

食品加工用書

分析化學

全冊

(本書遵照教育部修訂公佈課程標準編輯)

林耕年 蔡瑾瑜 編著



復文書局

食品加工用書

分析化學 (上)

蔡瑾瑜 林耕年 編著

江苏工业学院图书馆
藏书章

復文書局

分析化學

書用工研品資

(1990) 民國七十九年八月修訂五版

版權所有



翻版必究

編著者： 蔡瑾瑜、林耕年

發行者： 吳 主 和

發行所： 復 文 書 局

地址：台南市林森路二段 63 號

電話：(06) 2370003 · 2386937

郵撥 0032104-8 FAX：(06) 2347222 號

NO. 63 SECTION 2 LIN-SEN ROAD.

TAINAN. TAIWAN. R.O.C.

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

Fa 601 上下冊各 110 元 全冊 220 元

編輯大意

- (一) 本書是根據高農食品加工科分析化學課程標準編輯，可供食品加工科二年級第一學期及第二學期每週授課七小時（講授一小時）實習六小時）之用。
- (二) 本書分上下二冊；上册專論定性分析化學，下册專論定量分析化學。
- (三) 本書圖表豐富，內容充實有序，著重於分析實習之操作，每章節之後並附練習，對教學之功能尤大。
- (四) 雖然目前儀器分析已經取代了大部份的分析技術，然定性分析的基本理論仍是化學、化工、食品、藥學的主修科目，而且在工廠實用上，許多化驗工作或製造程序，仍與分析化學習習相關的。
- (五) 本書付印倉促，疏漏欠妥之處在所難免，竭誠歡迎專家學者惠予指正幸！

編著者： 蔡 瑾 瑜
林 耕 年

分析化學 (上冊)

目 錄

第一章	定性分析基本原理	1
第一節	溶液濃度的各種表示方法	1
第二節	溶液與平衡	6
第三節	離子之形成與電離常數	13
第四節	酸與鹼	16
第五節	弱酸之電離常數	19
第六節	弱鹼之電離常數	22
第七節	水之電離	23
第八節	pH之意義及計算	23
第九節	共同離子效應	26
第十節	多質子弱酸的解離	27
第十一節	緩衝溶液	29
第十二節	鹽類水解	31
第十三節	指示劑	33
第十四節	溶解度積	35
第十五節	錯離子	46
第十六節	氧化還原	58
第二章	化學分析實驗的基本操作	67
第一節	用於半微量分析的儀器與技術	67

第二節	用於半微量分析之藥品	76
第三節	操作技術	78

第三章 陽離子定性分析 86

第一節	陽離子之金屬概論	86
第二節	第一屬陽離子之分離檢出	87
第三節	第二屬陽離子之分離檢出	98
第四節	第三屬陽離子之分離檢出	127
第五節	第四屬陽離子之分離檢出	161
第六節	第五屬陽離子之分離檢出	172
第七節	陽離子的系統分析	179

第四章 陰離子之定性分析 184

第一節	陰離子的分屬概論	184
第二節	第一屬陰離子定性分析	185
第三節	第二屬陰離子定性分析	192
第四節	第三屬陰離子定性分析	194
第五節	第四屬陰離子定性分析	200
第六節	第五屬陰離子定性分析	205
第七節	陰離子系統分析	210

第五章 未知試料之分析 214

第一節	未知試料之預備實驗	214
第二節	氧化性及還原性陰離子之預備實驗	217
第三節	一般固體試料之調製	218
第四節	金屬合金試料溶液之調製	220

第五節 試料溶液中有磷酸離子共存時之分析法	223
附錄一 試藥之配製	223
附錄二 國際原子量表 (1967)	233
附錄三 各種常數表	235
附錄四 對數表	242

第一章 定性分析基本原理

定性分析 (Qualitative analysis) 乃是測定物質中含有何物之方法，而了解其中之化學組成。為化學中之一門，專門討論分析之原理、方法及技術。

定性分析所用之方法並不太難，若為純物質之分析，祇要測定其數種物理與化學的性質，即可證實。但分析一種礦石等混合物時，採用的方法則較複雜，須將其設法分離所含成份後，再行檢定，費時頗長；或需特殊儀器，如譜儀 (Spectrograph)，比色分析 (Colorimetry)，氣層分析儀 (Gas chromatograph)，電解分析 (Electroanalysis) 等。這些均是利用物質的物理化學之性質而行測定的。

第一節 溶液濃度的各種表示方法

§ 1 溶液 (Solutions) 概說

溶液乃是兩種 (或兩種以上) 之純質，不論何種狀態，混合一處，成均勻而單一相 (Single phase) 之物體，均稱為溶液。故廣義的溶液一詞並不限於液狀之混合物，同時亦包含氣態溶液 (gaseous solution)，及固態溶液 (Solid solution)。但定性分析之反應，多於水溶液內發生，故在本書中以水溶液最為重要。

溶液中之成分可分為二；一為溶質 (Solute)，即被溶物，一為溶劑 (Solvent)，又稱溶媒，即溶物。有時在一溶液中很難劃分溶質與溶劑之界限。一般區分法，係以量較大之成分作為溶劑，習慣如

此。表示溶液中溶質與溶劑相對量多寡之表示法，稱濃度 (Concentration)。

§ 2 表示濃度的方法

(一) 物理單位表示濃度：

(1) 重量百分比 (percentage by weight)；以溶液重 100 份中所含溶質之重量份數而表示濃度者，稱之。例如 3.0 克 NaCl 溶於 97.0 克水中，所成溶液即為 3% 氯化鈉溶液。

計算法；若溶液之重量為 W ，內含溶質之重量 w ，百分率濃度為 p ，則 $\frac{w}{W} = p$ ，或 $w = pW$

[例題]：今有水 1000 克，加入乙醇 46 克，計算其重量百分率。

解：水之重量百分數 = $\frac{1000}{1000 + 46} \times 100\% = 95.6\%$

乙醇之重量百分數 = $\frac{46}{1000 + 46} \times 100\% = 4.4\%$

(2) 容量比 (Volume ratio) 或稱體積百分比 (percent by volume)：

這稱表示濃度的方法雖頗簡便，但不甚精確，溶質與溶劑均以容積計算。

例如 50 ml 酒精與 50 ml 水混合是為 1 : 1 之酒精溶液，或稱百分之五十的酒精溶液。又如 20 ml 硫酸比重 1.84，加水 30 ml 稀釋，可稱為比重 1.84 的硫酸與水之 2 : 3 溶液。溶質為氣體之溶液 (在 S.T.P 下)，常採用容積百分率。

(3) 比重 (Specific gravity) 或密度 (density)；

一溶液之密度可表示其濃度，於公制中比重與密度之數值相同。即表示1毫升溶液之重量。

(4) 每公升溶液中所含溶質之克數。

例如醬油中含對羥苯甲酸丙酯 (Propyl P-hydroxybenzoate) (防腐劑之一) 之量應在 0.25 g/L 以下。表示每公升醬油中所含此防腐劑之量不可超過 0.25 克之濃度。

(5) 每公斤溶液中所含溶質之克數；

例如肉製品中所含保色劑亞硝酸鉀 (potassium nitrite) 之限量表示為 0.07 g/kg 以下 (以亞硝酸根計)。即表示每公斤之肉製品中所含之亞硝酸根之量不可超過 0.07 克。

(二) 化學單位表示濃度

(1) 體積 (溶液) 克分子濃度 (Molarity) :

1 公升溶液中，含有溶質之摩爾數，其濃度單位常以 M 表示之。例如 1 升溶液中含有 98 克 (1 克分子) H_2SO_4 ，則此硫酸濃度為 1 molar (或 1 M)。

$$[\text{例題}] : \text{溶液為 } 2 \text{ M, 即為 } 2 \text{ M} = \frac{2 \text{ 克分子數}}{1 \text{ 升溶液}} = \frac{2 \text{ 毫克分子數}}{1 \text{ 毫升溶液}}$$

$$\text{例如 } 1 \text{ M NaCl} = \frac{58.46 \text{ 克 NaCl}}{1 \ell \text{ 溶液}} = \frac{58.46 \text{ 毫克 NaCl}}{1 \text{ ml 溶液}}$$

$$0.2 \text{ M NaCl} = \frac{11.692 \text{ 克 NaCl}}{1 \ell \text{ 溶液}} = \frac{11.7 \text{ mg NaCl}}{1 \text{ ml 溶液}}$$

(NaCl 之分子量為 58.46)

(2) 當量濃度 (Normality) 或稱規定濃度；

即 1 升溶液中含有溶質之克當量數，稱為規定濃度，常以 N 表示之。例如 1 升鹽酸中若含有 73 克氯化氫 (2 個克當量)，則此時濃度為 2 N。但不同種類之電解質溶液之當量計算法不同，茲分述如下

(a) 酸 (acids) : 1 當量濃度之酸溶液，每公升溶液中含有 1.008 克可取代之氫。故酸之克當量，為其克分子量除以分子式內可取代氫原子數。下表所列為幾種常用之酸當量的計算。

酸	可取代氫原子數	式 量	當 量
HNO ₃	1	63.02	63.02
HCl	1	36.47	36.47
HC ₂ H ₃ O ₂ (醋酸)	1	60.05	60.05
H ₂ SO ₄	2	98.08	49.04
H ₃ PO ₄	3	98.00	32.67

(b) 鹼 (bases) : 1 當量濃度之鹼溶液，每公升溶液中含有 17.008 克氫氧離子。故欲計算鹼之克當量，將此鹼之克分子量除以分子式內所示氫氧基數即得。下表所列為常用鹼之當量：

酸	氫 氧 基 數	式 量	當 量
NaOH	1	40.00	30.00
NH ₄ OH	1	35.05	35.05
Ca (OH) ₂	2	34.10	37.05

(c) 鹽 (Salts) : 鹽之克當量為其克式量除以所含正離子或負離子之當量數。而鹽中所含某種離子之當量數，為其離子價乘以化學式中所示之離子數。茲舉數例列於下表：

鹽	正離子價數	正離子數	一式量所含正離子當量數	式 量	鹽之當量
Li NO ₃	1	1	1 × 1 = 1	68.95	68.95
K ₂ CrO ₄	1	2	1 × 2 = 2	194.20	97.10
CaCl ₂	2	1	2 × 1 = 2	110.99	55.49
FeCl ₃	3	1	3 × 1 = 3	162.22	54.07
Al ₂ (SO ₄) ₃	3	2	3 × 2 = 6	342.12	57.02

(d) 氧化劑與還原劑 (Oxidizing and reducing agents) :

是以氧化劑或還原劑在反應中 1 摩爾物質之總氧化數之改變（或電子移轉數）來除其克式量。如下例：

鹽	每原子氧化數改變	氧化或還原之原子數	每摩爾之當量數	式量	鹽之當量
KMnO ₄ (酸性溶液)	5	1	5	158.03	31.61
K ₂ Cr ₂ O ₇	3	2	6	294.21	49.04

注意：計算氧化或還原劑之當量時，必須知其反應之生成物，否則不能計算反應中總氧化數之改變。

[例題]：製作 250 c.c. 濃度為 0.5000 N 的稀硫酸，須若干克純 H₂SO₄？

解 H₂SO₄ 之原子量為 98，故其當量為 $\frac{98}{2} = 49$

表示 1 N，1000 c.c. 中含有硫酸 49 克。

故 0.5000 N 1000 c.c 中須含硫酸 $\frac{49}{2}$ 克。

取此 0.5000 N 溶液 250 c.c，則硫酸量祇含有

$$\frac{49}{2} \times 0.25 = 6.125 \text{ 克}$$

答：須純硫酸 6.125 克。

由此例題中我們可以知道一般配製溶液的方法，然市販硫酸一般均非純粹之固體，而為液體，故若實地配製此溶液時，須視所用藥品之純度及比重來換算之。這些配藥的方法及技術是學習分析化學者所不可不知者。這些方法在實習中將一一述及。

(3) 容量克式量溶液 (Formal solution)：

實際上就是一種克分子濃度溶液，因有若干物質無法知其分子量，例如 NaCl 在晶體狀態即為 Na⁺ 與 Cl⁻ 相間疊合而成，分子之觀念

對於NaCl已失去意義，故58.5 gm NaCl不能代表其分子量，祇可以式量(Formula weight)名之，目前分析化學中製備鹽類溶液均以克式量濃度(Formality)替代昔日之克分子濃度，每升溶液中含有溶質克式量數(Number of gram formula weight)若干，稱為該溶液之克式量濃度，以符號F表示之。

練習 (一)

(一) 何謂定性分析(Qualitative analysis) ?

(二) 解釋下列各名詞：

(a) 溶液，(b) 溶劑(c) 溶質，(d) 濃度。

(三) 計算下列各種物質所示之重量各為若干摩爾？

(a) 20 克 NaOH

(b) 74 克 K_2CrO_4

(c) 148.2 克 $Ca(OH)_2$

(d) 50 克 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

(e) 57 克 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

(四) 欲配製500 毫升0.1 N 氯化鎘溶液，問需 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 若干克？

(五) 取100 c.c 濃氨水可製取3 F 氨水多少ml ? (濃氨水之密度為0.808 g/ml，重量百分濃度為28.4 % NH_3)。

(六) 100 g NaOH 溶於水中，稀釋成250 ml 溶液，問其容量克式量濃度若干？

(七) 500 ml 之6 F HCl 中含有溶質若干克？

(八) 問250 c.c 濃度為0.5102 N 之稀硫酸內含純 H_2SO_4 若干克？

第二節 溶液與平衡

§ 1 物理平衡(physical equilibrium)

物理平衡之種類極多，例如；一定溫度下，液體飽和蒸汽壓有一定值，如水在 20°C 之飽和蒸汽壓等於 17.5 mm 水銀柱高，溫度不改變則飽和蒸汽壓不能改變，所以此時液體與其蒸汽成為平衡狀態；在一大氣壓下，水與冰二者僅能在 0°C 時共存，此時水變成冰，與冰溶解成水的速率相等。

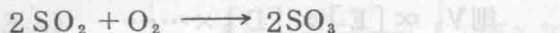
假若我們將一大把鹽放入一燒杯的水內，鹽即溶解而達飽和，剩餘未溶的固態鹽與溶液亦形成一種平衡，這些平衡均稱為動平衡 (dynamic equilibrium)；此時結晶的鈉離子與氯離子，以相同之速度與溶液中之離子置換。所以在一定溫度下，各種溶質之飽和溶液之濃度是為定值。

§2 化學平衡 (Chemical equilibrium) 及平衡常數

在一般的化學反應中像前面所說的物理上之動平衡亦是很常見的。我們要了解化學平衡及平衡常數等問題，首先我們要來看看可逆反應 (Reversible reaction) 及質量作用定律 (Mass action law)。

(一) 可逆反應：

大部份之化學反應都是可逆反應，例如取 2 mole 的 SO_2 與 1 mole 的 O_2 混合氣體，在 530°C 下保持總氣壓為一個大氣壓時，可起如下之反應：



到原有之 94 % SO_2 與 O_2 作用生成 SO_3 後作用不再進行。相反的取 2 moles 之 SO_3 氣體在 530°C ，保持一大氣壓下， SO_2 氣體起如下之分解：



到了留存 94 % SO_3 時， SO_3 不再行分解。

由此可知在溫度為 530°C ，一大氣壓下，不管開始取 2 moles SO_2 與 1 mole 之 O_2 起反應或取 2 moles SO_3 起分解，最後混合氣體之量所含之 SO_3 、 SO_2 及 O_2 之比相同，這是因為一方面 SO_2 及 O_2 起反應生成 SO_3 ，亦同時 SO_3 亦分解成 SO_2 及 O_2 ，這是一種可逆反應；即反應物起反應生成生成物後，生成物再分解成原來之反應物。若在密閉之容器下不把生成物消滅（如取出或再反應成他物），則反應不能全部完成，最後可達一種動平衡，此時反應物繼續反應生成物，而生成物再復分解，但速率相等。

(二) 質量作用定律

質量作用定律謂化學反應速率 (Rate of chemical reaction) 與反應物之克式量濃度乘積成正比。

例如下式可逆反應中：



A, B, ... 相碰後始起化學反應，故反應速率與相碰次數成正比，而相碰次數與濃度之乘積成正比，故得化學反應速率與克式量濃度乘積成正比，

設正反應之速率為 V_1

$$\text{則 } V_1 \propto [\text{A}] \times [\text{B}] \times \cdots \quad ([\text{A}], [\text{B}] \text{ 表示濃度})$$

$$V_1 = K_1 [\text{A}] [\text{B}] \cdots$$

設逆反應之速率為 V_2

$$\text{則 } V_2 \propto [\text{E}] \times [\text{D}] \times \cdots \quad ([\text{E}], [\text{D}] \text{ 表示濃度})$$

$$V_2 = K_2 [\text{D}] [\text{E}] \cdots$$

反應達平衡時， $V_1 = V_2$

$$\text{所以 } K_1 [\text{A}] [\text{B}] \cdots = K_2 [\text{D}] [\text{E}] \cdots$$

$$\therefore \frac{[\text{D}] [\text{E}] \cdots}{[\text{A}] [\text{B}] \cdots} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

故在一定溫度下可逆反應達到平衡時，反應生成物之克式量濃度積被反應物克式量濃度積之除數 K 為定值，此稱為平衡常數 (Equilibrium constants)。

在平衡常數式中，以箭頭左方反應物之濃度為分母，箭頭右方生成物之濃度為分子，例如反應式



平衡常數為

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

例如反應式改寫為



則平衡常數為

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

由下表可知平衡常數值有的很小，有的很大，平衡常數很小，表示反應到達平衡時，混合物中含箭頭左方的反應物很多，若 K 值很大，表示平衡混合物中含箭頭右方的生成物很多。

表 平衡常數 (equilibrium constants)

方 程 式	平 衡 常 數 式	值
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \text{ at } 350^\circ$	$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$	2.66×10^{-2}
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \text{ at } 450^\circ$	$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$	6.59×10^{-3}
$\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N} \text{ at } 1000^\circ$	$K = \frac{[\text{N}]^2}{[\text{N}_2]}$	1.3×10^{-31}

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI} \text{ at } 350^\circ$	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	66.9
$2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2 \text{ at } 350^\circ$	$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$	1.49×10^{-2}

[例]：

(1) 在 986°C 溫度下，1 升容器內 H_2 ， H_2O ， CO 和 CO_2 達到平衡，測出此容器中含 0.6 摩爾的 H_2 ，1.44 摩爾的 H_2O ，0.4 摩爾的 CO 和 0.6 摩爾的 CO_2 ，問在此溫度下反應方程式

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 之平衡常數為多少？

解：由平衡反應式，其平衡常數為：

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

代入濃度值得：

$$K = \frac{(0.6)(0.6)}{(0.4)(1.44)} = 0.625 \dots\dots\dots \text{答}$$

§3 平衡常數的意義

由於平衡常數的研究，導致了哈柏法合成氨（Haber synthesis of ammonia）的發達，瞭解光合成過程（Process of photosynthesis），以及大量製造重水（heavy water）的方法等等均是。

對於學生而言，平衡常數和反應速率的原理，能幫助他們了解：

(1) 利用溫度變化來影響平衡，使反應趨向於我們所要的方向，依勒沙特列（Le Chatelier）原理，假若產物是放熱反應（exothermic reaction）中獲得，則低溫能使產物量增多。反之在吸熱反應（endothermic reaction）中，高溫使產量增多。