

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

分析化學習題彙編

A. M. BACИЛБЕВ 著
北京地質學院化學教研室譯



商務印書館

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本



分析化學習題彙編

A. M. 華西里耶夫著
北京地質學院化學教研室譯

商務印書館

本書係根據蘇聯化學出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的華西里耶夫 (А. М. Васильев) 著“分析化學習題彙編” (Сборник задач по аналитической химии) 1951 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等化工學校及化工學系教學參考書。

分析化學習題彙編

北京地質學院化學教研室譯

★ 版權所有 ★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

周順記印刷所印刷

(58421)

1953年12月初版 版面字數217,000

印數1—6,000 定價¥14,500

上海市書刊出版業營業許可證出○二五號

序

本書為高等化學工程學校學生用的分析化學教材。在編著本參考書時作者的出發點是：開始學習分析化學的學生在普通化學與無機化學方面已具有基本的訓練，但物理化學則尚未學過。因此在選擇習題時僅採用那些已為學生所熟習的基本的物理化學定律與概念。

在此書的每章的開頭都作了簡短的敘述。在這些敘述中研究了一些分析化學的理論基礎和許多解答習題的實例。

對同一個化合物在本書的上下文中特意地用了能在文獻中遇到的不同的名稱；這樣做是為使學生能更好地熟習化學術語。為了這同一的目的也引用這樣的物質名稱，像莫爾鹽、明礬、“磁性”氧化物等等。這些物質的化學名稱學生應該知道。在敘述習題的條件時作者避免了採用化學式。

在大多數的習題中，用來計算的數值的位數有幾位，答數就取幾位，即使有效數字一共是兩位，最後一位數字的變動也是容許的。教員應經常使學生注意到這種變動是容許的。

同樣地應該要求，在由乘、除與用對數計算所得的答數中，也不要超過通常的計算規則所要求的有效數字。

在計算稱取量，滴定度，百分數，分析乘數，當量濃度係數，校正係數等等的數值時，應取四位有效數字，最後一位數字可以是不正確的。

應該意注，在課題中引用的某些常數數值，可能有時彼此互異，這是因為作者引用了不同的文獻來源。

在編寫習題時作者利用了自身多年的分析化學教學經驗，然而應該說明個別的習題可能與其他類似的教科書，例如在 A. II. 姆薩金，A. II. 赫拉普科夫斯基，C. II. 薩依金特和 C. M. 歐弗洛斯所著的“定量分析習題”一書中所列舉的習題有偶然的符合。

作者要向對原稿提出批評和在編寫本書時給予友誼的支持的基洛夫嘉桑化學工程學院和弗·依·烏里揚諾夫-列寧嘉桑大學分析化學教研室的同事,以及 С. Д. 貝斯科夫講師, А. Н. 傑孟季耶夫講師, И. М. 高列曼教授, А. И. 克雷斯科夫教授和 К. В. 雅齊米爾斯科教授致以謝忱。

作者要特別感謝自己的同事 Л. А. 華而里耶夫, Н. И. 姆佐洛夫, X. B. 希富林, В. В. 葉夫達基莫夫和 А. А. 坡貝里在編寫本書的工作上給予的幫助。

А. М. 華西里耶夫教授
於基洛夫嘉桑化學工程學院。

採用的符號

M ——分子量

M ——克分子溶液

H ——當量溶液

$\gamma_d, B.$ ——比重

$K(K_1, K_2)$ ——離解, 冰點降低等等之常數

$[H_2SO_4]$ (在方括號內之化學式)——爲克分子濃度

C ——克分子濃度

ϑ ——當量

T ——滴定度

V ——體積

e ——電子

f ——換算因子(在重量分析中)

f ——校正係數(在容量分析中)

f ——活度係數

F ——當量濃度係數

Π ——溶度積

α ——離解度

κ ——比電導

λ ——當量電導

λ_∞ ——無限沖淡時的當量電導

μ ——克分子電導

目 錄

序

採用符號

第一章	克分子濃度	1
第二章	電離度	19
第三章	電離常數	35
第四章	溶度積	54
第五章	氧化-還原過程與離子方程式	73
第六章	按已知化學式計算百分組成與按已知百分組成計算化學式	87
第七章	重量分析中沉澱劑用量的計算	95
第八章	重量分析中稱取量的計算;換算因子	103
第九章	用重量分析法測定水合物中結晶水的數目	115
第十章	生成沉澱時的副反應	131
第十一章	按“乾燥”物質計算百分含量	135
第十二章	水的離解及氫離子指數	138
第十三章	標準溶液的製備與滴定度的計算	153
第十四章	容量分析中稱取量的計算	182
第十五章	用容量分析法測定當量、分子量和原子量	191
第十六章	水的硬度	203
第十七章	間接分析	211
答案		218
附錄		253
1.	原子量	253
2.	酸與鹼溶液的比重	254
3.	氨溶液的比重	257
4.	水蒸氣在各種溫度時的壓力	257
5.	氣體 1 升的重量	258
6.	冰點降低與沸點升高常數	258
7.	離子遷移率	258
8.	對數與反對數	259

分析化學習題彙編

第一章 克分子濃度

關於濃度的概念是在解答化學習題時所遇到的基本概念之一。

單位體積中含有的物質的量叫做濃度。在絕大多數場合下，這個概念用於溶液及混合物，但是它可以擴大，不僅用於表示某混合物單位體積內物質的含量，而且也用以表示在它的一定體積中物質的克分子濃度(習題 136 及以下各題)。

由於溶液中物質的含量常用百分數表示，就使得情況複雜起來。因此必須牢牢記住：如果預先沒有特別說明，百分含量總是指重量的百分含量。

譬如講到“4% 氯化鈉溶液”，這就是說在 100 份重量(例如 100 克)的溶液中，有 4 份重量的氯化鈉和 $100 - 4 = 96$ 份重量的水；如果說我們有一 1.5% 氨溶液，那就是說在此溶液中有 1.5 份重量的氨和 98.5 份重量的水。

實際上通常配製溶液時，採取溶劑的量並不是與溶質相加補足到 100%，而是把溶質溶在 100 份重量的溶劑內。如果配製水溶液，溶劑就不按重量而按體積量取。在溶質的含量比較不大的情況下，這種方法不會引起很大的誤差，尤其是配成的溶液的比重與溶劑的比重相差很小時更是如此。例如，要配製 4% 氯化鈉的水溶液，正確的方法是取 4 克 NaCl 溶於 96 克(或者 4°C 時的 96 毫升)水中；假如取 4 克 NaCl 溶於 100 克水中，則實際上就得到了 104 克溶液，其中含有溶質 4 克。

這樣計算的百分含量不是 4.000% 而是

$$x = \frac{4 \times 100}{104} = 3.846\%$$

這種誤差有時候是可以忽略的。

但是假如濃度較高，誤差就可能很大。譬如要配製 20% 苛性鉀溶液，那就應取 20 克苛性鉀溶於 80 毫升水中。假如像上例中取 100 毫升水，則所得的溶液自然就比較稀了。

$$x = \frac{20 \times 100}{120} = 16.67\% \text{ KOH (和 } 83.33\% \text{ H}_2\text{O)}$$

當物質的百分含量很高的時候，有時就是採用下面這種方法也還是會引起不正確的結果。在一個量器（譬如一個 100 毫升的量瓶）中，放 20 克固體苛性鉀，用水溶解，使溶液保持室溫，加水到刻線；這裏沒有考慮配成的溶液的比重。從測量知道，這個溶液的比重等於 1.15；因此，這溶液 100 毫升重 115 克，其中含有苛性鉀 20 克，於是得

$$x = \frac{20 \times 100}{115} = 17.39\% \text{ KOH (和 } 82.61\% \text{ H}_2\text{O)}$$

從化學觀點來看，以溶液的克分子濃度即 1 升 ① 溶液中含有的溶質的克分子數來表示溶液的濃度是唯一正確的方法。

溶液的濃度，以任何其他形式表示的，必須換算成每升中的克分子數。

在百分數字不大的情況下，換算中就可以不計水溶液的比重，而將 100 克溶液認為佔有體積 100 毫升。

例題 1. 計算 0.7% 硫酸溶液的克分子濃度。

在佔有體積 100 毫升的 100 克硫酸溶液中，含有 H_2SO_4 0.7 克，則在 1 升(1000 毫升)中含有

$$x = \frac{0.7 \times 1000}{100} = 7 \text{ 克}$$

硫酸 H_2SO_4 的分子量等於 98。

① 單位體積常用升。

如 1 升溶液中含有硫酸 98 克，則溶液就是 1 克分子濃度，因為現在 1 升中總共含有 7 克，所以硫酸的濃度將是

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{7}{98} = 0.0714 = 7.14 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升}$$

放在方括號內的化學式，如 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ，是克分子濃度的記號。

例題 2. 將 1.5% 硫酸鈉溶液 117 毫升，1.2% 氯化鈉溶液 212 毫升和水 354 毫升混合；試計算硫酸根離子、氯離子及鈉離子的克分子濃度。

第一種溶液 100 毫升中含有 1.5 克 Na_2SO_4 ，因此在 117 毫升中含有

$$\frac{1.5 \times 117}{100} = 1.76 \text{ 克 } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

第二種溶液中含

$$\frac{1.2 \times 212}{100} = 2.54 \text{ 克 } \text{NaCl}$$

所得的溶液的總體積是

$$117 + 212 + 354 = 683 \text{ 毫升}$$

在這體積內含有 1.76 克的 Na_2SO_4 及 2.54 克的 NaCl ，換算成單位體積（在 1 升中），得

$$\frac{1.76 \times 1000}{683} = 2.56 \text{ 克 } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{2.54 \times 1000}{683} = 3.72 \text{ 克 } \text{NaCl}$$

因此濃度：

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{--}] = \frac{2.56}{142} = 1.80 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = \frac{3.72}{58.5} = 6.36 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升}$$

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 2[\text{Na}_2\text{SO}_4] + [\text{NaCl}] = 2 \times 1.80 \times 10^{-2} + 6.36 \times 10^{-2} = \\ &= 9.96 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升} \end{aligned}$$

例題 3. 計算比重為 1.224 的苛性鈉溶液的克分子濃度。

從附表(附錄 2)中可查得相當於上述比重的是 20.2% 的 NaOH 溶液。此溶液 1 升重 1224 克;因此在 1 升中含有

$$x = \frac{20.2 \times 1224}{100} = 247 \text{ 克 NaOH}$$

NaOH 的分子量等於 40。

由此溶液的克分子濃度為

$$[\text{NaOH}] = \frac{247}{40} = 6.17 \text{ 克分子/升}$$

例題 4. 按上題數據計算水的克分子濃度及 1 克分子苛性鈉中水的克分子數。

此溶液 1 升重 1224 克;其中含有苛性鈉 247 克;因此水重

$$1224 - 247 = 977 \text{ 克}$$

水的分子量等於 18。

由此

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{977}{18} = 54.3 \text{ 克分子/升}$$

1 克分子苛性鈉中水的克分子數為

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NaOH}]} = \frac{54.3}{6.17} = 8.8$$

例題 5. 計算 15% 氨溶液^①的克分子濃度。

從附表(附錄 3),按物質的含量百分數可查出溶液的比重。15% 氨溶液的比重等於 0.941,即 1 升溶液重 941 克。因氨 NH_3 的分子量等於 17.03,所以 1 升溶液中氨的含量等於

$$x = \frac{15 \times 941}{100} = 141.2 \text{ 克}$$

克分子濃度即為

① 氨溶液的濃度常用氨的百分含量計算,而不按氫氧化銨的計算。

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{141.2}{17.03} = 8.3 \text{ 克分子/升}$$

有時溶液的組成不用百分數而用在 1 份重量的溶質中溶劑的重量份數來表示，例如寫成 1:10、1:4、1:25 等。此法最常用於表示難溶物質的飽和溶液的組成。

例題 6. 計算飽和氟化鉛溶液的克分子濃度，設其溶解度為 1:1667。

在 1667 克水中含有 PbF_2 1 克，在 1 升中則含有

$$x = \frac{1 \times 1000}{1667} = 0.6 \text{ 克}$$

PbF_2 的分子量等於 $207.2 + 2 \times 19.0 = 245.2$

溶液的克分子濃度等於

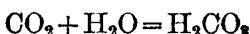
$$[\text{PbF}_2] = \frac{0.6}{245.2} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ 克分子/升}$$

測定氣態物質的濃度 氣態物質溶液的濃度通常用在 1 體積的溶劑中溶解的某氣體的體積數來表示；這個數字叫做溶解度係數（在一定的溫度下）。在一定體積的溶劑中氣體溶解的數量決定於壓力，如為氣體混合物，則決定於分壓力，然在固定溫度時溶解度係數實際上是不變的。例如，設在水面上有氫氣存在，在 0° 時，於 1 大氣壓、0.5 大氣壓、2 大氣壓等的壓力下，一體積水都溶解 0.02 體積的氫氣；但在這些情形下，溶解的氫氣的數量則為 1:0.5:2 等。換句話說，氫氣處在其溶解時所受的壓力下，根據上述的溶解度係數，它在 1 升水中都溶解 20 立方厘米。可是如果從所得的溶液中分離出氫氣來，並使它處在 1 大氣壓下，則它的體積就將佔據 20 立方厘米、10 立方厘米、40 立方厘米等。

在計算氣體的溶液的克分子濃度時必須記住：在 0° 及 760 毫米壓力時，任何氣態物質的 1 克分子體積等於 22.4 升。

例題 7. 在 0° 時碳酸酐的溶解度係數等於 1.713。計算在大氣壓下碳酸酐的最大可能的濃度。

根據反應，每一個碳酸酐分子生成一個碳酸分子



因此

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

在上面所指出的溶解度係數的條件下，1 升中溶有 1713 立方厘米 CO_2 。假如溶解了 22.4 升，或 22,400 立方厘米的 CO_2 ，則溶液將是 1 克分子濃度；實際上

$$22,400 - 1$$

$$1,713 - x$$

$$x = [\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1 \times 1713}{22,400} = 0.0765 =$$

$$= 7.65 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升}$$

例題 8. 計算在 20° 及 1 大氣壓力下，與含有 0.03% 碳酸酐的空氣處於平衡狀態的水中碳酸的濃度；設在該溫度時其溶解度係數等於 0.874。

爲了計算得更準確，應該考慮在此溫度時氣體的克分子體積

$$V = \frac{22,400(273 + 20)}{273} = 24,040 \text{ 立方厘米}$$

假如碳酸酐在水面上的分壓力等於 1 大氣壓，則

$$[\text{CO}_2] = \frac{874}{24,040} = 3.64 \times 10^{-2} \text{ 克分子/升}$$

根據題目的條件，分壓等於 $0.03\% = 3 \times 10^{-4}$ ，由此

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 3.64 \times 10^{-2} \times 3 \times 10^{-4} = 1.09 \times 10^{-5} \text{ 克分子/升}$$

測定在一定體積中的物質的克分子濃度 如前所述，關於濃度，即單位體積中的克分子數的概念，不僅適用於溶液及混合物，也適用於純物質。

例題 9. 計算純氯仿的濃度，已知其比重等於 1.526。

具有上述比重的氯仿 1 升（即單位體積）重 1526 克。

氯仿 CHCl_3 的分子量等於 119.4。

由此 1 升中的克分子數為

$$[\text{CHCl}_3] = \frac{1526}{119.4} = 12.77 \text{ 克分子/升}$$

例題 10. 已知金屬鈾的比重為 18.7，它的濃度等於多少？

在比重為 18.7 時，物質的單位體積，即 1000 立方厘米重 18,700 克。鈾的原子量為 238.1。假定鈾的分子與一般金屬相同，是由單原子所組成，則

$$[\text{U}] = \frac{18,700}{238.1} = 78.5 \text{ 克分子/升}$$

溶液的重量克分子濃度 有時溶液的組成不用克分子濃度，即不用 1 升中的克分子數，而用重量克分子濃度，即在 1000 克溶劑中的克分子數來表示。這種表示方法的好處在於計算時不必考慮比重，因為這樣表示的濃度與溫度無關。

任何物質的水溶液，當濃度不大，並且在溫度與水具有最大密度時的溫度相差很小的情況下，克分子濃度與重量克分子濃度的數值實際上是一致的。對於苛性鈉及苛性鉀來說，由於其溶液的密度接近於加和性(аддитивность)，故這兩種濃度的表示方法就是對於它們的濃度較大的溶液也幾乎是一致的。

在分析化學中，不常用到關於重量克分子(代替克分子濃度)溶液的概念。因為通常所用的溶液，在每升中物質的含量小於 1 克分子。

例題 11. 計算比重為 1.125 的硫酸的重量克分子濃度。

從附表查得，這個比重相當於 17.66% H_2SO_4 溶液；因此，在 100 克溶液中有 17.66 克的硫酸和 82.34 克的水。要確定重量克分子濃度，必須計算在 1000 克溶劑(水)中含有多少克的溶質，即

$$x:17.66=1000:82.34$$

$$x = \frac{17.66 \times 1000}{82.34} = 214.5 \text{ 克}$$

用溶質的分子量($M=98$)除這個數,我們就得到①:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{214.5}{98} = 2.19$$

只有根據附表來測定溶液的組成時,才須知道比重的數值。

計算分子量為 M , 含量為 p (用%表示) 的物質 A 的溶液的重量克分子濃度的一般形式(與溶劑無關), 我們用公式:

$$[\text{A}] = \frac{p \times 1000}{(100 - p) \times M}$$

例題 12. 計算比重為 0.994 的氨溶液的克分子濃度和重量克分子濃度。

從表(附錄 3)中查得溶液中氨的含量等於 1.37%。由此克分子濃度

$$[\text{NH}_3] = \frac{1.37 \times 994}{98.63 \times 17} = 0.812$$

如果不計比重而大約計算

$$[\text{NH}_3] = \frac{1.37 \times 1000}{100 \times 17} = 0.806$$

重量克分子濃度等於

$$[\text{NH}_3] = \frac{1.37 \times 1000}{98.63 \times 17} = 0.817$$

實際上, 所有這些數值彼此都是十分相近的。

比重對於克分子濃度的影響 從以下所列在各種溫度時水的克分子濃度值, 可以很清楚地看到比重數值對於克分子濃度的影響($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.016$):

溫度 °C	比 重	克 分 子 濃 度	溫度 °C	比 重	克 分 子 濃 度
0	0.99987	55.49(55.5)	50	0.98807	54.29(54.3)
4	1.00000	55.51(55.5)	100	0.95338	53.19(53.2)
15	0.99913	55.46(55.5)	160	0.9075	50.37(50.4)
20	0.99823	55.41(55.4)	200	0.8649	48.08(48.1)

① 將物質的化學式置於方括號內, 再於其下加一橫線, 表示重量克分子濃度。

在任何溫度時，當然重量克分子濃度都是一致的，並且等於 $[\text{H}_2\text{O}] = 55.51$ 。在室溫下它實際上與克分子濃度相同。

習 題

在預先沒有特別說明也沒有指明比重的習題中，即取比重等於1。在計算離子濃度時，離解度取作等於100%。

1. 若將 $1.5 M$ 氯化鈣溶液沖稀到 18 倍，這時濃度等於多少？
2. 若將 $0.37 M$ 氯化鈉溶液蒸發到原來體積的 $\frac{1}{4}$ ，這時濃度等於多少？
3. $0.05 M$ 硝酸銀溶液蒸發到原來體積的 $\frac{1}{7}$ 後，硝酸銀的濃度等於多少？
4. 若將 $0.2 M$ 硫酸鉀溶液沖稀到 17 倍，鉀離子濃度等於多少？
5. 若將 $0.7 M$ 氯化鉍溶液沖稀到 27 倍，氯離子濃度等於多少？
6. 若將 $1.5 M$ 硝酸鋁溶液沖稀到 75 倍，硝酸根離子濃度等於多少？
7. 若將 3% 硫酸鋁溶液沖稀到 25 倍，鋁離子及硫酸根離子濃度各等於多少？
8. 21.2% 黃血鹽溶液沖稀到 160 倍後，鉀離子濃度等於多少？
9. 在 275 毫升 $0.1 M$ 鹽酸溶液中加入 384 毫升 $0.2 M$ 氯化鉀溶液。計算所得溶液中的氯化氫、氯化鉀及氯離子濃度。
10. 在 172 毫升 $0.5 M$ 鹽酸溶液中加入 1183 毫升 $0.1 M$ 氯化鉀溶液。計算所得溶液中的氯化氫、氯化鉀及氯離子的濃度。
11. 在 157 毫升 1% 鹽酸溶液中加入 751 毫升 0.1% 氯化鉀溶液。計算所得溶液中的氯化氫、氯化鉀及氯離子的濃度。
12. 在 183 毫升 $0.2 M$ 鹽酸溶液中加入 297 毫升 $0.1 M$ 硫酸溶液。計算氫離子、氯離子及硫酸根離子的濃度。

13. 在 297 毫升 $0.2 M$ 鹽酸溶液中, 加入 183 毫升 $0.1 M$ 硫酸溶液。計算氫離子、氯離子及硫酸根離子的濃度。
14. 將 268 毫升 $0.05 M$ 鹽酸溶液、166 毫升 $0.05 M$ 硫酸溶液和 783 毫升 $0.05 M$ 氯化鈉溶液混合。硫酸根離子、氫離子、氯離子和鈉離子的濃度各等於多少?
15. 將 59 毫升 1% 鹽酸溶液, 73 毫升 1% 硫酸溶液和 123 毫升 1% 氯化鉀溶液混合。混合液加水到 4 升。硫酸根離子、氫離子、氯離子及鉀離子的濃度各等於多少?
16. 取 $0.5 M$ 的鹽酸、硫酸、硫酸鈉、溴化鉀及溴化鈉溶液各 10 毫升。在混合液中加水 2750 毫升。每個陽離子和陰離子的濃度, 以及全部陽離子與全部陰離子的當量濃度之和各等於多少?
17. 取 15 毫升 0.6% 硝酸鋇溶液、17 毫升 0.4% 氯化鋇溶液、19 毫升 0.3% 硝酸鋁溶液、12 毫升 0.25% 氯化鋁溶液、9 毫升 0.3% 的硝酸鉀溶液、8 毫升 0.16% 硝酸鈉溶液、8 毫升 0.14% 氯化鈉溶液和 889 毫升水混合。計算所得溶液中各離子的濃度。
18. 金屬鎂 0.15 克溶於 300 毫升 0.3% 鹽酸溶液中。計算所得溶液中的氫離子、鎂離子及氯離子的濃度。
19. 金屬鋁 0.17 克溶於 755 毫升 0.7% 硫酸溶液中。計算所得溶液中硫酸根離子、氫離子及鋁離子的濃度。
20. 在 0.12 克碳酸鈣和 0.11 克碳酸鎂的混合物中加 10 毫升濃鹽酸處理。在所得溶液中加水 450 毫升。計算鎂離子和鈣離子的濃度。
21. 將 76% 的銀和 24% 的銅所組成的合金 0.33 克溶於硝酸中。於此 25 毫升溶液內加水 400 毫升。計算銅離子和銀離子的濃度。
22. 取 253 毫升 $0.7 M$ 醋酸鈉溶液與 325 毫升 $0.2 M$ 醋酸溶液混合。計算所得溶液中原取的物質的濃度。
23. 取等體積的 $0.2 M$ 氨溶液和 $0.3 M$ 氯化銨溶液混合。計算氨及氯化銨的濃度。