

选定物质的量的基本单元的最佳方法*

——最小公倍数法

张汝廉

(郑州工学院化工系)

摘 要: 作者提出一个选定物质的量的基本单元的最佳方法——最小公倍数法, 简单实用, 解决了在分析化学计算中应用 SI 与等物质的量规则的关键问题, 使分析化学计算实现规范化。

关键词: 物质的量, 基本单元, 滴定分析, 化学计算

中国图书分类号: TQ 015

为推行国际单位制 (SI), 执行国家法定计量单位, 国内现行的分析化学^[1, 2]及专业书刊, 均使用 SI 单位, 取消了当量以及由此派生的克当量、克当量数、克当量浓度和当量定律。为了解决当量废除后, 分析化学计算的规范化问题, 1984 年^[3]提出以“等物质的量规则”取代计算中长期使用的当量定律, 曾引起热烈地讨论^[4, 5], 其焦点在于对物质的量的基本单元的理解与怎样选定基本单元的问题。作者通过教学实践研究论证, 提出一个选择基本单元的最佳方法——最小公倍数法, 有利于比较圆满地解决在分析化学中应用 SI 单位, 以等物质的量规则取代当量定律的问题, 促使分析化学计算实现规范化。

1 基本单元的选择

在使用 SI 单位进行分析化学计算时, 恰当地选定与计算有关的物质的基本单元是个关键问题。这也是近几年化学家们讨论的热点。

怎样选定物质的基本单元? SI 在摩尔定义中明确规定^[6]: “摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原子、分子、离子及其它粒子, 或是这些粒子的特定组合”。这里所指的基本单元可以是物质实际存在的、或想象存在的、或根据实际需要任意组合种种粒子或特定组合。作者认为所谓任意组合或特定组合并不是随意乱来, 而是要遵循化学的客观规律, 按照实际需要, 结合具体反应来选定。如果基本单元的选择比较恰当, 将会减少运算程序, 使分析化学计算规范化。目前在分析化学计算中选择基本单元的方法有三种:

①单纯的化学式法——以反应式中的化学式 (不包括化学计量数) 作为基本单元^[2]。

* 收稿日期: 1990-06-16

②带化学计量数的化学式法——以反应式中包括化学计量数的化学式作为基本单元^{〔3〕}

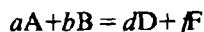
③标准溶液法——按以往惯用的当量概念, 先确定作为标准溶液的物质的基本单元, 再以此为基准来确定与之反应的物质的基本单元^{〔7〕}。

上述确定基本单元的三种方法, 均符合 SI 规定, 是可行的。但是, 在①法中所取基本单元没考虑参与反应的各物质的化学计量数, 只好依据反应中各物质的物质的量之比(以往称为摩尔比)为系数进行计算, 无法应用等物质的量反应规则, 难以使分析化学计算规范化。在②法中, 当反应物的化学计量数比较大时, 其基本单元的摩尔质量很大, 则其物质的量浓度很小, 不便于实际运算, 常常要对基本单元加以变换。采用①②法选择基本单元, 都无法充分利用原有的分析数据资料, 而带来诸多不便。在③法中虽与以往习惯相近, 可利用原有的分析数据资料, 但必须先确定标准溶液的物质的基本单元作为基准参比单元, 这对初学者不易接受。而且某些标准溶液的基本单元也随滴定反应的不同而不同, 则必须重新选定基本单元。因此作者认为, 这三种选择基本单元的方法, 虽各有所长, 但都存在一定的局限性, 实非最佳途径。

2 选定基本单元的最佳方法——最小公倍数法

以最小公倍数法确定基本单元, 就是用有关物质的化学计量数的最小公倍数, 去除相关的化学计量数, 连同化学式作为基本单元。

设滴定反应为



反应物化学计量数 a 、 b 的最小公倍数为 x , 则

$$A \text{ 的基本单元为 } \left(\frac{a}{x} A\right)$$

$$B \text{ 的基本单元为 } \left(\frac{b}{x} B\right)$$

当滴定到达化学计量点时, 则它们的物质的量相等

$$n\left(\frac{a}{x} A\right) = n\left(\frac{b}{x} B\right)$$

$$c\left(\frac{a}{x} A\right)v(A) = c\left(\frac{b}{x} B\right)v(B)$$

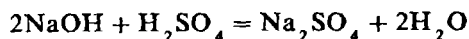
$$\text{或 } c\left(\frac{a}{x} A\right)v(A) = \frac{m(B)}{M\left(\frac{b}{x} B\right)}$$

式中: n —物质的量(mol) c —物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

V —溶液的体积(L) m —物质的质量(g)

M —基本单元的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

例1、酸碱滴定



反应式中反应物化学计量数的小公倍数为2, 则

NaOH的基本单元为 $(\frac{1}{2}\text{NaOH})$ 即 (NaOH)

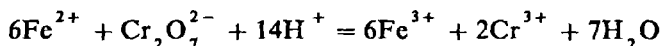
H_2SO_4 的基本单元为 $(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$

当滴定到达化学计量点时, 则有

$$n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)V(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$$

例2、氧化还原滴定



反应式中与计算有关的 Fe^{2+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的化学计量数的最小公倍数为6, 则

Fe^{2+} 的基本单元为 $(\frac{6}{6}\text{Fe}^{2+})$ 即 (Fe^{2+})

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的基本单元为 $(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

当滴定至终点时, 则有

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$C(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = C(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$\text{或 } C(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

从上述二个直接滴定的例子, 不难看出, 用最小公倍数法选定基本单元, 不仅简便易行, 而且准确可靠。因为这样选定基本单元, 是遵循化学反应规律, 以反应中质子(或电子)的得失相等原则为依据的。以相当于1个质子(或电子)为单元所组合的基本单元数在反应中彼此是相等的。那么, 各反应物的物质的量必然相等。这完全符合质量平衡、电荷平衡、质子平衡和等物质的量规则。

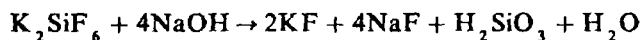
这样选定基本单元, 其特定组合是符合SI中物质的量与摩尔定义中关于基本单元的规定的。而且与以往的习惯相近, 既承前启后, 又易于接受, 这样选定基本单元, 其摩尔质量在数值上和以往的克当量恰好是相等的, 可以全部地利用以往的数据资料。

对于间接滴定分析结果的计算, 由于反应过程较复杂, 可依据综合反应式采用最小公倍数法也很容易确定其基本单元。

例3、用氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量。将硅酸盐试样用碱分解, 转化为可溶性硅酸盐。在 KCl 、 KF 存在下生成氟硅酸钾沉淀, 过滤并洗涤沉淀, 然后溶于热水中, 用标准碱溶液滴定。计算 SiO_2 的含量。反应式如下:



将① + 4②得



由上式可知 K_2SiF_6 与 NaOH 的化学计量数的最小公倍数为4,则

K_2SiF_6 的基本单元为 $(\frac{1}{4}\text{K}_2\text{SiF}_6)$.

NaOH 的基本单元为 $(\frac{1}{4}\text{NaOH})$ 即 (NaOH)

而 $\text{SiO}_2 \sim \text{K}_2\text{SiF}_6$

则 SiO_2 的基本单元应为 $(\frac{1}{4}\text{SiO}_2)$

当用 NaOH 溶液滴定水解生成的 HF , 到达终点时, 有如下关系:

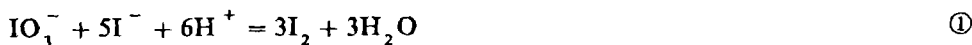
$$n(\frac{1}{4}\text{SiO}_2) = n(\frac{1}{4}\text{K}_2\text{SiF}_6) = n(\text{HF}) = n(\text{NaOH})$$

$$\frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\frac{1}{4}\text{SiO}_2)} = C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})$$

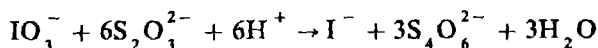
故 SiO_2 的质量分数为:

$$\omega = \frac{C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\frac{1}{4}\text{SiO}_2)}{m_s}$$

例4、用 KIO_3 为基准物标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。反应如下:



将3② + ①得



由此式可知, IO_3^- 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的化学计量数的最小公倍数为6, 则

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的基本单元为 $(\frac{6}{6}\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 即 $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

IO_3^- 的基本单元 $(\frac{1}{6}\text{IO}_3^-)$

当滴定到化学计量点时, 有

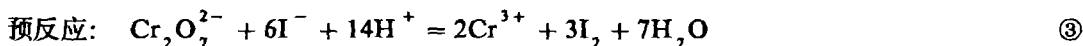
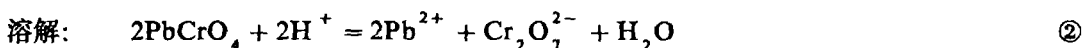
$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\frac{1}{6}\text{IO}_3^-)$$

$$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)}$$

$$\text{故 } C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\frac{1}{6}\text{KIO}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

例5、用碘法测 Pb^{2+} ，先加 K_2CrO_4 使 Pb^{2+} 沉淀为 PbCrO_4 ，然后将沉淀于酸中，加过量 KI ，析出 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，求算铅的含量。

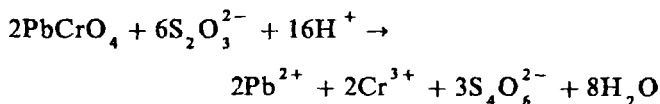
反应过程如下：



这是氧化还原滴定法中利用间接碘法间接测定非氧化还原性物质的一个例子。 Pb^{2+} 在反应前后没有变价，如果按照 Pb^{2+} 所相当于得失电子多少去推算当量，尽管可以得出 Pb^{2+} 的当量为 $\text{Pb}^{2+}/3$ ，但其过程繁琐，不仅费力而且费解。

如果用最小倍数法来选定 pb^{2+} 的基本单元，则很简单。

将②+③+3④可得



从上式不难看出，与计算有关的 Pb^{2+} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的化学计量数的最小公倍数为6，则

$$\text{Pb}^{2+} \text{ 的基本单元为 } (\frac{2}{6}\text{Pb}^{2+}) \text{ 即 } (\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+})$$

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ 的基本单元为 } (\frac{6}{6}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \text{ 即 } (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

根据等物质的量反应规则，有

$$n(\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$\frac{m(\text{Pb}^{2+})}{M(\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+})} = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

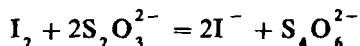
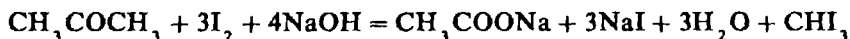
故 Pb^{2+} 的质量分数为：

$$\omega_{\text{Pb}} = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M(\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+}) / m_s$$

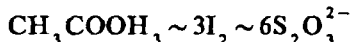
以最小公倍数法确定基本单元，对于络合滴定、沉淀滴定以及有机反应的滴定、涉及歧化反应的滴定分析计算，都是适用的。

例6、测定丙酮的含量时，称取试样于盛有氢氧化钠溶液的碘量瓶中，加入已知过量的碘标准液。放置一定时间后，用硫酸将溶液调至微酸性，立即用硫代硫酸钠溶液滴定至淀粉指示剂褪色。

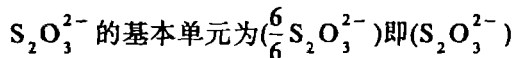
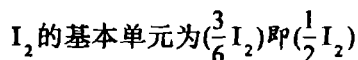
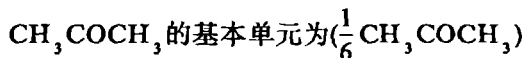
此例是氧化还原滴定法的返滴定, 其反应如下:



由反应式可知:



它们的化学计量数的最小公倍数为6, 则



依据等物质的量反应规则, 可知

$$n(\frac{1}{6}\text{CH}_3\text{COCH}_3) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2)_{\text{总}} - n(\frac{1}{2}\text{I}_2)_{\text{余}} = n(\frac{1}{2}\text{I}_2)_{\text{总}} - n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$\frac{m(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{M(\frac{1}{6}\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = C(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

故丙酮的质量分数为

$$\omega = \frac{[C(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})]M(\frac{1}{6}\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{m}$$

3 结束语

3.1 本文所提出的选定物质的量的基本单元的方法——最小公倍数法, 具有普适性。它适用于所有类型和方式的滴定法, 包括复杂的多步反应或有机反应的滴定分析计算, 以及分解反应、歧化反应的化学计算均可适用。限于篇幅, 没有全部举例。

3.2 利用本法选定基本单元, 符合 SI 规定。它是以一个质子 (或电子) 或相当于一个质子 (或电子) 为单元所组合的特定组合。

3.3 本法简便易行, 在计算过程中不需要其它的基本单元作为标准或进行基本单元的换算, 可减少运算程序。

3.4 利用本法选定的基本单元, 其摩尔质量在数值上等于以往惯用的克当量, 可充分利用已有的分析化学数据资料。

3.5 以本法选定基本单元, 可应用等物质的量反应规则, 使分析化学计算规范化。

3.6 本法易于掌握, 有利于全面统一实行法定计算单位, 且可节约大量的教学时数, 有利于化学教学的全面改革和提高。

参 考 文 献

- (1) 邵令娴主编.分析化学.高等教育出版社 1987
- (2) 华东化工学院分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组编.分析化学. (第3版). 高等教育出版社 1989
- (3) 赵梦月.化学通报. (5) 58 1986.
- (4) 洪乾元.化学通报. (5) 63 1986.
- (5) 张琢基.SI 知识与资料. (2) 9 1987.
- (6) 刘天和.化学通报. (10) 55 (1983).
- (7) 张铁恒.分析化学中的法定计量单位. 水利电力出版社 1987.
- (8) 浙江大学分析化学教研组编.分析化学习题集 (第1版). 人民教育出版社. 107 1980.

The Optimum Method of Choosing the Elementary entity of Amount of Substance ——Lowest Common Multiple Method

Zhang Rulian
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The author propose the optimum method of choosing the elementary entity of substance, that is lowest common multiple method (L,C,M,method).It is simple and practical. The Method is a solution to the key problem created in applying SI and equal amount of substance reaction rule .It is also good for achieving standardization in analytical chemistry calculation.

Keywords: Amount of substance,Elementary entity, Titrimetric analysis,Stoichiometry