下：

顺磁性物质会被不均匀外磁场一端所吸引，而反磁性物质会被排斥，因此，将顺磁性物质或反磁性物质放在磁场中称量，其质量会与不加磁场时不同。顺磁性物质被吸引，其质量增加；反磁性物质被磁场排斥，其质量减少。

求物质的磁化率较简便的方法是以顺磁性莫尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率为标准，控制莫尔盐与样品实验条件相同，此时待求物质的磁化率与莫尔盐的磁化率的关系如下式所示：

$$\frac{x}{x_s} = \frac{\Delta m}{\Delta m_s} \cdot \frac{m_s}{m}$$

$$\text{则} \quad x = x_s \cdot \frac{m_s}{\Delta m_s} \cdot \frac{\Delta m}{m} \quad (3)$$

式中： m_s ——装入样品管中的莫尔盐的质量，g；

m ——装入样品管中的待测样品的质量，g；

Δm_3 ——莫尔盐加磁场前后质量的变化, g;

Δm ——待测样品加磁场前后质量的变化, g。

已知, $x_s = \frac{9500}{T+1} \cdot 10^{-6}$, T为热力学温度。通过(3)式求出物质的 x

, 代入(2)式便可求得 μ_{eff} 。将其代入(1)式, 可求出 n' 。

2. 实验目的

- (1) 掌握合成三草酸合铁(III)酸钾的操作技术。
- (2) 掌握确定化合物化学式的基本原理及方法。
- (3) 学习测定物质磁化率的基本原理及操作方法。

3. 实验步骤

(1) 三草酸合铁(III)酸钾的制备

将 8mL FeCl_3 溶液 (0.4g FeCl_3/mL), 加到 20mL 含有 $12\text{gK}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热溶液中。冷却此溶液至 0°C , 保持此温度直到结晶完全。倾出母液, 产物进行重结晶, 将晶体溶于约 20mL 热水中, 再冷却到 0°C , 待其析出晶体, 然后吸滤, 用 10% 醋酸溶液洗涤晶体一次, 再用丙酮洗涤两次。最后在空气中干燥、称量。

(2) 产物化学式的确定

将所得产物用研钵研成粉状, 贮存待用。

1) 结晶水的测定

① 将两个 $\phi 2.5\text{cm} \times 4.0\text{cm}$ 的称量瓶放入烘箱中, 在 110°C 下干燥 1h, 然后放于干燥器中冷却至室温, 称量。重复上述操作至恒重 (即两次称量相差不超过 0.3mg)。

② 精确称取 0.5~0.6g 产物两份, 分别放入两个已恒重的称量瓶中。置于烘箱中, 在 110°C 下干燥 1h, 再在干燥器中冷至室温, 称量。重复干燥、冷却、称量等操作, 直至恒重。

根据称量结果, 计算结晶水含量 (每克无水盐所对应结晶水的 n 值)。

2) 草酸根含量的测定

① 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液的配制

称取配制 300mL 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液所需的固体 KMnO_4 (用什么天平称量?), 置于 400mL 烧杯中, 加入约 200mL 去离子水, 加热至沸, 以使固体溶解。冷却后, 将溶液倒入棕色试剂瓶中, 稀释至约 300mL, 摇匀。在暗处放 6~7 天 (使水中的还原性杂质与 KMnO_4 充分作用) 后, 用玻璃砂芯漏斗过滤, 除去 MnO_2 沉淀。滤液贮存在棕色试剂瓶中, 摇匀后即可标定和使用。

② 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液的标定

精确称取 (用什么天平称量?) 3 份 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (每份 0.15~0.18g), 分

别放入 250mL，锥形瓶中，并加 50mL 水。待 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶解后，加入 15mL 浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 。从滴定管中放出约 10mL 待标定的 KMnO_4 溶液到锥形瓶中，加热至 $70\sim 85^\circ\text{C}$ ，（不高于 85°C ），直到紫红色消失。再用 KMnO_4 溶液滴定热溶液，直到微红色在 30s 内不消失。记下消耗的 KMnO_4 溶液体积，计算其准确浓度。

③ 草酸根含量的测定

将合成的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末在 110°C 下干燥 1.5~2.0h。然后放在干燥器中冷却、备用。

精确称取 0.18~0.22g 干燥过的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 样品 3 份，分别放入 3 个 250mL 锥形瓶中，加入 50mL 水和 15mL 浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 。用 KMnO_4 标准溶液滴定（方法与②相同），计算每克无水化合物所含草酸根的 n_1 值。

滴定完的三份溶液保留待用。

3) 铁含量的测定

在实验 2) ③所保留的溶液中加入还原剂锌粉，直到黄色消失。加热溶液 2min 以上，使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，过滤除去多余的锌粉。滤液放入另一干净的锥形瓶中，洗涤锌粉，使 Fe^{2+} 定量转移到滤液中，再用 KMnO_4 标准溶液滴定至微红色。计算所含铁的 n_2 值。

由测得的 n_1 和 n_2 值，计算所含钾的 n_3 值，由 n_1, n_2, n_3 求算化合物的化学式。

(3) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 磁化率的测定

1) 莫尔盐与待测样品研细过筛备用。

2) 取一支干燥样品管挂在天平的挂钩上，调节样品管的高度，使样品管的底部对准磁铁的中心线。在不加磁场的情况下，称得空样品管的质量 m_0 。取下样品管，将研细的莫尔盐装入管中，样品的高度约 15cm（准确到 0.5mm），置于天平的挂钩上，在不加磁场的情况下称量得 m_1 ，接通电磁铁电源，电流调至 5A（磁通密度 B 约为 0.5T），在该磁场强度下称得质量 m_2 ，并记录样品周围的温度。

3) 在相同磁场强度下，用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 取代莫尔盐重复步骤 2)。

4) 根据实验数据求出 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 μ_{eff} 。

由 μ_{eff} 确定 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 中 Fe^{3+} 的最外层电子结构。

4. 思考题

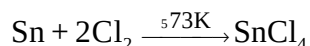
(1) 根据三草酸合铁(III)酸钾的性质，该化合物应如何保存？

(2) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶水的测定采用烘干脱水法， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等物质能否用比法脱水？为什么？

(3) 标定 KMnO_4 溶液时，溶液酸度对反应有无影响？若在弱酸性介质中反应，将会产生什么现象？

实验 33 无水四氯化锡的制备（微型实验）

熔融的金属锡（熔点 231°C）在 300°C 左右。能直接与氯作用生成无水四氯化锡：



纯 SnCl_4 是无色液体，但一般由于溶有 Cl_2 而呈黄绿色。它在空气中极易水解：



水解生成的 HCl 在空气中发烟。因此制备 SnCl_4 要控制在无水体系中进行，容器要干燥，与大气相通部分必须连结干燥装置。

2. 实验目的

- (1) 通过无水四氯化锡的制备，了解非水体系制备方法。
- (2) 掌握氯气制备和净化。
- (3) 了解微型无机制备实验的特点。

3. 实验步骤

(1) 将干燥好的各部分仪器按图 5-6 连接好，检查其严密性，在二颈瓶中装入 3g KMnO_4 固体，恒压漏斗中放入 5mL 浓 HCl ，支口管的一端装入 0.5g 锡粒，使氯气导管几乎接触到金属锡。

(2) 让浓 HCl 慢慢滴入 KMnO_4 中，均匀地产生氯气并充满整套装置以排除装置中的空气和少量水气。然后加热锡粒，使其熔化，熔融的锡与氯气反应而燃烧。逐滴加入浓 HCl ，控制氯气的流速，气流不能太大。生成的 SnCl_4 蒸气经冷却后储存于接收管内。没有反应的 Cl_2 气由尾端的 NaOH 溶液吸收。

(3) 待锡粒反应完毕，停止加热，取下接收管，迅速盖好塞子，称重并计算产率。同时停止滴加浓 HCl ，剩余的少量 Cl_2 气用 NaOH 吸收。

4. 思考题

- (1) 制备易水解物质的方法有何特点？
- (2) 制备 SnCl_4 时，反应前若不排尽装置中的空气和水，对反应有什么影响？

