

化学计算

〔日〕 岛原健三 著

蒋伟川 周志和 译

HUA XUE
JI SUAN

上海科学技术文献出版社

化 学 计 算

[日]岛原健三 著

蒋伟川 周志和 译

上海科学技术文献出版社

化 学 计 算

[日] 岛原健三 著

蒋伟川 周志和 译

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

经 销 处

昆山亭林印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 11.5 字数 278,000

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印 数: 1—4,800

ISBN 7-80513-212-7/O·10

定 价: 4.70元

《科技新书目》171-268

译 者 的 话

本书是根据日本三共出版社1984年出版的、由成蹊大学岛原健三教授所著的《新化学计算》一书译出的。

本书是一本介绍基础化学计算技巧的参考书。全书共分十六章,涉及物理化学、环境分析、结构化学等方面的内容。在各章节的基础事项说明之后均配有例题。除第一章以外的每章的章末附有结合该章内容的习题。习题有简略的解及解法的参考章节。

本书中所用的单位大都采用SI单位,但SI单位和非SI单位之间关系的说明及例题占有相当的篇幅,目的是使读者能熟悉这两种单位,以便更好地掌握SI单位的使用。

本书的书末附有“例题索引”,根据例题索引可方便地检索到所需要的例题。因此,本书可作为《例题手册》使用。另外还附有“事项索引”。

本书不仅可作为理工科大学生、高等专科学校学生的参考书,而且可供科学技术人员解决实际问题或进修时参考。

本书第十四~第十六章由周志和译,其余各章由蒋伟川译。限于水平,错误和不当之处在所难免。恳请读者批评指正。

译 者

1987年2月

序 言

本书的对象是理工科大学生、高等专科学校的学生及中级科技工作者。是一本介绍基础化学计算技巧的参考书。本书是在“化学计算(1973,三共出版)”的基础上作全面修改而成的。因此,书名取为“新化学计算”。

有关化学计算的参考书,面向大学生的普通化学及物理化学的习题集及适用于高中学生的学习指导书已有不少。但是,这些著作的目的是作为在校学生的参考书用的,因此,它们所涉及的范围必然较窄。这些著作对一旦学完该课程的人想再用来验证或巩固所学过的知识就未必能应用自如。因此,作者早就认为需要有一本内容更广泛的,且能方便地重复使用的参考书。

但是,十余年来,由于大量采用SI单位,推荐应用统一的符号及部分术语已经变更等原因,“化学计算”的内容已与现状不太相适应。本书与旧著相比有许多不同之处,其主要区别如下:

(1) “新化学计算”将“化学计算”中最基础部分的一部分内容进行了压缩,因为它已写入到“解释研究”中,同时扩充了原来因篇幅关系不能详尽阐述的部分内容。压缩的有化学量论、气体等,扩充了化学热力学、分子结构、环境分析等有关内容。并将旧著的二十二章内容统编成十六章。

(2) 本书将尽量采用SI单位。但并不完全只采用SI单位,也还保留相当部分采用非SI单位的例题。因此,当前对从事化学以及化学有关领域的科技工作者来说,熟悉两种单位的好处

理是十分必要的。

(3) 本书中的术语及符号大部分采用目前推荐的。

(4) 本书中附有“例题索引”，便于进行例题的检索。读者可根据需要检索到相应问题的解法，像“例题手册”那样应用自如。

对包括上述几点变更在内的本书的构思请读者参照“读者须知”。

本书中采用的例题和习题，包括从“化学计算”中引用的部分，大都来自前人的著作中。为合乎本书的系统，著者对不少部分进行了改变，因此，不一一引用例题和习题的原著。借此，对这些作者表示衷心的感谢。另外，从本书的方案提出到完成，在很长时间内，西尾文一先生给予密切的配合并提出了许多有益的建议，在此表示深切的感谢。

岛原健三

1984.10

目 录

第一章 化学计算法

1.1 单位及单位的换算	1
1.2 数据的处理方法	8
1.3 数据的图形化	12
1.4 高次方程的近似解	14
1.5 对数	15

第二章 化学式和化学反应式

2.1 原子量、分子量、摩尔质量、原子和分子的质量	18
2.2 化学式和化合物的组成	21
2.3 化学式的确定方法——元素分析法	22
2.4 化学反应式的写法	25
2.5 根据化学反应式的计算	28
习 题	80
习题解答	81

第三章 气 体

3.1 气体的量和体积的关系——阿佛加德罗定律	34
3.2 理想气体的 p - V - T 关系——理想气体的状态方程式	35
3.3 气体的密度、比重及气体和易气化液体分子量的测定	39
3.4 混合气体的体积和压力及道尔顿分压定律	42
3.5 混合气体的组成及气体分析	44
3.6 气体分子的速度	48
3.7 气体的隙流——格雷姆定律	49

3.8 实际气体的 $p-V-T$ 关系——范德华状态方程式	50
--------------------------------------	----

3.9 范德华常数和临界参数	55
----------------------	----

习 题	57
-----------	----

习题解答	59
------------	----

第四章 状态变化、相律及状态图

4.1 蒸气压和蒸发量及空气的湿度	63
-------------------------	----

4.2 蒸气压和蒸发热及克劳修斯-克拉贝龙方程式	66
--------------------------------	----

4.3 沸点温度和蒸发热——特劳顿规则	71
---------------------------	----

4.4 升华、熔化和转变	72
--------------------	----

4.5 相律	75
--------------	----

4.6 单组分系统(纯物质)的状态图	76
--------------------------	----

4.7 二组分系统的状态图 I——沸点图	79
----------------------------	----

4.8 二组分系统的状态图 II——熔点图	83
-----------------------------	----

习 题	87
-----------	----

习题解答	89
------------	----

第五章 溶 液

5.1 溶液浓度的表示法	93
--------------------	----

5.2 水的硬度	96
----------------	----

5.3 固体的溶解度	97
------------------	----

5.4 气体的溶解——亨利定律	99
-----------------------	----

5.5 溶质在两种液体间的分配——分配定律和萃取	102
--------------------------------	-----

5.6 渗透压——范特荷甫公式	104
-----------------------	-----

5.7 蒸气压下降——拉乌尔定律	106
------------------------	-----

5.8 沸点升高及凝固点降低	108
----------------------	-----

习 题	110
-----------	-----

习题解答	112
第六章 内能和焓	
6.1 恒压下的体积变化功	116
6.2 热容及温度上升所需要的热量	119
6.3 温度变化时的内能变化和焓变化	122
6.4 状态变化时的内能变化和焓变化	126
6.5 化学变化时的内能变化和焓变化——恒容反应 热和恒压反应热	127
6.6 各种反应热及它们之间的关系——盖斯定律	130
6.7 生成热	134
6.8 燃烧热和发热量	136
6.9 温度和状态变化对反应热的影响	139
习 题	142
习题解答	143
第七章 熵和吉布斯能	
7.1 理想气体的恒温体积变化和绝热体积变化	147
7.2 熵变化——热力学第二定律	151
7.3 标准熵——热力学第三定律	155
7.4 吉布斯能和亥姆霍兹能	157
习 题	159
习题解答	160
第八章 化学反应的速度	
8.1 反应级数和速度常数	163
8.2 气相反应	170
8.3 基元反应和复杂反应	171
8.4 反应速度与温度的关系——阿累尼乌斯公式	176

习 题	179
习题解答	181

第九章 化学平衡

9.1 平衡常数与质量作用定律	184
9.2 非均相系统的化学平衡	188
9.3 平衡常数和温度的关系——范特荷甫方程式	190
9.4 各种因素(浓度、压力及温度)对平衡移动的影响 ——勒·夏忒列原理	192
9.5 平衡常数和吉布斯能	193
习 题	195
习题解答	196

第十章 电解质溶液的性质和电解

10.1 电解质溶液的渗透压、蒸气压下降,沸点升高及凝固点降低	199
10.2 电解和法拉第定律	202
10.3 电解质溶液的电导	204
10.4 极限摩尔电导——科尔劳施定律	206
10.5 离子淌度和迁移数	211
习 题	213
习题解答	214

第十一章 电离平衡

11.1 弱电解质的电离平衡	217
11.2 水的离子积、pH 和 pK	221
11.3 盐的水解	225
11.4 酸或碱和其盐的混合——缓冲溶液	229
11.5 中和滴定曲线	231
11.6 酸碱指示剂	236

11.7 溶度积.....	238
习 题	239
习题解答	240
第十二章 电 池	
12.1 活度.....	244
12.2 电池图、标准电极电位和标准电动势	245
12.3 浓差电池.....	250
12.4 电池的电动势和能斯特方程式.....	253
12.5 电动势和吉布斯能变化及平衡常数.....	255
习 题	256
习题解答	257
第十三章 表面张力、吸附、粘性和沉降	
13.1 表面张力.....	260
13.2 吸附——朗格缪尔吸附等温式和弗罗因德利希 吸附等温式.....	262
13.3 粘性.....	265
13.4 沉降——斯韦柏公式.....	268
习 题	270
习题解答	271
第十四章 原子的结构	
14.1 质子、中子和电子的数目.....	273
14.2 电子的排布.....	274
14.3 同位素.....	277
14.4 原子核反应.....	273
14.5 放射性衰变.....	279
14.6 质量和能量的关系.....	282
习 题	283

· 5 ·

习题解答	284
------------	-----

第十五章 化学键和分子的构造

15.1 分子内的电子排布	286
15.2 键能	287
15.3 共振	291
15.4 电负性	293
15.5 偶极矩	295
习 题	297
习题解答	298

第十六章 容量分析和吸光光度法

16.1 当量浓度和标准溶液	299
16.2 滴定的计算	301
16.3 溶解氧、BOD 和 COD	305
16.4 吸光光度法——朗伯-比尔定律	309
习 题	312
习题解答	314
符号和略号	315
事项索引	326
例题索引	335
附 表	344

读者须知

第一章 化学计算法

1.1 单位及单位的换算

在化学计算中,要处理测定值或常数等之类的各种物理量,而这些物理量多数均具有单位。即使是描述同一个物理量,当单位不同时,其数值也不同(例如,0.168kg的质量若以g单位表示,则为168g),因此,对于不写单位而只有数值的数并不具有物理量的意义。因此,物理量可以定义为数值和单位的乘积。设某物体的质量 m 为 0.168kg,此量可以表示为:

$$m = 0.168\text{kg}$$

或两边同除以 kg(千克)单位后,写成:

$$m/\text{kg} = 0.168$$

后者这种写法用于表示表格的表头及图形的坐标轴是方便的。

单位有各种各样的系列,而现在推荐使用本章中所要介绍的国际单位制(简称 SI¹⁾)。但是,在化学中,根据原来的习惯,也还广泛地使用 CGS 单位制²⁾和它的惯用单位(例如压力的单位为 atm)。因此,化学工作者必须熟悉上述各种单位的换算。本书中,大多数物理量是用 SI 单位表示的,但非 SI 单位也用得不少。这是为了使读者熟悉各种单位的一种尝试。有些地方,同一例题中采用 SI 单位和非 SI 单位两种方法来表示³⁾,这是为有

1) SI 是 *Système International d'Unités* 的简称。

2) 这是一种以 cm, g 及 s(秒)分别作为长度、质量及时间的单位,以这三者作为基本单位组合而成的单位制。

3) 见例题 3.2.1, 3.2.3, 4.1.1, 5.4.1, 5.6.1, 6.1.3, 6.3.1, 6.4.1, 6.5.1, 7.2.1, 9.1.2, 10.1.1。

助于理解各种单位之间的关系。有关单位换算的问题可见例题 1.1.3~5。

在国际单位制中,将长度、质量、时间、电流、温度、物质质量(摩尔数)¹⁾及光强度七个量作为独立的物理量,并将对应于这七个量的 m, kg, s, A, K, mol 及 cd 规定为 SI 基本单位²⁾(见表 1-1)。其它物理量的单位可以用 SI 基本单位的积或商的组合来构成。例如,体积是[长度]³,所以其 SI 单位为 m³,而密度是[质量/体积],故其 SI 单位为 kgm⁻³。像这一类量,由 SI 基本单位导出的单位称为 SI 导出单位。具有专门名称的 SI 导出单位列于表 1-2 中。

表 1-1 SI 基本单位(左)和词头

物理量	单位符号 (名称)	因数	词头名称	因数	词头名称
长度	m(米)	10 ⁻¹	d(分)	10	da(十)
质量	kg(千克)	10 ⁻³	c(厘)	10 ²	h(百)
时间	s(秒)	10 ⁻⁶	m(毫)	10 ³	k(千)
电流	A(安培)	10 ⁻⁹	μ(微)	10 ⁶	M(兆)
温度	K(开尔文)	10 ⁻⁹	n(纳)	10 ⁹	G(吉)
物质质量 (摩尔)	mol(摩尔)	10 ⁻¹²	p(皮)	10 ¹²	T(太)
		10 ⁻¹⁵	f(飞)	10 ¹⁵	P(拍)
光强度	cd(坎德拉)	10 ⁻¹⁸	a(阿)	10 ¹⁸	E(艾)

1) 以前一直被称为“摩尔数”这个量现在推荐叫做“物质的量”,但是,“底”这个词通常指象“体积”、“重量”等这些笼统的量,而难以和“用 mol 这一明确单位表示的量”联系起来,因此在本书中决定省去连词“的”,而使用“物质质量”这个词。

2) mol 的定义见 p. 脚注。其它基本单位的定义请参照日本化学会发行的有关“「物理・化学量 すび 単位」に関する記号と术语の手引”。

表 1-2 有专门名称和符号的 SI 导出单位

物理量	单位符号(名称)	定 义
力	N(牛顿)	mkg s^{-2}
压力	Pa(帕斯卡)	$\text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2} (= \text{Nm}^{-2})$
能量	J(焦耳)	$\text{m}^2\text{kg s}^{-2}$
功率	W(瓦特)	$\text{m}^3\text{kg s}^{-3} (= \text{J s}^{-1})$
电量	C(库仑)	sA
电位差	V(伏特)	$\text{m}^3\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1} (= \text{J A}^{-1}\text{s}^{-1})$
电阻	Ω (欧姆)	$\text{m}^3\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-2} (= \text{V A}^{-1})$
电导	S(西门子)	$\text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2 (= \Omega^{-1})$
电容	F(法拉)	$\text{m}^{-2}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2 (= \text{A s V}^{-1})$
频率	Hz(赫兹)	s^{-1}
放射能	Bq(贝可勒尔)	s^{-1}

SI 基本单位和具有专门名称的导出单位采用附加上表词头的方法可以表示出 10^n 倍大小的量 (n 为整数)。譬如, $1\text{kJ} = 10^3\text{J}$, $1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g} = 10^{-9}\text{kg}$ 。附加词头的方法有下列几点规定:

- i) 不能将两个词头重叠,例如,不允许 kkg , 而应写成 Mg 。
- ii) 词头和符号组合而成的量看作为单纯的符号,因此,其连乘的表示不用括号。例如, cm^2 代表 $(\text{cm})^2$, 而不是 c(m)^2 的意思。

表 1-3 中列出了除国际单位制以外的其它常用单位。表的上半部分属于 CGS 制单位等, 它们与 SI 单位之间存在 10^n 的关系。这些单位与 SI 单位制的关系简单, 相互换算也容易。表的下半部分的单位虽然是由 SI 单位的定义所构成的¹⁾, 但两者的关系并不简单。下面介绍温度、压力和能量的单位。

(1) 温度的单位 温度的 SI 单位就是原先称为绝对温度

1) 例如, cal(卡) 曾定义为“1g 纯水在 1atm 的压力下, 温度从 14.5°C 上升到 15.5°C 时所需要的热量”, 而现在称为热化学卡, 根据 SI 单位, 采用定义 $1\text{cal}_{\text{th}} = 4.184\text{J}$ 的值。

表 1-3 非 SI 单位

物理量	单位符号(名称)	定 义
长度	Å(埃)	10^{-10}m
长度	μ (微米)	10^{-6}m
体积	l(升)	$10^{-3}\text{m}^3 (= 1\text{dm}^3)$
质量	t(吨)	10^3kg
力	dyn(达因)	$10^{-5}\text{kgms}^{-2} (= 10^{-8}\text{N})$
压力	bar(巴)	$10^5\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2} (= 10^5\text{Pa})$
能量	erg(尔格)	$10^{-7}\text{kgm}^2\text{s}^{-2} (= 10^{-7}\text{J})$
时间	min(分)	60s
时间	h(时)	3600s (= 60min)
时间	d(日)	86400s (= 24h)
力	kgf(千克力)	9.80665N
压力	atm(大气压)	101325Pa
压力	mmHg(毫米汞柱)*	$(101325/760)\text{Pa} (= (1/760)\text{atm})$
压力	Torr(托)	$(101325/760)\text{Pa} (= 1\text{mmHg})$
能量	kWh(千瓦时)	$3.6 \times 10^3\text{J}$
能量	cal(卡)**	4.184J
能量	eV(电子伏)	$1.6021892 \times 10^{-19}\text{J}$
放射能	Ci(居里)	$3.7 \times 10^{10}\text{Ci}$
偶极矩	D(德拜)	$3.3356405 \times 10^{-30}\text{Cm}$
摄氏温度	$^{\circ}\text{C}$ (摄氏度)	$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$

* mmHg 就是指“高度为 1mm, 密度为 13.591gcm^{-3} 的流体, 在重力加速度为 980.665cms^{-2} 的条件下所产生的压力”。 $1\text{mmHg} = 1\text{Torr}$ 。

** 正确地说, 是指“热化学卡”, 符号为 cal_{th} 。

或开尔文温度的单位。符号以 K 表示, 而不用 $^{\circ}\text{K}$, 此外, 也使用摄氏温度, 摄氏温度, 用符号 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。两者的关系(单位换算的具体例子见例题 1.3.3)为:

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15$$

(2) 压力的单位 通常使用的压力单位有下列三种。

i) SI 单位: Pa

ii) CGS 单位: bar, mbar ($= 10^{-3}\text{bar}$)

iii) 惯用单位: atm, Torr [= 1/760) atm], mmHg (= 1 Torr)¹⁾ii)和 i)两者的关系是简单的。即

$$1\text{bar} = 10^5\text{Pa}, 1\text{mbar} = 10^2\text{Pa} = 1\text{hPa}$$

而 iii)和 i)的关系不是简单的。即

$$1\text{atm} = 101325\text{Pa}, 1\text{mmHg} = 1\text{Torr} = (101325/760)\text{Pa} \\ = 133.322\text{Pa}$$

压力单位换算表列于表 1-4 中, 换算的计算例子见例题 1.3.4。

(3) 能量的单位 常用的能量单位更多, 本书中用得最多的有下列三种系列。

i) SI 单位: J, kJ (= 10^3J)

ii) 惯用单位: cal, kcal (= 10^3cal)

iii) 惯用单位: m^3atm , dm^3atm (= $10^{-3}\text{m}^3\text{atm}$), m^3mmHg [= (1/760) m^3atm], ...

它们之间的关系为:

$$1\text{cal} = 4.184\text{J}, 1\text{kcal} = 4.184\text{kJ}$$

$$1\text{m}^3\text{atm} = 101325\text{J}, 1\text{m}^3\text{mmHg} = (101325/760)\text{J} = 133.322\text{J}$$

$$1\text{m}^3\text{atm} = (101325/4.184)\text{cal} = 24217.3\text{cal}$$

单位换算表列于表 1-4 中, 换算示例见例题 1.3.5

1.1.1 词头的使用方法

例题 将下述量用取掉词头的 SI 基本单位表示。

(i) 6.4kK, (ii) 1mg, (iii) 22nm, (iv) 5cm^3 ,

(v) 5mmoldm^{-3}

[解] (i) $6.4 \times 10^3\text{K}$, (ii) 10^{-6}kg , (iii) $2.2 \times 10^{-8}\text{m}$

(iv) $5 \times 10^{-6}\text{m}^3$ [∵ $1\text{m}^3 = (10^2\text{cm})^3 = 10^6\text{cm}^3$]

1) mmHg 的定义为“高度 1mm, 密度为 13.5951gcm^{-3} 的流体, 在 980.665cms^{-2} 的重力下所产生的压力”。因为 1mmHg 和 1Torr 之差小于 $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$, 故实际上可以认为 $1\text{mmHg} = 1\text{Torr}$ 。