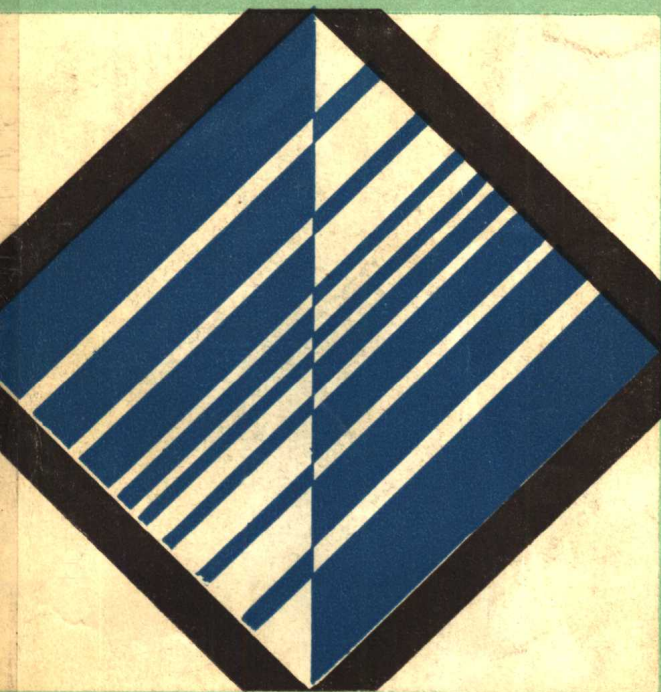


FENXIHUAXUEJISUANFA



分析化学计算法

〔日〕 早川久雄 著

杜乃林 叶怀义 译

黑龙江科学技术出版社

分析化学计算法

〔日〕 早川久雄 著

杜乃林 叶怀义 译

责任编辑：李月茹

封面设计：高云天

分析化学计算法

〔日〕早川久雄 著

杜乃林 叶怀义译

黑龙江科学技术出版社出版

(哈尔滨市南岗区分部街 28 号)

黑龙江新华印刷厂印刷·黑龙江省新华书店发行

开本 787×1092 毫米 1/32·印张 5·字数 103 千

1983 年 12 月第一版·1983 年 12 月第一次印刷

印数：1—12,900

书号：13217·075

定价：0,55

前 言

就分析化学的操作和实验结果的处理来说，理解其原理是非常重要的。为此，不仅学习理论，还要应用具体的数、量解计算题。这有助于加深对理论的理解。

本书以初学者为对象，由基础开始。本书内容的基本撰写方法是采用例题加说明。所涉及的内容以水溶液中的离子平衡为主，还叙述了定量分析的计算，关于电学和光学的测定法，仅略加叙述。各章的末尾都附有习题，供练习参考。解例题和习题必需的常数收集在附录Ⅱ，原子量请读者自查手头书籍，对数的使用方法，已在附录Ⅰ中简单说明。附录Ⅲ载有全部习题答案。

若由于使用本书，而在分析化学计算方面有了信心，加深了理解，则是著者最大的喜悦。

向在本书的写作中始终给予指导的老师金泽大学校长石桥雅义先生深表谢意。

译者的话

日本神户大学教授、理学博士早川久雄著的《分析化学计算法》出版后，深受读者好评，重版十次。这个译本是根据1980年的重印本翻译的。

全书共分十二章，每章均由理论、例题、习题及习题答案四部分组成。本书以水溶液中的离子平衡为主，对分析化学计算法进行了详尽的讨论。在酸碱平衡的处理中引入了对数浓度图；在络合平衡的处理中引入了副反应系数。还例举了大量习题，并进行了详细解答。书中理论要点突出，内容丰富，别具特色。解例题和习题所需常数已列入附录Ⅱ中；附录Ⅲ载有全部习题答案。

本书是一部分析化学基础课较好的参考书。可供高等学校化学系师生，冶金、地质、环化分析工作者参考。

由于译者水平有限，错误在所难免，请读者批评指正。

在翻译过程中曾得到有关领导及同志们的支持，在此成书之际，一并致谢！

译者

目 录

第一章 溶液的浓度	1
1.1 浓度的表示方法.....	1
1.2 氢离子浓度.....	6
习 题.....	7
第二章 化学反应方程式	9
2.1 化学反应方程式及其写法.....	9
2.2 化学反应方程式所表示的数量关系.....	11
习 题.....	12
第三章 化学平衡	14
3.1 可逆反应和化学平衡.....	14
3.2 化学平衡和平衡常数.....	14
3.3 活度和平衡常数.....	18
3.4 关于计算中所使用的浓度问题.....	25
3.5 解化学平衡问题的方法.....	27
第四章 酸碱平衡	29
4.1 水的电离.....	29
4.2 酸和碱的强度.....	32
4.3 一元酸的水溶液.....	34
4.4 弱碱的水溶液.....	45
4.5 近似计算的考虑方法.....	46
4.6 多元酸水溶液.....	47
4.7 酸与碱的混合溶液.....	51
4.8 同离子效应.....	57

4.9 缓冲溶液	58
4.10 两性物质	59
习 题	60
第五章 中和滴定	62
5.1 滴定曲线	62
5.2 滴定误差	64
习 题	66
第六章 溶解平衡与沉淀平衡	68
6.1 溶度积	68
6.2 同离子效应	69
6.3 盐效应	70
6.4 分步沉淀	72
6.5 氢离子浓度对弱酸盐溶解度的影响	72
6.6 沉淀滴定	77
习 题	80
第七章 络合物形成和络合滴定	83
7.1 络合物形成平衡	83
7.2 络合滴定	92
习 题	94
第八章 氧化还原反应	96
8.1 电极电位	96
8.2 浓差电池	98
8.3 氧化还原电池	98
8.4 平衡常数	100
8.5 络离子的形成对氧化电位的影响	103
8.6 氧化还原滴定	105
习 题	106

第九章 溶剂萃取	109
9.1 分配定律.....	109
9.2 金属螯合物的萃取.....	110
习 题.....	113
第十章 定量分析的计算	115
10.1 重量分析法.....	115
10.2 容量分析法.....	117
习 题.....	118
第十一章 确定化学式的方法	121
习 题.....	122
第十二章 电学与光学法	124
12.1 电学的方法.....	124
12.2 光学的方法.....	126
习 题.....	127
附录 I 对数使用法	129
II 常数表.....	131
附表 1: 酸和碱的解离常数	131
2. 溶度积.....	132
3. 络合物形成常数.....	133
4. 标准电极电位.....	136
5. 标准氧化电位.....	136
6. 四位对数表.....	137
III 习题答案.....	143
索引	1—4

第一章 溶液的浓度

1.1 浓度的表示方法

用于分析化学的溶液一般有两种，即①仅作为反应试剂用的溶液，只要大概知道其浓度就可以了；②作为滴定用的标准溶液，必须准确地知道其浓度。溶液的浓度有各种表示方法，下面叙述在分析化学中常用的浓度表示法。

A. 重量（体积）百分浓度

在100克溶液中所含溶质的克数称为重量百分浓度，用W/V%表示。将100ml溶液中所含溶质的ml数称为体积百分浓度，用V/V%表示。注射药剂等用100ml溶液中所含溶质的克数，采用符号W/V%表示。*

〔例题1〕 将浓硫酸（96%）用水稀释成30%的硫酸，水和浓硫酸应以怎样的比例（克数）相混合？由这种浓硫酸和50%的硫酸以怎样比例混合可以制取80%的硫酸？

96 30
 \ /
 30
 / \
0 66

将浓硫酸的浓度96%写于左上角，水（硫酸浓度0%）的0写于左下角，在中心写上要求的浓度30%，水和浓硫酸的混合比例就是：

* 浓度很小时采用p.p.m（百万分之几），即表示1000克溶液中所含溶质的毫克数，若溶液非常稀薄，则可看作是1升溶液中所含溶质的毫克数。对于更微量的溶质采用p.p.b（十亿分之几）。

$$\begin{array}{ccc}
 96 & & 30 \\
 & \searrow & \nearrow \\
 & 80 & \\
 & \nearrow & \searrow \\
 50 & & 16
 \end{array}$$
 $96 - 30 = 66$ (克) 和 $30 - 0 = 30$ 的比*。
 同样, 若将浓硫酸30克和16克50%的硫酸(比例)相混合就可制得80%的硫酸。

〔例题2〕40%的盐酸(比重1.20)是多少W/V%? 因

在100克溶液中, 即在 $\frac{100}{1.20}$ ml溶液中含40克HCl, 所以在
 100ml溶液中含48克HCl。

答: 48W/V%。

B. 单位体积中的克数

用单位体积的溶液(1升或1毫升)中溶质的克数(或毫升数)表示。

C. 比重法

对于同一种溶质的不同浓度的溶液, 可以用其比重表示浓度。各种物质溶液的比重和百分浓度关系列入化学常数表中。

D. 体积比法

对于无机酸或氨的水溶液, 有时采用普通的浓溶液与水的体积比表示浓度。例如盐酸(1:5), 就是把普通的浓盐酸1 ml和水5 ml相混合成的稀盐酸。但在日本药局, 也采用将水加入1 ml浓盐酸中使其成为5 ml这样方法**。另外, 药局的所谓(1:25) NaOH溶于水并使其变成25ml的溶液。其体积值是大概值。

*译注: 此方法又称为“十字法则”。

**译注: 这种用法在我国与日本相似, 如我国药典中后一种表示方法也常用。

E. 摩尔浓度和克式量浓度

摩尔浓度(M)是用1升溶液中的所含溶质的摩尔数所表示的浓度。克式量浓度(F)是用1升溶液中所含溶质的克式量数表示的浓度。1摩尔是分子量以克为单位表示的量。克式量是化学式原子量之总和(式量)以克为单位表示的量。象食盐这种物质就没有分子,而且也有真正的分子式为化学式整数倍的物质。但在分析化学中,多数情况下,可以认为两者的值是相同的。

1摩尔的 $1/1000$ 称为1毫摩尔,将在1升溶液中含1毫摩尔溶质的溶液称为1毫摩尔溶液。

在物理化学中某些场合使用重量摩尔浓度(m),即溶于1000克溶剂中溶质的摩尔数所表示的浓度。在普通分析化学中,多用滴定管测定,不用这种浓度。

〔例题3〕浓硫酸(比重1.835, 96%)的克式量浓度F是多少?

1升浓硫酸是1835克,其中 H_2SO_4 是1762克, $1762/98.1 \approx 18.0$ 所以是18F的溶液,

〔例题4〕配制0.5M的硫酸钠溶液250ml,需要多来克结晶硫酸钠?

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的式量322.22, 0.5摩尔的 Na_2SO_4 含于0.5摩尔的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中,所以需要。

$$322.22 \times 0.5 \times 0.25 \approx 40.3 \text{ 克}$$

F. 当量浓度

用N表示当量浓度,是用1升溶液中所含溶质的克当量数表示的浓度。所谓当量,就是反应能力与1个氢原子质量相当的物质的质量以克为单位时,称为克当量。其 $1/1000$ 称为1毫克当量。

元素的当量等于原子量除以化合价，化合物的1克当量是：

① 酸给出1克当量氢离子的质量，即含1.008克氢离子的量*。

② 碱含有1克当量氢氧离子的量或者与1克当量酸反应的量(克)**。

③ 氧化剂或还原剂 当量是接受或给出1个电子所相当的氧化剂或还原剂的量，也即物质的分子量除以电子得失数(克)。

④ 既不是氧化剂又不是还原剂的盐 含有1克当量普通阳离子的量(克)。

将数种化合物的当量表示于表1.1

酸	碱	盐		盐(氧化剂)
$\frac{\text{HCl}}{1}$ =36.46	$\frac{\text{NaOH}}{1}$ =40.00	$\frac{\text{NaCl}}{1}$ =58.44	$\frac{\text{AgNO}_3}{1}$ =169.87	$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}$ =49.03
$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ =49.03	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$ =85.68	$\frac{\text{Ba(NO}_3)_2}{2}$ =130.67	$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ =71.02	$\frac{\text{KMnO}_4}{5}$ =31.36 (强酸性)*
$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{1}$ =60.05	$\frac{\text{NH}_3}{1}$ =17.03	$\frac{\text{Na}_3\text{PO}_4}{3}$ =54.65	$\frac{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{6}$ =66.65	$\frac{\text{KMnO}_4}{3}$ =52.68 (中性、弱碱性)*

采用当量浓度时，相同当量浓度的溶液进行反应，其体积相等，这是其优点，所以常用于容量分析中。但有时会发

* 参考第四章

** 对同一种物质由于反应条件的不同，其当量也不同，对此要特别注意。

生误解是其缺点，如在平衡的计算中就不使用。

〔例题5〕 求硫在 SO_3 和 SO_2 中的克当量。化合物中元素的克当量等于化合物中该元素的化合价除以该元素的原子量：

$$\text{SO}_3 \text{ 中 S 的化合价为 } 6, \text{ 所以 } \frac{32.064}{6} = 5.344$$

$$\text{SO}_2 \text{ 中 S 的化合价为 } 4, \text{ 所以 } \frac{32.064}{4} = 8.016$$

答：5.344克，8.016克。

〔例题6〕 某种铅的氧化物，由59.412克铅和4.538克氧所组成，求这种氧化物中铅的当量和化合价。

$$8 \text{ 克氧与 } 8 \times \frac{59.412}{4.538} = 103.6 \text{ (克) 的铅化合,}$$

因此，铅的当量是103.6，铅的原子量是207.19，

$$\text{所以 } \frac{207.19}{103.6} = 2$$

答：103.6，2价。

〔例题7〕 30ml溶液中含 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3.2克，其当量浓度(N)是多少？

1克当量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 是85.68克。将这种溶液的浓度设为 $x\text{N}$ ，则 $0.03 \times x = 3.2 \div 85.68$ $x = 1.24$

答：1.24N。

G. 克离子法

在溶液中溶质全部或部分电离时，用克离子/升表示离子的浓度，用于电离平衡的计算等。例如1N乙酸在18℃电离0.4%， H^+ 和 CH_3COO^- 的浓度是 $1 \times 0.004 = 0.004$ (克离子/升)，也多用M表示。

H. 滴定度

当一种标准溶液多次用于同一成分的定量测定时，如果预先确定1ml此溶液相当于被测成分的量，则计算该成分的量是方便的。将这个值称为相当于该被测物质的标准溶液的滴定浓度或滴定度。例如：用0.1N的KMnO₄溶液在硫酸酸性液中滴定Fe²⁺时，若此溶液的换算系数为1.000，也就恰为0.1000N时，则此KMnO₄溶液的滴定度是5.5847mg/ml。

1.2 氢离子浓度

在以分析化学为主的自然科学诸学科中，氢离子占有重要的位置。在化学反应中常常要保持一定的氢离子浓度（缓冲溶液），而酶的作用也要在一定的氢离子浓度下进行。

氢离子浓度*一般用1升溶液中的摩尔数表示。纯水的[H⁺]约10⁻⁷M（关于水的电离参阅第四章），处理这样小的数时，为了方便，由Sørensen提议采用[H⁺]的负对数（常用对数）。称为氢离子指数，用pH**表示：

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (1.1)$$

对于[H⁺]=0.1的溶液，pH=1；[H⁺]=1时，pH=0；[H⁺]越大，pH越小，[H⁺]越小，pH越大。

将[H⁺]换算为pH，或从pH求[H⁺]，用对数表或者计算尺可简单地进行。

〔例题8〕[H⁺]是3.04×10⁻³M时，pH是多少？

$$\log[\text{H}^+] = \log 3.04 + \log 10^{-3} = 0.483 - 3 = 2.517$$

答2.52。

* 用[]表示浓度，[H⁺]表示氢离子浓度。

** pH的p由power, potenz缩写而来，Sørensen最初用pH⁺表示，其后又提出各种表示法，而现在广泛采用Clark提议的pH。

[例题 9] pH是5.82时, 求 $[H^+]$ 。

$$\log[H^+] = -5.82 = -6 + 0.18$$

求6.18的真数是 1.514×10^{-6}

答: $1.51 \times 10^{-6} M$ 。

现在已经编制了 $[H^+]$ 和pH的换算表。

用pH表示 $[H^+]$ 负对数值的方法也被用于其它多种场合。

例如:

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-]$$

$$\text{平衡常数 } K: pK = \log \frac{1}{K} = -\log K$$

$$\text{溶度积 } K_{sp}: K_{sp} = \log \frac{1}{K_{sp}} = -\log K_{sp}$$

习 题

1. 在下列的溶液中, 含有溶质的毫摩尔数是多少?
 - a) 0.152M $Pb(NO_3)_2$, 20ml。
 - b) 2M H_2SO_4 , 25ml。
 - c) 0.474M $Ba(OH)_2$, 5ml。
 - d) 0.5M $NaOH$, 50ml
2. 下列溶液的摩尔浓度是多少?
 - a) 将24.99克 $MgCl_2$ 溶解成3.5升溶液。
 - b) 在250ml溶液中含15.61克的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 。
 - c) 在60ml溶液中含 $AgNO_3$, 1.02克。
3. 难溶盐的溶解度如下(单位克), 求各个饱和溶液的摩尔浓度?
 - a) $AgBr$ 8.4×10^{-5} 。

b) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3.3×10^{-2} 。

c) AgCl 1.5×10^{-3} 。

d) Ag_2CrO_4 2.6×10^{-2} 。

e) AgI 3.7×10^{-6} 。

4. 求下列溶液的当量浓度。

a) 在2.5升溶液中溶 KOH 34克。

b) 在3升溶液中溶 H_2SO_4 132克。

c) 在250ml升溶液中溶 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.23克。

5. 在150ml 0.5N的 Na_2CO_3 溶液中含多少克 Na_2CO_3 (无水物)? 为配制250ml 0.5N的 Na_2CO_3 溶液需要多少毫升比重为1.14, 含 Na_2CO_3 14%的 Na_2CO_3 溶液?

6. 将酸作用于8.17克某金属使其溶解, 在标准状态下, 产生2.8升氢气, 求这种金属当量。

7. 将10.74克铜的氧化物用氢还原, 得9.54克铜, 求铜的当量和铜的氧化物的化学式。

8. 比重1.190的硫酸溶液是26.04%那么该溶液的当量浓度是多少?

9. 30%的 H_3PO_4 溶液比重是1.180, 若将其部分中和为 HPO_4^{-2} , 则其当量浓度是多大 (二元酸)? 另外, 该磷酸的摩尔浓度是多少?

10. 于0.4000N的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液50.0ml中加入多少毫升的水才可成为0.050M的溶液?

第二章 化学反应方程式

2.1 化学反应方程式及其写法

所谓化学变化就是一种或者二种以上的物质变成与原始物质性质不同的新物质的变化。化学反应方程式是把这种变化用化学符号来表示的方程式。例如用水处理生石灰变成熟石灰的反应，用式(2.1)表示：



正确书写的化学反应方程式，可表示出如下的内容：

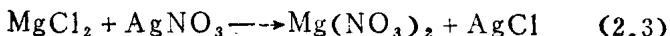
- ① 参与反应的物质，即反应物和生成物是什么。
- ② 参与反应的原子和分子的相对数量。
- ③ 反应物和生成物的相对质量。
- ④ 对于有气体参与的反应，气体体积间的关系。

对于可看作完全向一方进行的反应，这四点都适用，是定量分析的基础。因此必须充分理解所要处理的化学反应，并写出正确的化学反应方程式。

化学反应方程式一般用式(2.1)那样的化学式或者分子式写出。但在分析化学中，许多反应是在水溶液中发生的离子反应，所以常用离子的形式表示。如：



为了写出正确的反应方程式，重要的步骤是系数的配平。也就是为使反应方程式两边同一元素的原子数或离子数相同，在各化学式前加上整数系数。例如，在(2.3)式中



Ag原子在左右两边各是1个，而Cl原子在左边有2个，右