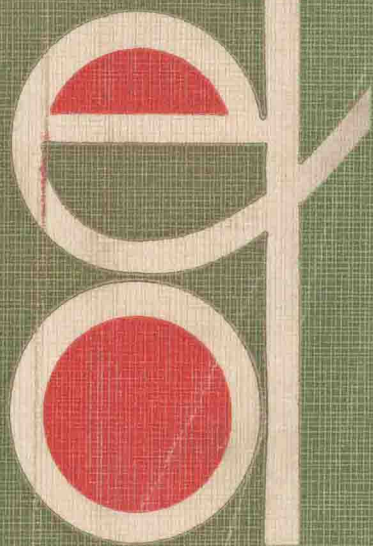


SEVENTH EDITION

Calculations of
Analytical Chemistry

分析化學計算

楊寶旺編譯



東華書局印行

分析化學計算

CALCULATIONS
OF
ANALYTICAL CHEMISTRY

江苏工业学院图书馆
藏书章

編譯

東華書局印行



版權所有·翻印必究

中華民國五十九年三月初版

中華民國六十六年三月三版

分析化學計算

(全一冊)

定價 新臺幣八十元整

(外埠酌加運費運費)

編譯者	楊	寶	旺
發行人	卓	鑫	淼
出版者	臺灣東華書局股份有限公司		
	臺北市博愛路一〇五號		
	電話：3819470 郵撥：6481		
印刷者	中臺印刷廠		
	臺中市公園路三十七號		

內政部登記證內版臺業字第一〇三一號

(58022)

譯 者 序

分析化學對於化學之真正理解及應用上爲不可缺少之課程，且爲地學、農學、醫學、藥學、生物學等之基礎。在工學及商品學上，材料之處理，商品本質之推究，均需分析化學之知識。因此在大專院校中與理、農、工、醫、藥等有關之各科系，無不以分析化學爲必修課程。

然而在短期課程因授課時數之不敷，一般不得不偏重於實驗操作，不能充分考察理論及養成計算能力。學生必須在課外設法補足。至於實驗設備及實驗經費不足，不能供給學生充分作練習實驗之學校，更需藉計算能力之養成以增進其教學效果。Hamilton 等所著“分析化學計算”即爲了此種需要而寫。

原著對於各項理論敘述簡潔，條理分明，且舉例甚多；對於各例題均加以詳盡之解析。學生研讀本書不但可彌補學校教育之不足，且可收事半功倍之效。

本書爲原著第七版之重要部分翻譯。原著者將全書分成九部分，本書爲適於初學者之參考起見，僅將前三部分予以譯述；並將第九部分之答案分開，列在各習題之後以便核對。至於第四至第八部分則屬於儀器分析範圍，雖有頗多可貴之特殊陳述及例題，但涉及內容較深，必須有較長之說明及高度之知識方可從事計算，因此未予譯出。

本書譯述時雖曾一再考正校訂，譯筆及印刷仍恐難免疏漏，敬希專家學者，不吝賜正，俾供再版時修訂。

楊 寶 旺

於民國五十九年三月

第一部 一般分析

(General Analysis)

目 次

第一部 一般分析

第一章 數學運算

1-1	分析化學之區分	1
1-2	重量測定之誤差	1
1-3	精密度及準確度	2
1-4	精密測定	2
1-5	測定之捨棄	4
1-6	支配正當保留有效數字之規則	5
1-7	關於解數值問題之習慣	7
	問題(1-1~1-22)	8
1-8	對數之運用	10
1-9	計算尺之運用	12
1-10	列線圖解	12
	問題(1-23~1-28)	12

第二章 化學方程式

2-1	化學方程式之目的	15
2-2	化學方程式之形式	15
2-3	酸類, 鹽基類, 及鹽類之電離	16
2-4	未涉及氧化反應之離子方程式	17
2-5	氧化數	19
2-6	離子氧化還原方程式	20
	問題(2-1~2-8)	23

2 分析化學計算

第三章 根據化學式及方程式之計算

3-1	化學式之數學意義	27
3-2	式量	27
3-3	化學方程式之數學意義	28
3-4	基本氣體定律	31
3-5	水汽之校正	33
3-6	氣體體積分析	33
3-7	吸收法	35
3-8	燃燒法	37
	(問題3-1~3-62)	39

第四章 溶液之濃度

4-1	濃度單位	48
4-2	每單位體積之克數	48
4-3	百分組成	48
4-4	比重	48
4-5	體積比	49
4-6	摩爾及式量溶液	49
4-7	當量及規定溶液	50
4-8	涉及當量, 毫當量, 及規定濃度之簡單計算	51
	問題(4-1~4-18)	55

第五章 反應及平衡常數

5-1	熱化學方程式	58
	問題(5-1~5-12)	61
5-2	濃度對反應速率之效應	63
5-3	第一級反應	63
5-4	第二級反應	65
5-5	較高級之反應	67
5-6	溫度對反應速率之影響	67

5-7	催化劑對於反應速率之影響	67
	問題(5-13~5-33)	68
5-8	質量作用原理	71
5-9	水之離子積常數	73
5-10	pH 值	74
	問題(5-34~5-41)	75
5-11	電離常數	76
5-12	共離子效應。緩衝溶液	79
5-13	勒沙特烈原理	81
5-14	多鹽基性酸之電離。聯立平衡	81
5-15	活性及活性係數	84
5-16	錯離子之解離常數	85
	問題(5-42~5-83)	87
5-17	溶解度積	92
5-18	分別沈澱	96
	問題(5-84~5-130)	97
5-19	緩衝溶液在分析分離上之應用	102
5-20	硫化氫沈澱中之酸度之控制	104
5-21	由錯離子形成之分離方法	105
	問題(5-131~5-148)	106

第六章 氧化還原電位

6-1	電流與氧化還原反應之關係	109
6-2	標準電極電位	109
6-3	形式電位	112
6-4	寫半電池反應方程式之規則	112
6-5	以半電池反應論氧化還原方程式	113
6-6	由其他電極電位求計一電極電位	116
6-7	電極電位與濃度間之關係	116

4 分析化學計算

6-8 氧化還原反應進行程度之計算	119
6-9 由電極電位求計平衡常數	120
問題(6-1~6-40)	122

第二部 重量分析

第七章 化學天秤

7-1 化學天秤之靈敏度	129
7-2 稱量法	130
7-3 改變空氣中之重量為真空中重量	131
7-4 砝碼之補正	133
問題(7-1~7-18)	135

第八章 重量分析計算

8-1 定比定律在重量分析計算上之應用	138
8-2 重量因數	140
8-3 百分數之求計	141
問題(8-1~8-24)	142
8-4 原子量之計算	145
問題(8-25~8-32)	145
8-5 關於因數衡量試樣之計算	147
問題(8-33~8-36)	148
8-6 求計一定反應所需試劑之體積	148
8-7 試劑混合物之濃度計算	151
問題(8-37~8-67)	154
8-8 間接重量法	158
問題(8-68~8-92)	160

第九章 由報告之百分數所作之計算

9-1 涉及脫去或引入一成分之計算	164
-------------------------	-----

9-2	揮發同時發生氧化或還原之場合	166
	問題(9-1~9-20)	167
9-3	由化學分析求分子式	170
9-4	一礦物實驗式之求計	172
9-5	呈異質同形置換之礦物之化學式之求計	174
	問題(9-21~9-66)	175

第三部 容量分析

第十章 容器之補正

10-1	容量分析用容器	181
10-2	真實體積之求計	181
	問題(10-1~10-11)	184

第十一章 中和法(酸滴定法及鹼滴定法)

11-1	容量分析之區分	186
11-2	中和法之當量	186
	問題(11-1~11-13)	188
11-3	由混合類似成分配成溶液之規定濃液	190
	問題(11-14~11-19)	190
11-4	體積-規定濃度-毫當量關係	191
11-5	調整一溶液成所欲規定濃度	192
	問題(11-20~11-32)	193
11-6	反應溶液間之體積及規定濃度間關係	194
	問題(11-33~11-41)	195
11-7	溶液規定濃度之決定	196
11-8	轉換數據為毫當量	198
	問題(11-42~11-63)	198
11-9	由滴定值求計百分數純度	202

11-10 間接容量法	204
問題(11-64~11-82)	205
11-11 滴定溶液之體積對百分數具一定關係之問題	208
問題(11-83~11-90)	209
11-12 各成分在混合物中存在比例之測定	211
11-13 發煙硫酸之分析	212
問題(11-91~11-105)	214
11-14 指示劑	216
11-15 當量點	217
11-16 在滴定過程中氫離子濃度之變化	218
11-17 鹽水解度之求計	224
問題(11-106~11-138)	225
11-18 碳酸鈉之滴定	229
11-19 涉及利用二種指示劑之分析	229
11-20 滴定體積對試樣組成之關係	234
問題(11-139~11-152)	235
11-21 磷酸鹽混合物之分析	237
問題(11-153~11-158)	238

第十二章 氧化還原法(氧化滴定法及還原滴定法)

12-1 基本原理	240
12-2 氧化劑及還原劑之當量	240
12-3 氧化還原法之計算	246
問題(12-1~12-18)	246
12-4 高錳酸鉀法	248
12-5 重鉻酸鹽法	255
12-6 硫酸銻或銻酸鹽法	256
問題(12-19~12-84)	258

12-7	碘酸鹽法	268
	問題(12-85~12-125)	272
12-8	碘酸鹽法	278
12-9	溴酸鹽法	279
	問題(12-126~12-138)	280
第十三章 沈澱法(沈澱滴定法)		
13-1	沈澱法中之當量	283
	問題(13-1~13-24)	285
第十四章 錯離子形成法(錯合物滴定法)		
14-1	錯合物滴定法中之當量	289
14-2	有機螯合劑	292
	問題(14-1~14-25)	294
附 錄	299

第一章 數學運算

Mathematical Operations

1-1 分析化學之區分 (Divisions of Analytical Chemistry)

分析化學通常分成定性分析 (qualitative analysis) 及定量分析 (quantitative analysis)。一化合物或混合物以定性分析之方法分析決定存在之組成或成分；一化合物或混合物以定量分析之方法決定存在之組成或成分之比例。

定性分析之計算大多數限於有關平衡常數及簡單重量及體積之關係。定量分析之計算較為廣泛且以得自謹慎測定之化學物質之質量及體積之數據為基礎。

1-2 定量測定之誤差 (Error in quantitative Measurements)

定量分析，如同科學之其他領域，由於其所得之數據及數值結果常有誤差，且同一量之獨立測定，甚至在顯然相同之條件下行之，也通常有某程度之差別。

誤差可分為確定誤差 (determinate errors) 及無規誤差 (random errors)。

確定誤差為固定於一定方法之誤差而從一測定至另一測定有一固定之程度且有如此之性質，其大小可確定，效應可忽略或至少可大為減少。包括 (1) 儀器誤差 (instrumental errors)，例如利用不等長桿天秤所發生之誤差；(2) 個人誤差 (personal errors)，例如由一貫地確定顏色變化太慢所發生之誤差；(3) 方法誤差 (methodic errors)，例如在已秤量沉澱中外來物質之存在所發生之誤差。確定誤差通常可由補正

(calibration) 或由其他實驗方法而改正之。

無規誤差為多少超出觀測者控制之誤差而其符號及大小僅憑機會確定之。可能因溫度及壓力之升降，觀測者無法估計刻度之正確的分數部分，及眼睛長時間使用所至之一般疲勞等之因素而發生。其等為事實之特徵，正及負誤差似乎均等發生。因此之故，僅遭受無規誤差之一系列類似觀測之數值結果之算術平均可取之為最可能數值。

1-3 精密度及準確度 (Precision and Accuracy)

數值之精密度為其與實質上在同一條件下所獲得數值間一致之程度。數值之準確度為其與真實值 (true value) 間一致之程度。因真實值除非在某種限度內無從獲悉，故一數值之準確度除非在某種限度內無從獲悉。數值結果可能具有高度精密度而仍因一個或更多之尚未證實及改正之確定誤差之效應之故具有低準確度。

二數值間之差可以絕對差 (absolute difference) 或相對差 (relative difference) 表示之 (後者通常以千分之幾 parts per thousand 表示)。數值 2.431 與 2.410 間之絕對差為 0.021；相對差為 $\frac{0.021}{2.4} \times 1,000 =$ 千分之 8.7 (= 8.7 p.p.t.)。

一數值結果與真實值間之絕對差為結果之絕對誤差 (absolute error)；一數值結果與真實值間之相對差為結果之相對誤差 (relative error)。在上述場合，若 2.431 為真實值，則數值 2.410 之絕對誤差為 0.021 而其相對誤差為 8.7 p.p.t.

1.4 精密測定 (Precision Measures)

在一定量的一系列獨立的測定中，若已有效的除去或改正確定誤差，則所得數值之平均值可視為該系列之最可能數值，而此平均值精密度之量度可視為結果與該未知真實值之可能差之限度之量度。故為結

果之可靠性 (reliability) 之量度。

設一定量之一系列獨立測定中其誤差完全無規，且設已得下列九個數值：

31.62	31.76	31.60
31.47	31.71	31.60
31.64	31.53	31.71

其平均值 (\bar{x}) 可由各個別值之和除以測定數 (n) 而得之。數值多時可視此平均值較各個別值為有效數字。上述例中平均值為 31.627。任一值與此平均值之差為該值從平均值之偏差 (deviation, x_i)。上例各偏差 (與符號無關) 如下：

0.007	0.133	0.027
0.157	0.083	0.027
0.013	0.097	0.083

單一測定 (single measurement) 之平均偏差 (average deviation) (d), 為各個別測定偏差之平均值；

$$d = \frac{\sum x_i}{n}$$

其中 $\sum x_i$ 表示從平均值之各個別偏差之和。在此場合其平均偏差為 0.070 而表示該系列之一平均獨立測定可能與最可能值之差量。

然而往往知曉平均值之精密度或可靠性較分量度更為重要。平均值之平均偏差 (average deviation) (D) 在數值上等於一單一測定之平均偏差除以所作測定數之平方根：

$$D = \frac{d}{\sqrt{n}}$$

上述場合，平均值之平均偏差為 $0.070/\sqrt{9}=0.023$ 。

標準偏差 (standard deviation) 常用為精密度之量度且視之較平

均偏差更爲可靠之量度。一單一測定之標準偏差¹可得自個別偏差平方之和除以測定數 n 所得之商之平方根：

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i)^2}{n-1}}$$

上述情形，一單一測定之標準偏差爲 $\sqrt{\frac{(0.007)^2 + (0.157)^2 + \dots}{8}}$
 $= 0.091$ ，而平均值之標準偏差 (S) 爲 $0.091/\sqrt{9} = 0.030$ 。能指示平均值之可靠性而不暗示其真實數值之數目必須在於 $31.627 - 0.030$ 及 $31.627 + 0.030$ 之界限內。此界之許多作者取平均值之標準偏差之兩倍爲真實值可能在其內之合理限度之指標。依此慣例，上述場合（以及缺少確定誤差之場合）其真實值可望在 $31.627 - 0.060 (= 31.567)$ 及 $31.627 + 0.060 (= 31.687)$ 之界限內。

同一量之一系列測定中，常取中間值 (median value) 代替平均值以表示最可能數值。一系列讀數之中間值爲大於該讀數之數目等於小於該讀數之數目之讀數。爲一系列以增加或減少爲序排列時在中間之數值。在本節首部所舉之九個數目中，31.62 爲中間值，因有四數大於 31.62 並有四數小於 31.62。一系列含有偶數個數值時，以二個中間值之平均爲中間值。

1.5 測定之捨棄 (Rejection of Measurements)

在一系列之類似測定中有時候發生一個(或更多)數值與其他數值有顯著之差異，而在確立平均值時捨棄之。從數學上或然率之觀點確定如此之捨棄是否正確之提議有數則。

其中一則如下：丟棄可疑數值，以通常方法決定其餘數值之平均值及平均偏差。若可疑值從平均值之偏差至少四倍於其餘數值平均偏差

¹ 在統計方法之討論上，以符號 μ 爲一不定系測定之平均值， δ 爲相對應之平均偏差，而 σ 爲相對應之標準偏差。

則捨棄在數學上視為正確，即，若

$$x_i \geq 4d$$

則捨棄為正確的。

許多作者擁護更嚴格的要求 $x_i \geq 2\frac{1}{2}d$ ，但在本書上不使用此規則。在任一場合，捨棄值之誤差稱為巨量誤差(huge error)。

例如，假定前述系列之第十個數值為 31.34。此可疑的低值與平均值之偏差為 $31.627 - 31.34 = 0.287$ 。此大於 0.070 之四倍，而捨棄為正確的。

1-6 支配正當保留有效數字之規則 (Rules Governing the Proper Retention of Significant Figures)

在例行化學分析中獨立讀數或測定較少，故不常用數的精密度。如此場合一數值之精密度最好以用於表示該值之有效數字之數指示之。此僅得該結果之精密度之一粗略概念但依然是重要的。

下列定義及規則可應用於所有分析化學之結算。

一數 (number) 為量之表示法。

一數字 (figure or digit) 為 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 等記號之一其單獨或組合可表示一數。

一有效數字為表示其所代表數量之數字。例如數目 243，此數指出二百，四十，及三單位，故均屬有效。記號 0 有二用途。可用為有效數字，或僅用於表示小數點位置。當其所指示之量所代表之位置已知比其他任何值更接近零時其為一有效數字。故已知一坩堝之重量為 10.603g 之場合其所有五個數字，包括零在內，均為有效。若已知該坩堝之克重量為 10.610，則其意義為測定重量更接近 10.610 而不接近 10.609 或 10.611，其二個零均屬有效。

由於分析知某定量濾紙灰重 0.00003g。則其各零並非有效而僅表示數字 3 屬於小數點右側第五位。除數字外之其他數位均有相同作用。