

化验员必读

YANYUAN
HUA BIDU



江苏科学技术出版社

化 验 员 必 读

徐 昌 华 编

江苏科学技术出版社

化驗·讀·必·讀

徐昌華 編

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：镇江前进印刷厂

开本787×1092毫米 1/32 印张 8.875 字数 195,000

1982年4月第1版 1982年4月第1次印刷

印数1—38,500册

书号 15196·073 定价 0.72元

责任编辑 黄元森

前 言

从事化验工作的青年同志，会因为自己工作的重要性而感到自豪，也会因难以读懂专业书籍、熟练掌握分析化验技能而感到焦急。本书便是针对这种情况编写的，主要供具有初中以上文化程度的从事化验工作的同志作入门学习用。

书中介绍了化验基础知识、常用仪器、分析方法及操作技术、溶液配制、数据处理和安全技术等知识，并对一些有发展前途的先进分析方法作了简介。考虑到许多中小工厂的现状，书中特别列出了常用化验仪器的规格和价格，以便选购，并介绍了几种仪器的自制方法。

本书曾请在工厂从事多年化验工作的同志看过，认为材料的编选比较合适。南京师范学院化学系吕汝紫老师对全书进行了认真的审订，许文鏢老师也提出了宝贵的意见，在此表示衷心感谢。

恳请读者进一步批评指教。

编 者

一九八一年五月

目 录

第一章 基础知识

- 第一节 化学反应速度和化学平衡 (1)
- 第二节 电解质和电离平衡 (7)
- 第三节 沉淀反应 (18)
- 第四节 络合物 (24)
- 第五节 氧化还原反应 (28)

第二章 玻璃仪器

- 第一节 玻璃仪器 (36)
- 第二节 玻璃仪器的洗涤和干燥 (68)
- 第三节 简单的玻璃加工技术 (73)

第三章 常用分析方法及基本操作技术

- 第一节 天平 (82)
- 第二节 重量分析 (100)
- 第三节 容量分析 (117)
- 第四节 比色分析 (149)
- 第五节 电位分析法 (165)
- 第六节 气相色谱法简介 (173)
- 第七节 物质物理常数的测定 (177)
- 第八节 试样的准备 (184)

第四章 水和溶液

- 第一节 纯水及其制备 (193)
- 第二节 溶液 (204)
- 第三节 标准溶液的配制和标定 (215)
- 第四节 化学试剂的等级标志和符号 (218)

第五章 数据处理

- 第一节 误差 (220)
- 第二节 有效数字及运算规则 (224)
- 第三节 常用对数的使用 (226)
- 第四节 原始记录、数据处理和分析报告 (233)

第六章 安全知识

- 第一节 安全操作注意事项 (235)
- 第二节 化学药品的管理 (236)
- 第三节 不幸事故的急救和处理 (237)

附 录

- 一、国际原子量表 (242)
- 二、弱酸和弱碱的电离常数 (244)
- 三、难溶化合物的溶度积常数 (245)
- 四、络合物稳定常数 (247)
- 五、标准电极电位 (248)
- 六、重量分析换算因数 (250)
- 七、容量分析换算因数 (251)
- 八、一些酸的化学式及名称 (253)
- 九、一些常用酸碱的浓度 (254)
- 十、常用稀酸和稀碱的配制 (255)
- 十一、酸、碱、盐的溶解性表 (256)
- 十二、常用酸、碱溶液的浓度和密度 (257)
- 十三、标准溶液的配制和标定 (260)
- 十四、缓冲溶液的配制 (276)
- 十五、定量和定性化学分析滤纸的规格 (277)
- 十六、可燃性气体的燃点和混和气体的爆炸范围 (278)

第一章 基础知识

化学分析综合了化学、数学和物理等多方面的知识，用以鉴定物质的组成，测定物质各组成部分的含量。在生产实践中，化学分析对生产既起着指导和协助的作用，又起着控制和监督的作用，并且还为新产品、新工艺的研制提供依据。

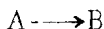
学习基础知识，掌握与化验相关的理论及计算，对于学习化验的基本操作，掌握各种化验方法，更好地理解化验的原理有着重要的作用。

第一节 化学反应速度和化学平衡

化学反应经常涉及两个方面的问题，第一是反应进行的快慢，也就是反应的速度问题。第二是反应进行的程度，有多少反应物可以转化为生成物，也就是化学平衡的问题。

一、化学反应速度

化学反应速度通常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。浓度常用能反映物质分子数或离子数的摩尔浓度（参见第四章第二节）来表示，时间则用秒、分或时表示。对于同一个反应，选用反应物浓度的变化或选用生成物浓度的变化来表示反应速度可能得到两个不同的数值。因此，标明反应速度是采取哪一种物质浓度的变化来表示的就非常必要。例如物质A通过某个反应变成物质B，



则在一定时间内的平均速度 v 可以有两种表示方法

$$v = - \frac{[A_2] - [A_1]}{t_2 - t_1}$$

$$v = \frac{[B_2] - [B_1]}{t_2 - t_1}$$

式中的 $[A_1]$ 、 $[B_1]$ 、 $[A_2]$ 、 $[B_2]$ 分别代表物质 A、B 在 t_1 时（反应前）和 t_2 时（反应后）的摩尔浓度。式中的负号表示 $[A_2] < [A_1]$ 。一般多用反应物浓度的变化来表示反应速度。

二、影响化学反应速度的因素

影响化学反应速度的因素很多，其中温度、反应物的浓度和催化剂对反应速度的影响较大。

对一般的反应而言，若反应物的浓度恒定，则温度每升高 10°C ，反应速度大约增加 $1 \sim 2$ 倍。

在恒定的温度下，增加反应物的摩尔浓度可以使反应的速度按比例增大。

催化剂也能改变化学反应的速度。能够加快反应速度的物质叫催化剂或正催化剂，能够减慢化学反应速度的物质叫阻化剂或负催化剂。

三、质量作用定律

质量作用定律是根据大量实验事实归纳出来的，它说明了反应速度和反应物浓度之间的定量关系。即化学反应的速度与反应物浓度的乘积成正比。假如有一个简单反应：

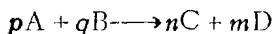


反应速度按质量作用定律可表示为：

$$v = k[A][B]$$

式中 $[A]$ 和 $[B]$ 表示反应物A和B的摩尔浓度， k 是反应速度系数，在温度、压力、催化剂等条件固定时是个常数。质量作用定律表明：化学反应速度与反应物摩尔浓度的乘积成正比。

对于一般化学反应：



质量作用定律可以表示为：

$$v = k[A]^p[B]^q$$

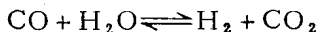
式中 k 为反应的速度系数，在一定温度下是个常数， p 、 q 、 n 和 m 是参加反应的物质的分子数。

应该注意，质量作用定律的表达式必须以实验为依据，不可简单地从化学反应方程式来决定。也就是说，有的表达式中， $[A]$ 、 $[B]$ 的乘幂不一定恰好是 p 、 q 。这主要是因为有些化学反应中，反应物分子是经过多步反应才转化成产物分子的，整个反应速度取决于其中最慢的一步反应的反应速度。这方面的道理较为复杂，这里不予介绍，可参阅有关书籍。

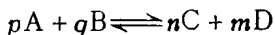
四、化学反应的可逆性

水煤气中的一氧化碳在高温下可以和水蒸气作用得到氢气和二氧化碳。在同样条件下，氢气也可以和二氧化碳作用生成一氧化碳和水蒸气。因此，用CO与水蒸气为反应物，当它们开始反应后，生成的 H_2 和 CO_2 也会立即开始相互反应，一部分生成CO和水蒸气。象这样的反应，它可以在两个相反的方向上同时进行，并且在任何一个方向上都不能进行到底，

我们称之为可逆反应，用两个方向相反的箭头来代替反应方程式中的等号



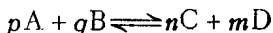
如以一个通式来表示可逆反应，则可以写为：



习惯上把化学反应式中从左到右进行的反应称为正向反应或正反应，把从右到左进行的反应称为逆向反应或逆反应。

五、化学平衡和平衡常数

对于任意一个可逆反应：



在一定温度下，其正向反应的速度为：

$$v_{\text{正}} = k_1[\text{A}]^p[\text{B}]^q$$

而逆向反应的速度为：

$$v_{\text{逆}} = k_2[\text{C}]^n[\text{D}]^m$$

随着反应的进行，A、B的浓度逐渐减小， $v_{\text{正}}$ 也就逐渐减小，而C、D的浓度渐渐增大，因此 $v_{\text{逆}}$ 也就渐渐增大，最后会达到正向反应的速度和逆向反应的速度相等的状态，这种状态称为化学平衡状态。化学平衡是动态平衡，这时反应仍在进行，但正逆反应的结果恰好抵消，A、B、C、D的浓度都不再改变，

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

$$\text{即 } k_1[\text{A}]^p[\text{B}]^q = k_2[\text{C}]^n[\text{D}]^m$$

整理后可得：

$$\frac{[\text{C}]^n[\text{D}]^m}{[\text{A}]^p[\text{B}]^q} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

两个速度系数的比值 K 也是一个常数，我们称这个常数为化学平衡常数。这是质量作用定律用于可逆反应时的数学表示式。

每一个可逆反应在一定的温度下有一定的平衡常数。平衡常数是决定化学反应平衡状态的特性常数。一个反应的平衡常数愈大，说明在平衡时生成物的浓度愈大，即正反应的趋势愈强。反之亦然。

平衡常数跟反应速度系数一样，与物质的浓度无关，但随温度的变化而变化，所以引用平衡常数时必须指明温度。

应该注意，任何化学反应的平衡常数都要以实验作为依据。

六、化学平衡的移动

可逆反应处于平衡状态是有条件的，当外界的条件有所改变，例如增加某一种物质的浓度时，平衡就被破坏而成为不平衡状态，反应就会向某一个方向进行，各个物质的浓度发生变化，直到正逆反应速度再度相等。这时可逆反应在新的条件下达到了新的平衡。

增加反应物的浓度或减少生成物的浓度，平衡向正反应方向移动；相反，减少反应物的浓度或增大生成物的浓度，平衡向逆反应方向移动。

压力的变化对没有气体参加的反应影响不大。对于有气体参加的反应来说，压力增大相当于气体浓度的增大，当生成物与反应物中的气体分子数不相等时，增加压力则平衡向生成气体分子数较少的那个方向移动。

化学反应往往伴随着热量的变化。对于一个可逆反应而言，如果正反应是放热的，则逆反应必定是吸热的。温度升

高，吸热反应速度增加得多，放热反应速度增加得少，则平衡向吸热反应的方向移动；反之，降低温度，平衡向放热反应的方向移动。

催化剂能加快反应速度，但对正、逆反应有同样的催化能力，因此对平衡没有影响。只是缩短到达平衡的时间，这在工业生产上有很大意义。

外界条件对化学反应速度和化学平衡的影响可归纳如表 1-1。

表 1-1 外界条件对化学反应速度和化学平衡的影响

条件改变	反应速度	速度常数	化学平衡	平衡常数
恒温、恒压下，增加反应物浓度	正反应速度加快	不变	向生成产物的方向移动	不变
恒温下，增加压力(气体反应)	速度加快	不变	向气体分子数目减少的方向移动	不变
恒压、恒浓、升高温度	正逆反应速度不同程度地加快	正逆反应同比例地增加	向吸热方向移动	改变
恒温、恒压、恒浓、加催化剂	正逆反应速度以相同比例加快	正逆反应同比例地改变	不变	不变

化学分析中遇到的反应如酸碱中和反应、沉淀反应、络合反应、氧化还原反应等，大多是可逆反应，都会达到平衡。我们要运用平衡原理来研究每一类反应的进行情况，从而根据需要或者维持平衡，或者使平衡朝某个方向移动，以达到分析的目的。

第二节 电解质和电离平衡

一、电解质和电离

根据物质在水溶液里或熔融状态下的导电性能，可以把物质分为电解质和非电解质两大类。

凡是在水溶液里或熔融状态下能够导电的物质称为电解质。酸类、碱类、盐类等都是电解质。凡是在溶液里或熔融状态下不能够导电的物质称为非电解质。例如酒精、蔗糖等都是非电解质。

电解质之所以能够导电，主要是由于电解质在水溶液中或在熔融状态下能够离解成自由移动的离子。这个过程叫做电离。

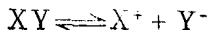
由于电解质的结构不同，在溶于水或加热熔融时电离的程度也不同。电离的程度通常用电离度（ α ）来表示：

$$\text{电离度}(\alpha) = \frac{\text{已经电离的分子数}}{\text{电解质的分子总数}} \times 100\%$$

电离度大的电解质称为强电解质，电离度小的电解质称为弱电解质。强酸、强碱和大部分盐类是强电解质，弱酸、弱碱等都是弱电解质。

二、弱电解质的电离平衡

弱电解质在水中的电离是可逆反应，电离到一定程度后，电离所得的离子和剩余的未电离的分子间会达到平衡。这种平衡称为电离平衡。



根据质量作用定律，可以写出：

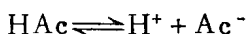
$$\frac{[X^+][Y^-]}{[XY]} = K_c$$

K_c 为电离平衡常数。

强电解质在稀溶液中完全电离，不存在电离平衡，也就没有电离平衡常数。

1. 弱酸的电离平衡

弱酸，例如醋酸（HAc）在水溶液中的电离平衡为



质量作用定律可以表示为

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_a$$

K_a 称为弱酸的电离平衡常数。式中的离子和分子浓度均以摩尔/升表示。

2. 弱碱的电离平衡

弱碱，例如氨水（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的电离平衡



质量作用定律可以表示为

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = K_b$$

K_b 称为弱碱的电离平衡常数。

在给定的浓度条件下，一元弱酸的 K_a 值越小，溶液的酸度越小，即酸越弱。因此，根据 K_a 值的大小可粗略地将酸分为四类（表1-2）。

一元弱碱的情况与此相似。

表1-2

酸的相对强弱

酸的类别	K_a 值范围	实例
强酸	$K_a > 10^{-3}$	HCl, HNO ₃
中强酸	$10^{-3} > K_a > 10^{-2}$	HCNS, HIO ₃
弱酸	$10^{-2} > K_a > 10^{-7}$	HF, HAc
极弱酸	$K_a < 10^{-7}$	HCIO, HCN

三、多级电离

在无机酸中，有许多弱酸是多元酸，即一个酸分子能电离出一个以上的氢离子。例如氢硫酸H₂S、磷酸H₃PO₄等等。

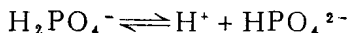
多元酸在水中是逐步电离的。例如磷酸第一步电离生成H⁺离子和H₂PO₄⁻离子



这时的电离平衡常数称为第一级电离常数，用 K_1 来表示

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.52 \times 10^{-3}$$

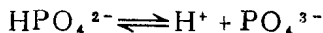
H₂PO₄⁻离子进一步电离生成H⁺离子和HPO₄²⁻离子



其电离平衡常数称为第二级电离常数，用 K_2 来表示

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.23 \times 10^{-8}$$

HPO₄²⁻离子进一步电离，生成H⁺离子和PO₄³⁻离子



其电离平衡常数称为第三级电离常数，用 K_3 来表示

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.2 \times 10^{-13}$$

因为H⁺离子从带一个负电荷的H₂PO₄⁻离子中电离出来，

比从不带电的 H_3PO_4 分子中电离出来要困难得多，所以 $K_2 < K_1$ ，同理， $K_3 < K_2$ 。多元酸的各级电离常数都是 $K_1 > K_2 > K_3$ 。

比较磷酸的 K_1 、 K_2 、 K_3 的值可以看出，和第一级电离相比，第二、第三级电离所产生的 H^+ 离子相当少，可忽略不计。因此，多元酸的相对强弱常用它的第一级电离常数 K_1 来衡量。

四、水的离子积和溶液的pH值

1. 水的离子积

水的电离平衡方程式为



应用质量作用定律，水的电离平衡常数可以表示为

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

实验测得，在 $25^\circ C$ 时，纯水中的离子浓度是

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M, [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

可见，水是一个很弱的电解质，只有极少部分的水分子电离，所以可以把未电离的水的浓度看作是个常数，即水分子的

总浓度等于 $\frac{1000}{18} = 55.5 M$ （1升水重1000克，1摩尔的水

重18克）。这样，可以得到一个新的常数 K_w

$$[H^+][OH^-] = K_c[H_2O] = K_w$$

K_w 表示纯水中 H^+ 离子浓度和 OH^- 离子浓度的乘积，在一定温度下是个常数。在稀的酸、碱、盐的水溶液中，水的电离平衡可能发生移动，但平衡常数并不改变。这常数称为水的离子积常数，简称水的离子积。

25℃时，水的离子积 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。随着温度的升高， K_w 值迅速增大。100℃时水的 K_w 值大约比25℃时增长近百倍，这表明水的电离度是随着温度的升高而增大的。

当水溶液中 $[H^+] = [OH^-]$ 时，溶液呈中性；

当水溶液中 $[H^+] > [OH^-]$ 时，溶液呈酸性；

当水溶液中 $[H^+] < [OH^-]$ 时，溶液呈碱性。

溶液的酸碱性可以统一用 $[H^+]$ 来表示。在室温下定义为酸性： $[H^+] > 1 \times 10^{-7} M$ ；

中性： $[H^+] = 1 \times 10^{-7} M$ ；

碱性： $[H^+] < 1 \times 10^{-7} M$ 。

2. 溶液的pH值

用 $[H^+]$ 来表示水溶液的酸碱性，其值很小，出现了负指数。为了方便，通常用pH值来表示溶液的酸碱性。pH值代表 H^+ 离子浓度的负对数，即

$$pH = -\lg[H^+]$$

于是pH值为一个正的整数或小数，有利于对比和计算。pH值与 $[H^+]$ 的关系是：pH值越小， $[H^+]$ 越大，酸度越高。pH值减小一个单位，相当于 $[H^+]$ 增大了十倍；pH值增大一个单位，相当于 $[H^+]$ 减小到原来的十分之一（图1-1）。

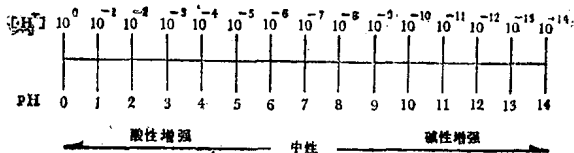


图 1-1 $[H^+]$ 和 pH 值的关系