

开析化学计算

[美] L. F. 哈密尔登 著
S. G. 西姆普松

化学工业出版社

本書是根据美国麻省理工大学教授 L.F. 哈密尔登和 S.G. 西姆普松合著的分析化学計算 (*Calculations of analytical chemistry*) 1954年第5版譯出的。

本書詳盡地敘述了分析化学中的計算技术和典型例題的演解，具体地說明了計算的原理和方法，并有大量切合实用的习题。

这是分析化学方面的一本主要参考書，可作为中等化工专业学校分析专业的教材，也可供高等学校化学、化工系分析专业师生、中等化工专业学校分析专业教师、各工厂、車間及科学研究单位从事分析工作的技术人員参考之用。

L.F. HAMILTON S.G. SIMPSON
CALCULATIONS OF ANALYTICAL CHEMISTRY
McGraw-Hill Book Company, Inc.

分析化学計算

周文譯

徐幼云校

化学工业出版社出版(北京安定門外和平北路)

北京市书刊出版业营业許可証出字第092號

化学工业出版社印刷厂印刷

新华書店发行

開本: 850×1168 $\frac{1}{32}$

1959年8月第1版

印張: 11 $\frac{6}{32}$

1959年8月第1次印刷

字數: 330 千字

印數: 1—10100

定价: (10) 精装 2.00元 平装 1.75元 書号: 15063·0420

分析化学计算

L.F. 哈密尔登 著
S.G. 西姆普松

周 文 譯
徐幼云 校

化学工业出版社

原 序

在这次版本中，有几个部分已经增订，也有几个部分已经重写，其中包括有误差、精确量度、滴定曲线、电解方法、电位滴定法、电导滴定法和电流滴定法的论题。此外，又介绍了一些新的材料，其中包括碘酸盐法、溴酸盐法、比色法和应用列线图例的例示。

本书这一版总共增加了25页左右，但因希望不显著地增加篇幅，已经删去了不少性质重复与较为冗长而没有附着答案的习题。

在专论氧化还原电位的部分中，已将符号改为路易氏习用符号，我们认为这是本国物理化学家所习用的符号。虽然，使用相反的习用符号，在分析工作上有些便利，但可以觉察到这种路易氏习用符号会使学生们在继续读化学课时减少混淆。

象在以前的版本中一样，本书中有关物理化学原理的讨论，是继续在初等水平上以利于所谈分析原理的充分理解。同时，象在以前版本中说过的一样，作者认为：在讨论和习题中，要适当地涉及到普通分析化学的数学方面；作者又认为大部分习题不是要用公式上的简单替代来解答，而是需要学生通过推理的思考来解答的。

L. F. 哈密尔登

S. G. 西姆普松

目 录

譯者前言	2
原 序	3

第一篇 普通分析

第一章 数学运算

1. 分析化学的分类	11
2. 定量测定中的誤差	11
3. 精密度和准确度	12
4. 精确量度	12
5. 量度的抛弃	14
6. 有效数字的适当保留	15
7. 化学計算中有效数字的使用規則	15
8. 关于数字計算題解法的慣例	17
习题 1—1 —— 1—24	18
9. 对数的使用規則	21
10. 对数表的使用方法	23
11. 計算尺的使用	25
12. 列綫图解	25
习题 1—25 —— 1—30	26

第二章 化学方程式

13. 化学方程式的目的	27
14. 化学方程式的类型	27
15. 酸、硷、盐的离解作用	28
16. 不涉及氧化作用的离子方程式	28
17. 氧化值	30
18. 离子的氧化还原方程式	31
习题 2—1 —— 2—11	34

第三章 根据化学式和方程式的計算

19. 化学式的数学意义	37
20. 化学式量	37
21. 化学方程式的数学意义	38
习题 3—1 —— 3—19	41

第四章 溶液濃度

22. 表示浓度的方法	44
-------------------	----

8002111

23. 单位体积的克数	44
24. 百分組成	44
25. 比重	44
26. 体积比	44
27. 克分子溶液和克式量溶液	45
28. 当量和当量溶液	46
29. 有关当量、毫当量和当量浓度的简单計算	46
习题 4-1 —— 4-16	50

第五章 平衡常数

30. 質量作用定律	52
31. 水的离子积常数	53
32. pH 值	54
习题 5-1 —— 5-8	55
33. 离解常数	56
34. 共同离子效应緩冲溶液	58
35. 多元酸的离解作用	59
36. 活度和活度系数	60
37. 絡离子的离解常数	61
习题 5-9 —— 5-12	63
38. 溶度积	66
39. 分級沉淀	68
习题 5-13 —— 5-14	69
40. 緩冲溶液在分析分离中的应用	72
41. 硫化氢沉淀中酸度的控制	74
42. 生成絡离子的分析方法	75
习题 5-15 —— 5-18	76
43. 分配比率	78
习题 5-19 —— 5-22	79

第六章 氧化还原电位

44. 电流与氧化还原反应的关系	80
45. 标准电极电位	81
46. 半电池反应方程式的書写規則	83
47. 用半电池反应說明氧化还原方程式	84
48. 电极电位与浓度的关系	86
49. 氧化还原反应发生程度的計算	89
50. 从电极电位計算平衡常数	90
习题 6-1 —— 6-33	91

第二篇 重量分析

第七章 化学天平

51. 化学天平的灵敏度	97
52. 摇摆法	97
53. 将在空气中的重量换算为在真空中的重量	99
54. 法碼的校准	100
习题 7-1 —— 7-22	102

第八章 重量分析的计算

55. 应用于重量分析的定比定律	105
56. 重量分析因素	107
57. 百分率的计算	108
习题 8-1 —— 8-25	108
58. 原子量的计算	111
习题 8-26 —— 8-8-33	111
59. 包含因数重量试样的计算	113
习题 8-34 —— 8-40	114
60. 已知反应所需试剂体积的计算	115
61. 试剂混合物的浓度的计算	117
习题 8-41 —— 8-71	120
62. 間接法	124
习题 8-72 —— 8-97	126

第九章 电解法

63. 电 解	129
64. 欧姆定律	129
65. 法拉第定律	129
66. 分解电位	133
67. 极化作用和超额电压	134
68. 电解分离	134
习题 9-1 —— 9-32	136

第十章 根据报告百分数的计算

69. 包含消去或导入组分的计算	140
70. 挥发作用与氧化或还原同时发生的实例	141
习题 10-1 —— 10-21	143
71. 从化学分析计算分子式	145
72. 矿石实验式的计算	148
73. 显示类质同晶型置换的矿石的化学式的计算	149
习题 10-22 —— 10-65	150

第三篇 容量分析

第十一章 量器的校准

74. 容量分析中的量器	155
75. 真体积的计算	155
习题 11-1 —— 11-11	157

第十二章 中和法(酸量滴定法和硷量滴定法)

76. 容量分析的分类	158
77. 应用于中和法的当量	159
习题 12-1 —— 12-20	160
78. 由混合相似组份所制成的溶液的当量浓度	162
习题 12-21 —— 12-28	162
79. 体积—当量浓度—毫克当量的关系	163
80. 把溶液调整为所需的当量浓度	163
习题 12-29 —— 12-41	164
81. 在反应溶液之间的体积和当量浓度的关系	165
习题 12-42 —— 12-52	166
82. 溶液的当量浓度的测定	167
83. 将数据换算为毫当量	169
习题 12-53 —— 12-74	169
84. 从滴定值计算百分纯度	172
85. 容量间接求法	174
习题 12-75 —— 12-92	175
86. 滴定溶液的体积对百分数具有一定关系的习题	177
习题 12-93 —— 12-105	179
87. 纯混和物中各成分比例的测定	180
88. 发烟硫酸的分析	181
习题 12-106 —— 12-124	183
89. 指示剂	185
90. 当量点	187
91. 滴定过程中氢离子浓度的变化	187
92. 盐的水解度的计算	193
习题 12-125 —— 12-154	194
93. 碳酸钠的滴定	197
94. 利用二种指示剂的分析	198
95. 滴定体积对于试样组成的关系	201
习题 12-155 —— 12-169	202

96. 磷酸盐混和物的分析	204
习题 12—170 — 12—175	206

第十三章 氧化还原法

97. 基本原理	207
98. 氧化剂和还原剂的当量	207
99. 氧化还原法的计算	212
习题 13—1 — 13—14	212
100. 高锰酸盐法	214
101. 重铬酸盐法	220
102. 硫酸铈滴定法或铈酸盐法	221
习题 13—15 — 13—67	222
103. 碘量滴定法	230
习题 13—68 — 13—96	233
104. 砷酸钾滴定法	237
105. 溴酸钾滴定法	238
习题 13—97 — 13—102	239

第十四章 沉淀滴定法

106. 沉淀滴定法中的当量	240
习题 14—1 — 14—20	242

第十五章 络离子生成滴定法

107. 络离子滴定法中的当量	245
习题 15—1 — 15—17	247

第四篇 特殊方法

第十六章 电位滴定法

108. 电位酸量滴定法	251
109. 简单电位滴定仪器	252
110. 氢醌电极	253
111. 镉电极	253
112. 玻璃电极	254
113. 电位氧化还原滴定法	254
114. 电位沉淀滴定法	258
习题 16—1 — 16—31	258

第十七章 电导滴定法

115. 电导	263
116. 离子的迁移率	264
117. 电导酸量滴定法	265

118. 电导沉淀滴定法	267
119. 其他电导滴定法	267
120. 电导滴定仪器	267
习题 17—1 —— 17—14	269

第十八章 电流滴定法

121. 极谱原理	271
122. 电流滴定法	273
习题 18—1 —— 18—3	274

第十九章 比色法

123. 简单比色法的原理	275
124. 比色分析法	276
习题 19—1 —— 19—5	277

第二十章 气体分析

125. 气体的基本定律	278
126. 气体-容量法	280
127. 水蒸汽的改正	281
128. 气体-容量分析法的计算	282
习题 20—1 —— 20—23	283
129. 吸收法	285
130. 燃烧法	286
习题 20—24 —— 20—46	291

第五篇 普通分析测定

用于重量和容量分析的测定法	295
---------------------	-----

第六篇 特殊组及测定法习题

A. 定性分析

银组	313
硫化氢组	314
硫化铵组	315
碱土族和碱族	316
阴离子组	316

B. 定量分析

水、过氧化氢	317
钠、钾	317
铁、铝、氮	318

銀、汞、金、鉑.....	318
鹵素、氧化物、硫、鹵酸、鹵酸鹽.....	319
鋁、鎂、鈣、鎂.....	319
石灰石、石灰、水泥.....	320
鐵、鋁、鈦.....	320
鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾.....	323
銅、鉛、鋅、鋁、黃銅.....	324
錫、錫、砷、青銅.....	326
碳、二氧化碳、硅、鎢、鉬.....	326
鉻、鈦.....	327
錳.....	329
鈷、鎳.....	330
磷.....	331
硫、碲.....	332
普通分析及鑒合分析法.....	335
附 录.....	341

第一篇 普通分析

第一章 数学运算

1. 分析化学的分类

分析化学通常分为定性分析和定量分析两类。用定性分析的方法分析化合物或混合物，以测定其中存在那些成分或组份；用定量分析的方法分析化合物或混合物，以测定其中存在的成分或组份的比例。

定性分析计算多半限于平衡常数和简单重量以及容积关系方面的计算。定量分析计算范围较广，并且以小心地测量化学物质的容积和质量所得的数据，作为计算的根据。

2. 定量测定中的误差

象在其他的科学领域中一样，从定量分析中所得到的数字资料 and 数字结果容易发生误差，即使在大致相同的条件下，所得结果也常有显著不同。

误差可以分为测定误差和未定误差。

测定误差是从一个测定到另一个测定存在于一定的方面和固定的程度上的误差，这种性质的误差的大小是可以测定的，其效应可以消除或至少可以大大地减小的。这种误差包括：

(1) **仪器误差** 例如由于使用臂长不等的天平所造成的误差；

(2) **个人误差** 例如由于相应地鉴定颜色的变化太迟缓；

(3) **方法误差** 例如在权重沉淀中，由于外来物质的存在所造成的误差。测定误差通常可借适当的校准或其他实验方法加以改正。

未定误差 是有些在观测者控制范围以外的误差，它的特征和大小仅由机会来决定。这种误差可由下列因素造成，例如温度和压

强的变动、对两条标綫間的分數部分不正确地估計，和眼睛的一般性疲劳。可能发生正与負的誤差相等的事实，就是未定誤差的特征。为了这个理由，通常可取一系列类似观测的数字結果的算术均数，作为最适当的数值。

3. 精密度和准确度

数值的精密度就是数值与大同小异情况下所得数值之間的相似程度。数值的准确度就是数值与真数值之間的相似程度。因为除了在某些限度以內，真数值是决不知道的，所以除了在那些限度以內，数值的准确度是决不知道的。数字結果可有高度的精密度，而只有低的准确度，这是因为有一个或几个測定誤差的影响尚未确定和改正。

两数值之間的差异可以用絕對差或相对差表示（相对差通常以千分之几表示）。数值 2.431 与 2.410 的絕對差为 0.021，相对差为 $\frac{0.021}{2.4...} \times 1,000 = \text{千分之} 8.7$ 。

数字結果与真数值之間的絕對差是結果的絕對誤差；数字結果与真数值之間的相对差是結果的相对誤差。所以，象上面所举的例子，如果 2.431 是真数值，数值 2.410 的絕對誤差为 0.021，它的相对誤差为千分之 8.7。

4. 精确量度

在已知量的一系列独立測定中，如測定誤差已經有效地消除或者改正，所得数值的平均数可作为这一系列数的最适当的数值；这平均值的精密度的量度，可作为区别未知真数值与結果之間有限程度的量度。因此，这是結果可靠性的量度。

假設由已知量的一系列独立測定得出下列九个数值：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 31.62 | (f) 31.53 |
| (b) 31.47 | (g) 31.60 |
| (c) 31.64 | (h) 31.60 |
| (d) 31.76 | (i) 31.71 |
| (e) 31.71 | |

把数值的总和除以所作的测定次数 (n)，得到平均值 (m)。数值很多时，表示平均值的有效数字允许比各数值多一位，在上面的例题中，平均值为31.627。任何一个数值与这个平均值的差异就是该数值与平均值的偏差 (d)。在上面的例子中，不计符号的偏差如下：

- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 0.007 | (f) 0.097 |
| (b) 0.157 | (g) 0.027 |
| (c) 0.013 | (h) 0.027 |
| (d) 0.133 | (i) 0.083 |
| (e) 0.083 | |

简单量度的平均偏差 ($a.d.$) 是一切个别量度的偏差的平均值：

$$a.d. = \frac{d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n}$$

在这个例子中平均偏差为 0.070，它代表一系列平均独立测定与最适当的数值相差的量。

但是，知道平均值的精密度或可靠性比知道组分测定的精密度或可靠性更为重要。

可以证明：平均值的平均偏差 ($A.D.$) 在数值上等于简单量度的平均偏差除以所作的测定次数的平方根：

$$A.D. = \frac{a.d.}{\sqrt{n}}$$

在上面的例子中，平均值的平均偏差为 $\frac{0.070}{\sqrt{9}} = 0.023$ 。

标准偏差常用于精确量度，并可作为较平均偏差更为可靠的量度。平均简单测定的标准偏差 ($s.d.$) 的求法是：将平均值与各个数值之间的偏差的平方的和，除以所作的测定次数减去 1，再将所得商数开平方：

$$s.d. = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

在上面列举的例子中，平均简单测定的标准偏差为

$$\sqrt{\frac{(0.007)^2 + (0.157)^2 + \dots}{8}} = 0.091$$

标准平均偏差 ($S.D.$) 为 $\frac{0.91}{\sqrt{9}} = 0.030$ 。这个数字足以作为平均数的可靠性的表示, 但并不意味着真数值一定要在 $31.627 - 0.030$ 和 $31.627 + 0.030$ 的限度以内。许多作者将平均值的标准偏差的 2 倍作为真数值在“合理”限度以内的表示。依照这个惯例, 上述例子中(没有测定误差)的真数值可预料在 $31.627 - 0.060 (= 31.567)$ 与 $31.627 + 0.060 (= 31.687)$ 限度以内。

在同一个量的一系列量度中, 有时用中位数代表最适当的数值, 而不采用平均值。一系列中位数的读数, 就是具有较大数值与较小数值大小相等的读数。这是升级或降级序列中一半的数值。在本节第一部分一系列的九个数值中, 31.62 是中位数, 因为有四个数值大于 31.62, 四个数值小于 31.62。在一系列含有偶数的数值中, 取二个中间数值的平均值当作中位数。

5. 量度的摒弃

在一系列类似的量度中, 有时会发生下述情况: 在建立平均值时, 设法把数值中出现的显著与其他数值不同的一个或几个数值予以摒弃。从数学上概率(或然性)的观点来确定摒弃是否正确, 早就提出了几个规则。

一个规则如下: 省略可疑的数值, 用通常的方法决定要保留的数值的平均值和平均偏差 ($a.d.$)。如由平均值知道可疑数值的偏差 (d) 至少为保留数值的平均偏差的四倍, 即

$$d \geq 4 a.d.$$

则在数学上可以认为这种摒弃是正确的。

许多作者主张更严格地来要求, 即使 $d \geq 2\frac{1}{2} a.d.$ 、但本书不用这个规则。在任何一种情况下, 摒弃的数值的误差, 叫做巨大误差。

例如, 假定在前一节所给的一组数值中, 第十个数值是 31.34, 这个可疑的低数值与平均值的偏差为 $31.627 - 31.34 = 0.287$, 而 0.287 超过了 0.070 的四倍, 所以此种摒弃是正确的。

6. 有效数字的适当保留

在大多数的化学分析中,进行独立讀数或独立測定是不多见的,所以数字的精密測定不是經常使用的。在这些情形中,数值的精密度最好用該数值的有效数字来表示。这种表示方法是好的,可得出一个結果的精密度的近似观念;但分析数据中适当保留有效数字的重要性是不能过分強調的。数字結果用比所保証各种因数較少或更多的有效数字来表示,会給观测者得出一个几乎是錯誤的印象,正象不正确的結果一样。

7. 化学計算中有效数字的使用規則

下面的定义和規則是在古得温氏在“量度的精密度”一书中倡議的:

数是量的表示。

数字是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 中的任何一个字单独的或結合的用来表示数。

有效数字是一个表示量的总数的数字,例如数字 243 表示有两个一百、四个十和三个单位,所以都是有效数字。0 字有二种用法,一种作为有效数字,一种仅用以定小数点的位置;当它指出一个比其他数值更接近于零的量时,它是有效数字。因此,如求出坩埚的重量为 10.603 克,包括零在內的五个数字都是有效数字。如坩埚的重量为 10.610 克,意思是指測得的重量比 10.609 或 10.611 更接近于 10.610,这二个零都是有效的。

由分析求出定量滤紙的灰重量为 0.00003 克,在这里零不是有效数字,而仅仅指出数字 3 在小数点右边的第五位,任何其他数字也可滿足这个目的。数值 356,000 时是一样的情形,当記錄用仪器測量出的两点間的距离时,只精确到三位数字,零不是有效的。为了防止混淆,此数值应写作 3.56×10^5 吋。如距离測量到最接近于 100 吋,将它写成 3.560×10^2 吋。

規則 I、在結果和普通数据中,保留的有效数字中只有一个未定数字(在包括很长計算的极精确的工作中,有时保留二位未定数。