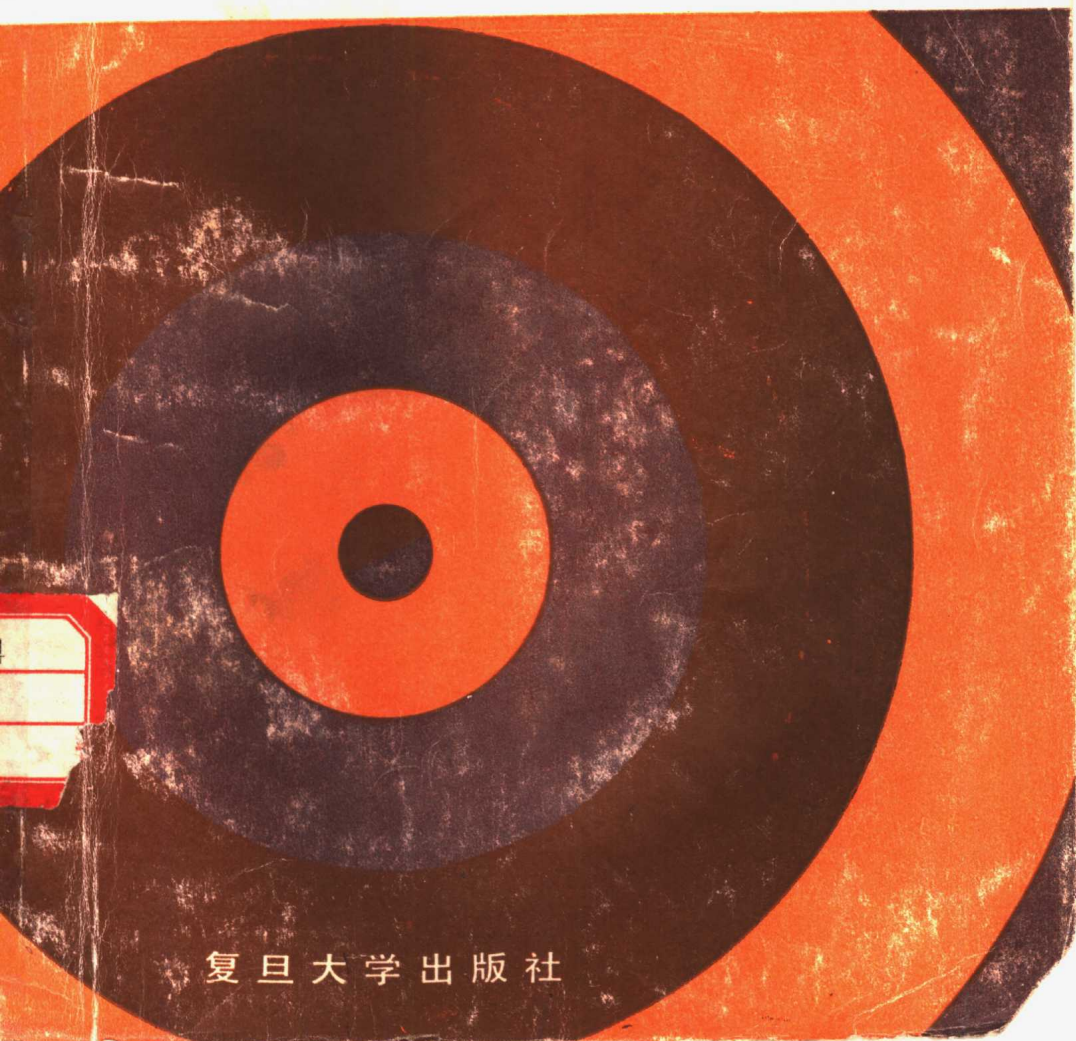


分析化学中的计算与习题

FENXI HUAXUE ZHONG DE
JISUANYUXITI



复旦大学出版社

分析化学中的计算与习题

[美] Q. Fernando 著
M. D. Ryan

宋 沅 译

复旦大学出版社

Q. Fernando, M. D. Ryan
CALCULATIONS IN ANALYTICAL
CHEMISTRY
Harcourt Brace Jovanovich, Inc.
New York 1982

分析化学中的计算与习题

复旦大学出版社出版
新华书店上海发行所发行
复旦大学印刷厂印刷

字数 225 千 开本 850×1168 1/32 印张 7.75
1986 年 10 月第一版 1986 年 10 月第一次印刷
印数: 1-5,000

书号: 13253·036 定价: 1.70 元

内 容 提 要

本书是美国亚利桑那大学和马奎蒂大学分析化学专业的教学参考书。原名为《分析化学中的计算》。全书共分七章：基本概念、酸碱平衡、弱酸弱碱与缓冲溶液、多元酸多元碱、金属络合平衡、沉淀平衡和氧化还原平衡。

本书简要地阐明了化学平衡计算中的基本概念，搜集了 107 道各种典型的例题，并作了详尽的解答，还提供了 149 道习题。书中引入了质子平衡概念，采用了 Gran 图解法（即对数浓度图解法）。全书还列出了由计算机计算和 x - y 绘图仪绘制的 75 张平衡图。

本书可作为高等学校分析化学课程的教学参考书，也可供冶金、地质、环境化学分析工作者参考。

译者的话

化学平衡的计算对于分析化学、溶液化学的各个领域来说，都是十分基础的内容。为了使学生加深对基本概念的理解，并能熟练地进行计算，对学生进行典型例题的演绎则是一个重要的教学内容。本书简要地阐述了化学平衡计算中的基本概念，对 107 道酸碱、金属络合、沉淀和氧化还原平衡中的各种典型例题作了详尽的解答，还提供了 149 道习题。本书除运用一般的质量平衡和电荷平衡外，还引入了质子平衡的概念，同时应用了 Gran 图解法（即对数浓度图解法），这些都有助于学生对复杂化学平衡的理解。本书的另一个特点是提供了由计算机计算和 x - y 绘图仪绘制的 75 张平衡图，几乎所有习题的答案都可在图中查到。

本书原名为“分析化学中的计算”，是作者——美国亚利桑那大学 Fernando 教授与马奎蒂大学 Ryan 教授任教的分析化学专业研究生课程“分析化学中的化学平衡”的教学参考书。本书可作为任何分析化学教科书的一种补充教材。

由于译者水平有限，译文中的缺点和错误恳请读者批评指正。在翻译和出版过程中，曾得到一些同志的帮助，在此深表谢意。

译者

一九八五年一月

序 言

水溶液介质中以酸碱、络合、沉淀和氧化还原反应为基础的滴定方法，在经典的分析方法中占有重要的地位。这些化学反应的基本原理在大多数简明课程中，包括大学的定量分析课程中，已经作了论述。在定量分析方面的计算能力则可通过解题得到更大的提高。本书收集了许多滴定分析的计算例题和习题。本书是一本教科书的辅助练习册，而不是一本教科书，但是可以充作任何分析化学教科书的补充教材。

这本练习册中的例题与习题都是以相应的图解说明为基础的，这些曲线图均借助于数字计算机和 x - y 绘图器准确地绘制的。图解描述是本书的基础。每一道习题都有足够的数据来确定任何曲线上某一点的一个坐标值；解题则是根据适当的平衡知识计算出另一个坐标的数值。如果计算是正确的，那么答案会与图中获得的坐标值相符合。例如，在简单的酸碱滴定中，从碱的体积和摩尔浓度以及加入酸的体积和摩尔浓度可以得出滴定分数值，此即酸碱滴定中的 x 坐标。根据酸碱反应的化学知识，应该有可能计算出滴定结束时溶液的 pH 值。即相应于滴定分数的 y 坐标。

换句话说，所有习题的答案以及与此有关的全部演算过程的正确性可以参考曲线图形来验证。习题中给出的全部信息在图形中得到了概括，习题的答案亦包含在其中。曲线上每一个点都可以构成一道习题，也可以作为习题的答案。这种解题方法对于大学生来说是非常合适的。

在所有涉及平衡常数的计算中，选用与习题所提供的溶液条件相对应的常数值是很重要的。在本书的所有例题和习题中，水溶液中化学反应的温度都假定为 25°C 。如果对习题需要有更准确的答案，所有平衡常数均须作离子强度效应的校正。

Q. Fernando (亚利桑那大学)

M. D. Ryan (马奎蒂大学)

目 录

基本概念	-
化学计量原理.....	1
溶液的浓度.....	3
重量分析中的计算.....	6
滴定分析中的计算.....	8
平衡计算中的基本方程式.....	13
水溶液中的平衡常数.....	17
酸碱(质子转移)反应.....	17
沉淀反应.....	19
金属络合反应.....	19
氧化还原(电子转移)反应.....	20
经离子强度效应校正的平衡常数.....	20
第一章 酸碱平衡	23
质量平衡、电荷平衡和质子平衡方程式.....	23
强酸和强碱.....	25
强碱滴定强酸.....	28
强碱滴定强酸中的理论滴定误差.....	33
强碱滴定强酸中等当点的位置.....	35
第二章 弱酸、弱碱和缓冲溶液	42
一元弱酸.....	42
弱碱.....	43
缓冲溶液.....	43
浓度分数(α 值).....	48
强碱滴定弱酸.....	53
弱酸滴定强碱.....	62

强碱滴定弱酸中等当点的位置	66
缓冲作用与缓冲容量	72
强酸滴定弱碱	82
弱碱滴定弱酸	89
第三章 多元酸和多元碱	101
多元酸	101
多元碱	107
两性电解质	110
强碱滴定多元酸	113
强碱滴定多元酸的滴定曲线的一般方程式	117
NaOH 滴定二元酸的等当点位置	121
强酸滴定多元碱	127
强酸滴定混合碱	132
第四章 金属络合物平衡	141
金属络合物的形成常数	141
银-氨络合物	142
铜-氨络合物	144
汞-氯络合物	147
平均配位数, $\bar{n}$	149
配位体滴定金属	157
氨滴定金属离子	157
EDTA滴定金属离子	157
配位体滴定金属的曲线中影响纵向位移的因素	163
用金属离子指示剂确定等当点的位置	172
第五章 沉淀平衡	183
溶解度和溶度积	183
副反应对难溶电解质溶解度的影响	187
沉淀滴定	203
沉淀滴定中等当点的位置	206
Gran 图	206
目视指示剂	207
第六章 氧化还原平衡	215

化学反应中的自由能变化·····	215
电化学电池·····	217
平衡常数的计算·····	220
$E^\ominus$ 值的计算·····	221
氧化还原滴定·····	222
氧化还原滴定中等当点的位置·····	227

基本概念

化学计量原理

定量分析化学中的计算，是以达到化学反应平衡时所推断的化学计量关系作为基础的。例如，当用 HCl 与 CaCO_3 反应时，依据化学反应的平衡方程式， $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ，1 摩尔的 CaCO_3 需要 2 摩尔的 HCl ，才能使反应完全。起反应的 CaCO_3 的摩尔数 n_{CaCO_3} 与 HCl 摩尔数 n_{HCl} 之间的代数关系可表示为

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times n_{\text{CaCO}_3}$$

虽然为了平衡化学反应方程需要有 2 摩尔的 HCl ，但起反应的 CaCO_3 的摩尔数 n_{CaCO_3} 要乘上因子 2 才等于起反应的 HCl 的摩尔数 n_{HCl} 。其理由在下列例题中可明显看出。

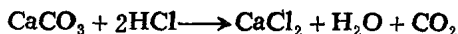
例1

将含有 8.00 毫摩尔 HCl 的水溶液加到 9.00 克固体 CaCO_3 中，留下未起反应的 CaCO_3 为多少摩尔？（ CaCO_3 的分子量为 100.09）

$$9.00 \text{ 克 } \text{CaCO}_3 \text{ 样品中含有 } \frac{9.00}{100.09} \times 1000 = 89.92 \text{ 毫摩尔 } \text{CaCO}_3。$$

因此，这一问题的提法可改为：当 8.00 毫摩尔 HCl 与 89.92 毫摩尔 CaCO_3 反应时，还留下多少 CaCO_3 未起反应？

从化学反应平衡方程式来推论，



可知 2 毫摩尔 HCl 与 1 毫摩尔 CaCO_3 反应，因此 8 毫摩尔 HCl 必须与 $\left(\frac{1}{2} \times 8.00\right)$ 即 4.00 毫摩尔的 CaCO_3 反应，留下未起反应的 CaCO_3 摩尔数为

$$\frac{89.92 - 4.00}{1000} = 0.0859$$

从反应物 HCl 的摩尔数与 CaCO_3 的摩尔数之间的代数关系也可得出同样的结果:

$$\text{HCl 的摩尔数} = n_{\text{HCl}} = \frac{8.00}{1000}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ 的摩尔数} = n_{\text{CaCO}_3}$$

依据化学反应平衡方程式

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times n_{\text{CaCO}_3}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2} = \frac{8.00}{1000 \times 2} = \frac{4.00}{1000}$$

因此, 留下未起反应 CaCO_3 的摩尔数为

$$\frac{9.00}{100.09} - \frac{4.00}{1000} = 0.0859$$

这个实例也说明化合物 CaCO_3 的克数、摩尔数和毫摩尔数与分子量 (100.09) 之间的关系。

若化学反应平衡方程式为



则可从式中推断出下列几个化学计量关系式

$b \cdot n_A = a \cdot n_B$, 式中 n_A 、 n_B 分别表示反应物 A、B 的摩尔数。

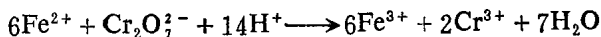
$c \cdot n_A = a \cdot n_C$, 式中 n_C 表示 n_A 摩尔反应物 A 反应后所得产物 C 的摩尔数。

$b \cdot n_C = c \cdot n_B$, 式中 n_C 表示 n_B 摩尔反应物 B 反应后所得产物 C 的摩尔数。

例2

一个铁矿样品 (0.5356 克) 溶解于 H_2SO_4 中, 其中所有的 Fe(III) 被定量地还原成 Fe(II) ; 用标准的重铬酸钾溶液滴定该溶液, 重铬酸钾溶液是由 0.4836 克的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 1 升水中而制得。当到达滴定终点时, 消耗了 28.46 毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。计算铁矿样中铁的百分含量 (%)。(铁的原子量为 55.847, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的分子量为 294.18)

这个测定方法中的化学平衡方程式为



反应物 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔数与 Fe^{2+} 的摩尔数之间的代数关系式可表示为

$$6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = n_{\text{Fe}^{2+}}$$

而 $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V_1 M$, 此处 V_1 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的体积, 以升为单位, M 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔浓度。所消耗的滴定剂的体积 (以升为单位) 乘以滴定剂的浓度 (摩尔/升), 可得反应物中滴定剂的摩尔数。如果滴定剂的体积 (毫升) 乘以滴定剂的浓度 (摩尔/升), 则可得到起反应的滴定剂的毫摩尔数。由此

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{28.46}{1000} \times \frac{0.4836}{294.18} = 4.679 \times 10^{-5} \text{ 摩尔}$$

和 $n_{\text{Fe}} = 4.679 \times 10^{-5} \times 6 \text{ 摩尔}$

因此, 矿样中

$$\% \text{Fe} = \frac{4.679 \times 10^{-5} \times 6 \times 55.847 \times 100}{0.5356} = 2.927$$

溶液的浓度

我们将一个已知浓度的溶液定义为标准溶液, 溶液的浓度可以用不同的方法来表示: 摩尔浓度 (M), 重量摩尔浓度 (m), 重量百分数 ($\% w/w$), 百万分之几 (ppm) 和十亿分之几 (ppb)。在水中溶解 0.5844 克 NaCl , 注入 1000 毫升容量瓶中, 稀释至刻度。这样的溶液每升含 0.0100 摩尔的 NaCl , 并定义该溶液为 0.0100 M 。该溶液中所含溶剂 (水) 的精确量是不清楚的, 因为并不知道溶解的 NaCl 溶质在整个溶液体积中所占据的分数。如果已知溶液的密度, 则溶液中所含溶质和溶剂的精确量就可以计算。另一方面, 如果将 0.5844 克 NaCl 溶于 1 公斤水中, 所得的溶液是 1 m (重量摩尔) NaCl 溶液, 该溶液中所含溶质和溶剂的精确量就都已知。以下一些实例说明溶液中浓度的各种表示方法, 以及摩尔浓度、重量摩尔浓度和重量百分数之间的关系。

例3

要配制 5 升 6.00M HCl 溶液, 需使用多少毫升浓 HCl (HCl 的分子量为 36.461)? 浓 HCl 的浓度为 37.2%w/w, 密度为 1.19 克/毫升。将上述溶液 (6.00MHCl) 与 12.00 克 Na_2CO_3 (分子量为 105.99) 定量反应, 需要该溶液几毫升?

100 克浓盐酸溶液含有 37.2 克即 $\frac{37.2}{36.461}$ 摩尔 HCl, 1 升浓盐酸溶液含有

$$\frac{37.2}{36.461} \times \frac{1.19}{100} \times 1000 = 12.14 \text{ 摩尔 HCl}$$

因此, 浓 HCl 溶液是 12.14M。

5 升 6.00M 溶液中 HCl 的摩尔数是 (5×6.00) , 则

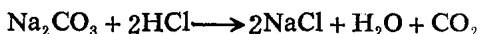
$$5 \times 6.00 = V_1 \times 12.14$$

式中, V_1 = 配制 5 升 6.00M HCl 溶液所需 12.14M 溶液的体积 (升)

$$V_1 = \frac{5 \times 6.00}{12.14} = 2.47 \text{ 升}$$

因此, 所需毫升数为 $2.47 \times 1000 = 2470$ 。

Na_2CO_3 与 HCl 反应的化学平衡方程式为



反应完全时所消耗的 Na_2CO_3 摩尔数和 HCl 摩尔数之间的代数关系式为

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

而

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{12.00}{105.99}$$

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times \frac{12.00}{105.99} = V_1 \times 6.00$$

$$V_1 = \frac{2 \times 12.00}{105.99 \times 6} = 0.03774 \text{ 升}$$

因此, 与 12.00 克 Na_2CO_3 定量反应, 所需 6.00 M HCl 的毫升数为 37.74。

例4

浓硝酸的浓度为 15.9M (HNO_3 的分子量为 63.01), 密度为 1.42 克/毫升, 试计算浓硝酸的重量百分数和溶液的重量摩尔浓度。

1 升浓硝酸含有 15.9 摩尔 HNO_3 即 (15.9×63.01) 克 HNO_3 , 100 克浓硝酸含有

$$\frac{15.9 \times 63.01 \times 100}{1000 \times 1.42} = 70.6 \text{ 克 } \text{HNO}_3$$

所以, 浓硝酸的重量百分数为 70.6% w/w

1 升浓硝酸或 1420 克的浓硝酸含有 (15.9×63.01) 克 HNO_3 和 $(1420 - 15.9 \times 63.01)$ 克水, 即 $(1420 - 15.9 \times 63.01)$ 克水中含有 15.9 摩尔 HNO_3 。

因此, 1000 克水中含有 $\frac{15.9 \times 1000}{1420 - 15.9 \times 63.01}$ 摩尔 HNO_3 。

浓 HNO_3 的重量摩尔浓度为 38.0。

例5

假如一水溶液的密度是 d 克/毫升, 溶质的分子量是 G 。试推导水溶液的摩尔浓度 M 与重量摩尔浓度 m 之间的代数关系式。

1000 毫升 M 摩尔浓度的溶液含有 $(M \times G)$ 克的溶质, $(1000 \times d - M \times G)$ 克溶剂水。1000 克水中含有

$$\frac{M \times G \times 1000}{1000 \times d - M \times G} \text{ 克溶质}$$

或

$$\frac{M \times 1000}{1000 \times d - M \times G} \text{ 摩尔溶质。}$$

因此, 溶液的重量摩尔浓度为

$$m = \frac{M \times 1000}{1000 \times d - M \times G}$$

在极稀的溶液中, 密度趋近于 1, 而且 $(M \times G)$ 与 $1000 \times d$ 相比可以忽略, 在这两个条件下 $m \approx M$ 。

例6

已知周围空气中 SO_2 的浓度为 0.055ppm, 问 1 立方米空气中含有多少毫克的 SO_2 ? 空气的密度 = 0.001185 克/毫升 (25°C 和 760 托)

10^6 克的空气中含有 0.055 克 SO_2

$$\frac{10^6}{1.185 \times 10^{-3}} \text{ 毫升的空气中含有 } 0.055 \text{ 克 } \text{SO}_2$$

1 立方米(10^6 毫升) 含有

$$0.055 \times \frac{1.185 \times 10^{-3}}{10^6} \times 10^6 \times 10^3 = 0.065 \text{ 毫克 } \text{SO}_2$$

重量分析中的计算

假如一个化学反应进行完全并形成难溶性的产物, 这种化学反应可用于重量分析。将一种试剂加到一种含有待测定组分的溶液中, 形成沉淀后, 进行分离和称重。所沉淀的化合物必须具有确定的化学计量并且不含任何杂质。某些情况中, 必须将沉淀加热或灼烧, 使其转变成具有一定化学计量并便于称量的适当形式。下列一些实例将说明重量分析中化学计量计算的应用。

例7

将 0.1500 克含有惰性杂质的金属 Zn 样品溶于酸中, 锌用磷酸锌铵 (ZnNH_4PO_4) 沉淀。沉淀经分离并灼烧成焦磷酸锌 ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 假如焦磷酸锌的重量是 0.3333 克, 计算原始样品中 Zn 的百分含量 (%Zn)。

化学平衡方程式可写为



样品中 Zn 的摩尔数 (n_{Zn}) 和所形成焦磷酸锌的摩尔数 ($n_{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}$) 之间的代数关系式为:

$$n_{\text{Zn}} = 2 \times n_{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$n_{\text{Zn}} = 2 \times \frac{0.3333}{304.71}$$

0.1500 克样品中

$$2 \times \frac{0.3333}{304.71} \times 65.38 \text{ 克 Zn}$$

100 克样品中

$$\frac{2 \times 0.3333 \times 65.38 \times 100}{304.71 \times 0.1500} \text{ 克 Zn}$$

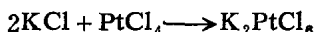
样品中 Zn 的百分含量

$$\%Zn = 95.35$$

例8

现有一种仅含有 NaCl 和 KCl 的混合物,取此样品 0.1500 克溶解后,用 $PtCl_4$ 进行沉淀,所得 K_2PtCl_6 沉淀的重量为 0.2222 克(NaCl 不与 $PtCl_4$ 反应形成难溶性的沉淀),计算混合物中 Na 的百分含量(Na 的原子量 22.99, K 的原子量 39.10, Cl 的原子量 35.45, Pt 的原子量 195.1)。

形成难溶性化合物 K_2PtCl_6 的化学反应平衡方程式为



所形成 K_2PtCl_6 摩尔数和混合物中 KCl 摩尔数之间的代数关系为

$$\begin{aligned} n_{KCl} &= 2 \times n_{K_2PtCl_6} = \frac{2 \times 0.2222}{486.0} \\ &= 9.144 \times 10^{-4} \text{ 摩尔 KCl} \\ &= 9.144 \times 10^{-4} \times 74.55 \text{ 克 KCl} \\ &= 0.06817 \text{ 克 KCl} \end{aligned}$$

混合物中 NaCl 的克数为

$$0.1500 - 0.06817 = 0.08183$$

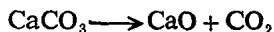
混合物中 Na 的百分含量

$$\%Na = 0.08183 \times \frac{22.99}{58.44} \times \frac{100}{0.1500} = 21.46$$

例9

将一个仅含 CaO 和 $CaCO_3$ 的混合物灼烧并在干燥器中冷却,重量损失为 5%,计算混合物中 $CaCO_3$ 的百分含量(Ca 40.08)

灼烧并引起重量损失的化学反应为



如果灼烧 100 克混合物,其中 5 克以 CO_2 形式损失,若以 n_{CO_2} 代表所损失的 CO_2 的摩尔数

$$\begin{aligned} n_{CO_2} &= n_{CaCO_3} \\ \frac{5}{44.00} &= n_{CaCO_3} \end{aligned}$$

100 克混合物中 $CaCO_3$ 的克数为

$$\frac{5}{44.00} \times 100.08 = 11.37$$

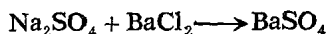
混合物中 CaCO_3 的百分数为

$$\% \text{CaCO}_3 = 11.37$$

例10

在 0.2345 克仅含 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 混合物的硫酸盐溶液中, 加入过量的 BaCl_2 使其沉淀, 所得 BaSO_4 沉淀为 0.3456 克, 计算混合物中 K_2SO_4 的百分含量。(Na 22.99; K 39.10; S 32.06; Ba 137.33)

形成 BaSO_4 沉淀的化学平衡方程式为



所形成的 BaSO_4 摩尔数 n_{BaSO_4} , Na_2SO_4 的摩尔数 $n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 以及 K_2SO_4 的摩尔数 $n_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ 之间的代数关系式为

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = n_{\text{BaSO}_4}$$

假设混合物中含有 x 克 K_2SO_4 , 则混合物中含有 $(0.2345 - x)$ 克的 Na_2SO_4

$$\frac{0.2345 - x}{142.04} + \frac{x}{174.26} = \frac{0.3456}{233.39}$$

$$1.647 = 7.040x + 5.739x = 1.480$$

$$x = \frac{0.1670}{1.301} = 0.1284 \text{ 克}$$

混合物中 K_2SO_4 的百分含量为

$$\% \text{K}_2\text{SO}_4 = \frac{0.1284}{0.2345} \times 100 = 54.75$$

滴定分析中的计算

大多数的滴定方法是以酸碱、沉淀、络合物形成或氧化-还原反应为基础的。这些反应都假定是进行完全的。这些反应的化学平衡方程给出了每一个反应物的摩尔数与每一个所形成产物的摩尔数之间的代数关系。滴定分析中所使用的标准溶液的浓度通常以摩尔浓度表示。而重量摩尔浓度以及重量百分浓度在化学分析中通常很少应用。