

高等学校教学参考书

分析化学习题解析

张渔夫 李俊义 等编著

陕西师范大学出版社

高等学校化学参考书
分析化学习题解析
张渔夫 李俊义 编著

陕西师范大学出版社出版
(西安市陕西师大120信箱)
陕西省新华书店经销
航空航天部〇一二基地印刷厂印装

*

开本 787×1092毫米 1/32 印张 13.75 字数 294千

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印数: 1—5000

ISBN7-5613-0179-0

0.4 定价: 2.70元

前 言

本书是与华中师大、东北师大、陕西师大编《分析化学》二版教材（高等教育出版社，1987）的配套书。二版教材为了贯彻国务院发布的《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》，采用了法定计量单位。但是许多读者对此尚感陌生，而目前又缺乏系统介绍法定计量单位在分析化学中应用的书籍，为此本书第一部分“法定计量单位与分析化学”系统阐述了法定计量单位的构成、特点和当量废除后滴定分析的计算方法等问题。二版教材为了适应科学和教育事业的发展，对于思考题和习题的深度和广度方面作了大量的更新和修改，因此，本书第二部分“分析化学习题解析”中，运用法定计量单位进行解题，以便于读者学习时参考，并且可以熟悉解题的新方法。

本书除供教师备课、辅导答疑参考之用外，对于函授生和自学《分析化学》的读者，可以作为辅导教材；对于化学专业的学生，特别是有志于报考研究生的读者，在复习分析化学时，则是一本必备的参考书。

编写内容的几点说明：

1. 为了便于读者查阅，本书第二部分按照二版教材的章次顺序编排。

2. 按照法定计量单位的要求，在习题的运算过程中均应代入“量纲”，但为了运算简便起见，我们只将第二部分的第六章滴定分析法概论的运算代入“量纲”，以作示范，其他各章只将运算结果注明“量纲”。

3. 本书所用符号和有关常数均与二版教材一致,因此,二版教材已有的附录和附表本书不再另行列出。

4. EDTA 在不同 pH 值时的 $\text{Pa}_{Y(H)}$ 值,有关资料所给数据的 pH 间隔太大,影响计算结果的精确度,为此我们以每隔 0.01pH 单位计算出各对应的 $\text{Pa}_{Y(H)}$ 值,列于附表,以供运算时查阅。

本书由张渔夫主编,各参加编写同志将初稿写成后,由张渔夫通读整理修改定稿。

本书在编写过程中,得到陕西师大化学系的领导、出版社的领导和同志们的关怀与支持,特表示感谢!由于我们的水平所限,难免存在不少错误和缺点,希望广大读者批评指正。

编 者

1987. 10

目 录

第一部分 法定计量单位与分析化学

周宁怀 李俊义 张渔夫

引言	(2)
一、量和单位的基本概念	(3)
二、我国法定计量单位的构成与特点	(11)
三、物质的量与它的导出量的法定单位	(17)
四、采用法定计量单位后化学计量上的主要变化	(25)
五、为什么要废除当量浓度	(28)
六、滴定分析计算的新方法	(35)
七、在滴定分析中如何正确贯彻法定计量单位	(39)

第二部分 分析化学习题解析

第一章 定性分析概论	张雁滨	(48)
复习思考题一		(48)
习题一		(50)
第二章 阳离子分析	张雁滨	(54)
复习思考题二		(54)
习题二		(88)
第三章 阴离子分析	张雁滨	(113)
复习思考题三		(113)
习题三		(124)
第四章 定性分析的一般步骤	张雁滨	(130)

复习思考题四	(130)
第五章 误差和分析数据的处理	李玉武 (137)
复习思考题五	(137)
习题五	(140)
第六章 滴定分析法概论	李俊义 (160)
复习思考题六	(160)
习题六	(165)
第七章 酸碱滴定法	杜运清 (187)
复习思考题七	(187)
习题七	(205)
第八章 配位滴定法	李俊义 (233)
复习思考题八	(233)
习题八	(245)
第九章 氧化还原滴定法	李玉武 (297)
复习思考题九	(297)
习题九	(316)
第十章 沉淀滴定法	胡满成 (358)
复习思考题十	(358)
习题十	(360)
第十一章 重量分析法	张渔夫 (366)
复习思考题十一	(366)
习题十一	(371)
第十二章 分光光度法	耿 征 (385)
复习思考题十二	(385)
习题十二	(393)
第十三章 定量分析中常用的分离方法	张渔夫 (405)
复习思考题十三	(405)
习题十三	(407)

第十四章 一般物质分析步骤.....	胡满成	(411)
复习思考题十四.....		(411)
习题十四.....		(413)
附表 EDTA在不同pH值时的 $P\alpha_{Y(H)}$ 值.....	李俊义	(415)

第 一 部 分

法定计量单位与分析化学

引 言

我国计量法规定采用以国际单位制(简称 SI, 系来自法文 Le Sytème International d'Unités) 为基础的中华人民共和国法定计量单位(以下简称法定单位)。为正确贯彻实施法定单位, 国家标准总局参照国际标准化组织(ISO) 制定的国际标准颁布了一系列涉及各个基础学科的量与单位的国家标准 GB 3102.1—3102.15。这些国家标准和法定单位使我国在量和单位的统一, 计量的科学规范上与国际上通用的标准尽量一致起来。这对于促进我国的科技文教事业、生产管理、商业外贸与开展国际交流都有重要的作用。如何在各门学科中贯彻执行法定单位是当前各条战线科技工作者所面临的必需解决的问题。国务院要求从 1986 年起, 在文件报表、新的技术标准的制定和书刊出版与科研报告等都要采用法定单位。本书全面采用了法定单位, 在浓度的计量与单位, 滴定分析的计算等方面与过去的分析化学书刊有了较大的变化。鉴于目前许多分析化学工作者和有关师生对这方面的变化还比较陌生, 特别是对这些改变的道理与必要性不甚明瞭, 而国内目前尚缺乏系统介绍法定单位在分析化学中应用的书籍, 我们认为有必要对此加以阐述, 以期读者对量与单位的基本原则、法定单位的构成与特点, 化学中采用法定单位后的主要变化与分析化学中贯彻法定单位的有关问题等有一个较为系统的了解。这对于读者学习分析化

学，提高解题能力将会有一定的帮助。

一、量和单位的基本概念

在过去的一些分析化学书刊中，在量和单位的表述上存在着一些含混的或不严谨的用法。例如，以 $0.1240\text{M Na}_2\text{CO}_3$ 表示 Na_2CO_3 的克分子浓度为 0.1240 克分子/升。且不说克分子浓度及其单位是要废除的量与单位；仅就上述写法中的 M 是克分子浓度这个量的符号呢？还是这个量的单位（克分子/升）的符号呢？不明确。出现这种情况的原因是过去一些作者在著作中对量与单位的基本原则注意不够。我们首先讨论这个问题。

（一）量、基本量与导出量

我们将物体或客观现象可以定性区别和定量地测量的属性称为量，或称为物理量。长度、质量、温度等是大家熟悉的量。物质的组分含量、溶液的浓度等是分析化学中常用的量。任何一门自然科学的发展都是建立在对各种相关物理量日益精确的测量的基础上的。例如，当样品中测量的成份含量在 10^{-2} — $10^{-4}\mu\text{g/g}$ （微克/克）范围为痕量（trace）；当测定组成含量在 10^{-4} — $10^{-10}\mu\text{g/g}$ 范围内称为微痕量（microtrace）；随着测定愈来愈低的含量的实现，超痕量分析成为分析化学的重要前沿。可见，可被测量是物理量所必须具备的条件。

在众多的物理量中，国际科学界经过反复研究，一致约定以长度（ l ）、质量（ m ）、时间（ t ）、电流（ I ）、热力学温度（ T ）、物质的量（ n ）、发光强度（ I_v ）、等七个量作为基本量，括号中的字母是该量的符号。物理量的符号

是用斜体字母排印的①，请予留意。

基本量的量纲各自独立，即每个基本量不能由其它的基本量导出，或者说基本量的量纲就是它自身。而基本量以外，其它的各式各样的量都可由一个或数个基本量通过乘除或其它的数学运算加以导出，这一类量称为导出量。导出量的量纲是不独立的，表示一个量是由哪些基本量导出的或如何导出的式子，就是此量的量纲式或量纲，例如体积和溶液浓度的量纲式分别为：

$$(\text{长度})^3; (\text{物质的量})^1 (\text{长度})^{-3}$$

量纲式中各基本量的乘方指数（幂）称为该量的量纲指数，对浓度来说，其量纲式中物质的量的量纲指数为1，长度的量纲指数为-3。通过量纲式，人们可以知道某个量与基本量的关系——量的属性。任何一个公式和算式其等号两侧的量纲应该相同；人们常常通过量纲来检验计算式和复核运算结果，就是利用这个道理。

有一类量其量纲式中所有量纲指数都是零，这样的量其量纲为1，称之为无量纲量（dimensionless quantity）。如相对密度其量纲式为：

$$(\text{长度})^{-3}(\text{质量})^1/(\text{长度})^{-3}(\text{质量})^1 = (\text{长度})^0(\text{质量})^0 = 1$$

是无量纲量。化学中常用的原子量、分子量、当量、摩尔分数等也都是无量纲量。

（二）单位 SI基本单位与导出单位

①但用正体字母排印也不算错（如Anal Chem等期刊是采用正体字母排印的）。国内近期出版的图书（如人民卫生出版社）也是采用正体字母排印的。同一书应该统一。

测量某一个量，实际上是把待测量和一个选定作为单位的同类量进行比较，其比值就是测量数据。例如，我们要测量不同的长度 l_1 、 l_2 、 l_3 ……与特定长度 l^* 的比值，我们可得到： l_1/l^* 、 l_2/l^* 、 l_3/l^* ……因此，测定的结果是一个纯数。如果，我们能给 l^* 以严格的定义，并且能很好地复现它，我们就可将 l^* 作为长度的单位。当然，选定作为单位的 l^* 只有得到国际上的承认和采用，才具有实用的意义。在国际单位制中，对每一个基本量给予一个严格定义、并能精确复现的单位，称为SI基本单位。例如，长度的SI单位米（m）的定义是1983年10月在第十七届国际计量大会上重新予以规定的：米是光在真空中 $1/299792458$ 秒的时间间隔内经过的距离。米的新定义采用了精度很高的自然基准——一定时间间隔中光在真空中的行程——作为定义和复现“米”的基准，这体现了现代科学技术发展的水平和要求，确保各国复现“米”基准器和进行量值传递的精确与稳定。米的复现准确度已达到 3×10^{-9} ，基本适应航天和激光技术研究的要求，其它六个SI基本单位也采用同样的原则加以严格的定义，详见表1。

SI基本单位是国际单位制的基础，对它应有进一步的认识，下面扼要说明。

(1) 七个基本量中前五个是大家熟悉的，而“物质的量”（物元量）与光强度却是较陌生的。后者在化学、化工中很少用到，而“物质的量”及其单位—摩尔（符号mol）是化学工作者经常用到的概念，值得引起注意，本章将在后面专门讨论之。

(2) 除了质量的单位千克仍以“国际千克原器”—实

表 1

SI 基本单位

基本量	单位名称	单位的符号	单 位 的 定 义
长度	米	m	米是光在真空中 $1/299792458s$ 的时间间隔内所经过的距离。
质量	千 克 (公斤)	kg	千克是质量单位, 等于国际千克原器的质量
时间	秒	s	秒是铯—— 133 原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的 9192 631770 个周期的持续时间
电流	安 [培]	A	安培是一恒定电流, 若保持在处于真空中相距 1 米的两无限长而圆截面可忽略的平行直导线内, 则此两导线之间产生的力在每米长度上等于 2×10^{-7} 牛顿
热力学温度	开 [尔文]	K	热力学温度单位开尔文是水三相点、热力学温度的 $1/273.16$
物质的量	摩 [尔]	mol	(1) 摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等。 (2) 在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子, 或是这些粒子的特定组合。
光强度	坎 [德拉]	Cd	坎德拉是光源在给定方向上的发光强度, 该光源发出频率为 540×10^{12} 赫兹的单色辐射, 且在此方向上的辐射强度为 $1/683$ 瓦特每球面角。

物基准——来定义外，其它的国际制基本单位都采用了可以精确复现，不会毁灭的自然现象作基准来定义单位。

(3) 某些单位的符号与名称与过去不同。如秒的符号是 s (废除 sec)；热力学温度单位开尔文的符号是 K (废除开氏度，°K)。

(4) 单位名称中带括号的字是在不致引起混淆情况下，可省略的字。省略后的单位名称称为单位的简称，即“开”是开尔文的简称，“摩”是摩尔的简称。在初级读物中单位简称可作为单位的中文符号使用，而在高中以上的教材和科技论文与资料中一律采用单位的符号。作为单位符号的字母，以正体排印。

导出量的SI单位是根据量纲式，通过 SI 基本单位 (或辅助单位)*的数学运算得到该单位的定义方程式而导出的。所有导出量的SI单位称为SI导出单位。例如，物质的量浓度的量纲式为 (物质的量)¹ (长度)⁻³

其SI单位定义式为 (摩尔)¹ (米)⁻³，读作摩尔每立方米，以单位符号表示为 mol·m⁻³。又如力的量纲式是 (质量)

(长度) (时间)⁻²其单位定义式为 kg·m·s⁻²，可读成千克米每秒平方，由于这个单位使用面广，又给它一个单位的专有名称 (牛 [顿]) 与符号 (N)，即

$$1 \text{ N} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

这种具有专门名称的SI导出单位共19个，详见表2。

除了这些具有专门名称的单位外，绝大多数导出量的SI

* SI 辅助单位有两个，即平面角的单位弧度 (rad) 和立体角单位球面 (sr) 这两个单位在化学中较少使用

表 2

具有专门名称的SI导出单位

量	SI 单 位			
	名 称	符号	用其它SI单位表示的表示式	用SI基本单位表示的表示式
频率	赫 [兹]	Hz		s^{-1}
力	牛 [顿]	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
压力, 应力	帕 [斯卡]	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
能, 功, 热量	焦 [耳]	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
功率, 辐 [射能] 通量	瓦 [特]	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
电荷 [量]	库 [仑]	C		$s \cdot A$
电位, 电压, 电动势, (电势)	伏 [特]	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
电容	法 [拉]	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
电阻	欧 [姆]	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
电导	西 [门子]	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁通 [量]	韦 [伯]	Wb	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
磁感应强度, 磁通 [量] 密度	特 [斯拉]	T	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
电感	亨 [利]	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}C$		K
光通量	流 [明]	lm		$cd \cdot sr$
[光] 照度	勒 [克斯]	lx	lm/m^2	$m^{-2} \cdot cd \cdot sr$
[放射性] 活度	贝可 [勒尔]	Bq		s^{-1}
吸收剂量				
比授能	戈 [瑞]	Gy	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
比释动能				
吸收剂量指数				
剂量当量				
剂量当量指数	希 [沃特]	SV	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$

单位是按照定义式由SI基本单位或表2的单位以及SI辅助单位组合而成的导出单位。例如，粘度的单位是帕〔斯卡〕秒，符号为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，也可以基本单位的组合形式表示： $\text{m}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ 。又如摩尔热容的单位是焦〔耳〕每摩〔尔〕开〔尔文〕，其符号为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，以SI基本单位表示为 $\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(三) 量和单位的基本原则

通过上述介绍我们明确了量是物体或自然现象能被测定的一种属性，它是客观的存在；而单位却是人为规定并得到公认的某一特定的同类量。测量的实质是计数，测出待测量与单位的比值。因此在量和单位间存在着如下的基本关系式：

$$\text{量} / \text{单位} = \text{数值} \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \text{量} = \text{数值} \times \text{单位} \quad (2)$$

一个量采用不同的单位去计量，得到的数值会各不相同，但乘以对应的单位后，却都表示同一个量值。可见，测量的数值必须与单位联系在一起才有意义；而物理量是独立于单位的。这就是说，任何量及用来表示它的符号或定义式都不应限定或暗指特定的单位。这是量与单位的一条基本原则。过去，不少作者对这条原则注意不够，在他们的著作中出现了下列错误的用法：

$$\text{浓度} C \text{ 的定义为: } C = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} \quad (3)$$

$$\text{理想气体状态方程式: } PV = 1000 \frac{m}{M} RT \quad (4)$$

(3) 式限定了物质的量 n 与溶液体积 V 的单位; (4) 式暗指质量 m 和摩尔质量 M 必须采用特定的单位, 否则此式不能成立。两式都违背了上述量是独立于单位的原则的。正确的写法应是:

$$C = \frac{n}{V}, \quad PV = \frac{m}{M} RT$$

当我们把实验数据汇成表格时, 在表格首栏(表头)处应按量和单位的关系式写为量/单位, 因为这才表示出表格中列的是数字。例如: 二氧化碳气液平衡时压力 P 、摩尔气体体积 V_m 与热力学温度 T 的数据, 应按表 3 汇列。

表 3 CO_2 气液平衡特性的部分数据

T/K	P/MPa	$\ln(P/\text{MPa})$	$\frac{V_m}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	PV_m/RT
216.55	0.5180	-0.6578	3177.6	0.9142
273.15	3.4853	1.2485	456.97	0.7013
304.19	7.382	1.9990	94.06	0.2745

习惯上常用 $T(\text{K})$ 、 $P(\text{MPa})$ 或 P, MPa 等表示首栏的内容, 它们只能说明 T 和 P 的单位为 K 和 MPa , 而不能表示出表格所列是数值这一特点。如果把 $\ln(P/\text{MPa})$ 写成 $\ln P(\text{MPa})$ 则更是错上加错, 因为不能对一个量取对数, 只能求出数值的对数 $\ln(P/\text{MPa})$ 。同样, 在给作图的坐标轴标注时, 也应写成量/单位, 因为图上的点是由数值决定的, 图1可作为示例。