

## 第二章 定性分析

1. 已知用生成  $\text{AsH}_3$  气体的方法鉴定砷时, 检出限量为  $1 \mu\text{g}$ , 每次取试液  $0.05\text{mL}$ 。求此鉴定方法的最低浓度 (分别以  $\rho_B$  和  $1:G$  表示)。

$$\text{解: 最底浓度 } \rho_B = \frac{m}{V} = \frac{1}{0.05} = 20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\therefore \rho_B \cdot G = 10^6$$

$$\therefore G = \frac{10^6}{\rho_B} = \frac{10^6}{20} = 5 \times 10^4$$

$$1:G=1:5 \times 10^4$$

2. 取一滴 ( $0.05\text{mL}$ ) 含  $\text{Hg}^{2+}$  试液滴在铜片上, 立即生成白色斑点 (铜汞齐)。经过实验发现, 出现斑点的必要条件是汞的含量应不低于  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。求此鉴定方法的检出限量。

$$\text{解: 检出限量 } m = \rho_B \cdot V = 0.05 \times 100 = 5 \mu\text{g}$$

3. 洗涤银组氯化物沉淀宜用下列哪种洗液? 为什么?

- (1) 蒸馏水      (2)  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$       (3)  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$       (4)  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$

答: 应选用 (2)  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  作洗液, 因为 HCl 含有与氯化物沉淀的共同离子, 可以减少洗涤时的溶解损失, 又保持一定的酸度条件, 避免某些水解盐的沉淀析出, 另外 HCl 为强电解质避免因洗涤剂而引起胶体现象。

如果用蒸馏水洗涤, 则不具备上述条件, 使沉淀的溶解损失太大, 特别是  $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  不含共同离子, 反而引起盐效应而使沉淀溶解度大,  $\text{NaCl}$  则虽具有共同离子, 但不具备酸性条件, 所以亦不宜采用。

4. 如何将下列各沉淀分离?

- (1)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ - $\text{PbSO}_4$       (2)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ - $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$       (3)  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ - $\text{PbCrO}_4$   
 (4)  $\text{AgCl}$ - $\text{PbSO}_4$       (5)  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ - $\text{AgCl}$       (6)  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ - $\text{AgCl}$

解: (1) 用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶解  $\text{PbSO}_4$ , 而不溶解  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 。

(2) 用氨水溶解  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , 而不溶解  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ 。

(3) 用  $\text{NaOH}$  溶解  $\text{PbCrO}_4$ , 而不溶解  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ 。

(4) 用氨水溶解  $\text{AgCl}$ , 而不溶解  $\text{PbSO}_4$ 。

(5) 用  $\text{HNO}_3$  溶解  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , 而不溶解  $\text{AgCl}$ 。

(6) 用氨水溶解  $\text{AgCl}$ , 而不溶解  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 。

5. 根据标准电极电位数据说明:

(1) 在酸性溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  为什么可将  $\text{Sn}^{2+}$  氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ ?

(2)  $\text{NH}_4\text{I}$  为什么可将  $\text{AsO}_4^{3-}$  还原为  $\text{AsO}_3^{3-}$ ?

答: (1)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.77 \text{ V}$

$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+} \quad E^\circ = 0.154 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}_2$  是比  $\text{Sn}^{4+}$  强的氧化剂, 所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以氧化  $\text{Sn}^{2+}$  为  $\text{Sn}^{4+}$

(2)  $\text{I}_{2(\text{固})} + 2\text{e} = 2\text{I}^- \quad E^\circ = 0.5345 \text{ V}$

$\text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 0.559 \text{ V}$

$\text{I}^-$  是比  $\text{AsO}_3^{3-}$  强的还原剂, 所以  $\text{NH}_4\text{I}$  可以还原  $\text{AsO}_4^{3-}$

6. 为沉淀第二组阳离子, 调节酸度时: (1) 以  $\text{HNO}_3$  代替  $\text{HCl}$ ; (2) 以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  代替  $\text{HCl}$ ;

(3) 以 HAc 代替 HCl。将各发生什么问题?

答: (1) 因为  $\text{HNO}_3$  是强的氧化剂会把组试剂  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成硫而沉淀。

(2) 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  代替  $\text{HCl}$ , 引入了  $\text{SO}_4^{2-}$ , 使  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  离子生成硫酸盐沉淀, 将妨碍这些离子的分析。

(3) 用 HAc 代替 HCl, 则由于它是弱酸, 不可能调至所需要的酸度。

7. 如何用一种试剂把下列每一组物质分开?

(1)  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgS}$  (2)  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$  (3)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  (4)  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  (5)  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$

(6)  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (7)  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{PbS}$  (8)  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$  (9)  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$  (10)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{MnS}$

答: (1) 加  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶解而  $\text{HgS}$  不溶。

(2) 加稀  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CuS}$  溶解而  $\text{HgS}$  不溶。

(3) 加浓  $\text{HCl}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶解而  $\text{As}_2\text{S}_3$  不溶。

(4) 加  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ,  $\text{PbSO}_4$  溶解而  $\text{BaSO}_4$  不溶。

(5) 加氨水,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  溶解而  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  不溶。

(6) 加氨水,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  溶解而  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  不溶。

(7) 加  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  溶解而  $\text{PbS}$  不溶。

(8) 加  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  溶解而  $\text{SnS}$  不溶。

(9) 加稀  $\text{HCl}$ ,  $\text{ZnS}$  溶解而  $\text{CuS}$  不溶。

(10) 加稀  $\text{HCl}$ ,  $\text{MnS}$  溶解而  $\text{Ag}_2\text{S}$  不溶。

8. 已知一溶液只有第二组阳离子, 将此溶液分成 3 份, 分别得到下述实验结果, 试判断哪些离子可能存在?

(1) 用水稀释, 得到白色沉淀, 加  $\text{HCl}$  溶液则溶解;

(2) 加入  $\text{SnCl}_2$  无沉淀发生;

(3) 与组试剂作用, 生成黄色沉淀, 此沉淀一部分溶于  $\text{Na}_2\text{S}$ , 另一部分不溶, 仍为黄色。

答: (1) 容易水解的离子如:  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}(\text{II})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$  存在。

(2) 可知  $\text{Hg}^{2+}$  不存在。

(3) 生成的硫化物为黄色, 则  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  不存在。

根据以上判断, 可知, 有:  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 、也可有  $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$  存在。

9. 从试液中分离第三组阳离子时为何要采取下列措施?

(1) 加  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  使溶液的  $\text{pH} \approx 9$ ;

(2) 为什么要使用新配制的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液和氨水?

答: (1) 在第三组离子的沉淀中,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  属于两性氢氧化物, 酸度高时沉淀不完全, 酸度太低又容易形成偏酸盐而溶解。另一方面当  $\text{pH} > 10$  时, 部分的  $\text{Mg}^{2+}$  生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。实验证明控制在  $\text{pH}=9.0$ , 为沉淀第三组离子最适宜的条件, 在沉淀本组离子的过程中, 随着反应的进行, 溶液  $\text{pH}$  降低。因此加入  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液来保持  $\text{pH}=9.0$ 。

(2)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  放置太久, 部分  $\text{S}^{2-}$  可被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。氨水放置太久, 会吸收空气中的  $\text{CO}_2$  产生  $\text{CO}_3^{2-}$ , 故而使第四组的  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  部分沉淀于第三组。所以, 必须使用新配制的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  和氨水。

10. 加入一种试剂将下列各组氢氧化物中的前一个溶解, 使两者分离:

(1)  $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  (2)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (3)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (4)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$

(5)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$

答: (1) 加过量氨水, 则  $\text{Co}(\text{OH})_2$  生成  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  溶解, 而  $\text{Al}(\text{OH})_3$  不溶。

(2) 加适当过量的  $\text{NaOH}$ , 则  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  生成  $\text{ZnO}_2^{2-}$  溶解, 而  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  不溶。

(3) 加适当过量的 NaOH, 则  $Zn(OH)_2$  生成  $ZnO_2^{2-}$  溶解, 而  $Ni(OH)_2$  不溶。

(4) 加适当过量的 NaOH, 则  $Cr(OH)_3$  生成  $CrO_2^-$  溶解, 而  $Co(OH)_2$  不溶。

(5) 加过量氨水, 则  $Ni(OH)_2$  生成  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  溶解, 而  $Al(OH)_3$  不溶。

11. 分析第三组阳离子未知物时, 在下列各种情况下哪些离子不可能存在?

(1) 固体试样是无色晶体混合物;

(2) 从试液中分出第一、二组阳离子沉淀, 除去剩余的  $H_2S$  并加入  $NH_3-NH_4Cl$  后, 无沉淀产生;

(3) 继 (2) 加热试液, 并加入组试剂  $(NH_4)_2S$  或 TAA 后得白色沉淀。

解: (1) 有色离子不存在, 如:  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$ 。

(2) 表示  $Al^{3+}$  也不可能存在。

(3) 加入组试剂  $(NH_4)_2S$  或 TAA 得白色沉淀, 则又一次证明了  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  不存在。

由以上推断试样中可能有  $Zn^{2+}$  存在。

12. 一无色溶液中只含有第三组阳离子, 将它分为三份, 得到以下实验结果:

(1) 在  $NH_4Cl$  存在下加过量氨水, 无沉淀;

(2) 在  $NH_3-NH_4Cl$  存在下加  $(NH_4)_2S$ , 得淡黄色沉淀;

(3) 加  $NaOH$  搅拌, 得到淡棕色沉淀; 再加过量  $NaOH$ , 有一部分沉淀溶解, 不溶的部分在放置过程中颜色变深。

试判断什么离子存在, 什么离子不存在, 什么离子存在与否不能确定。

解: 由 (1) 可以判断  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  和  $Fe^{3+}$  不存在, 由 (2) 可知  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  不存在,  $Mn^{2+}$  可能存在, 由 (3) 可知  $Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  存在。

综上所述, 则存在的离子为  $Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$ , 不可能存在的离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$ ; 少量  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  存在与否不能决定。

13. 在系统分析中, 分出第三组阳离子后为什么要立即处理第四组阳离子的试液? 怎样处理?

答: 分出第三组阳离子的试液含有大量的  $S^{2-}$ ,  $S^{2-}$  易被空气中的氧化成  $SO_4^{2-}$ , 则使部分  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  生成难溶解的硫酸盐, 影响的分析, 所以要立即处理含有第四、五组阳离子的试液。处理的方法是: 将试液用  $HAc$  酸化加热煮沸, 以除去  $H_2S$ 。

14. 用  $Na_3Co(NO_2)_6$  法鉴定  $K^+$  时, 如果发生下列错误, 其原因可能是什么?

(1) 试样中无  $K^+$ , 却鉴定有  $K^+$ ; (2) 试样中有  $K^+$ , 却鉴定无  $K^+$ 。

答: (1)  $NH_4^+$  与  $Na_3Co(NO_2)_6$  生成橙黄色沉淀  $(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$  干扰  $K^+$  的鉴定, 所以如果氨盐没有除净, 则  $K^+$  便出现过度检出。

(2)  $K^+$  未检出的原因有三: a.酸度条件控制不当。检定  $K^+$  的反应条件应在中性或弱酸性中进行。如果溶液为强酸性或强碱性, 则  $Co(NO_2)_6^{3-}$  分解。b.试剂放置过久。试剂久置和日光照射下易发生分解。c.存在其他还原剂或氧化剂。还原剂能将试剂中的  $Co^{3+}$  还原为  $Co^{2+}$ ; 氧化剂能将试剂中的  $NO_2^-$  氧化为  $NO_3^-$ 。

15. 如何区别下列各对固体物质:

(1)  $NaCl$  与  $NH_4Cl$  (2)  $(NH_4)_2C_2O_4$  与  $(NH_4)_2SO_4$  (3)  $BaCl_2$  与  $CaCl_2$  (4)  $(NH_4)_2C_2O_4$  与  $NH_4Cl$

答: (1) 加碱产生  $NH_3$  者为  $NH_4Cl$ 。

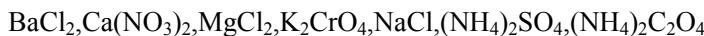
(2) 加  $BaCl_2$  生成不溶于稀  $HCl$  的白色沉淀  $BaSO_4$  者, 为  $(NH_4)_2SO_4$ 。

(3) 加饱和  $(NH_4)_2SO_4$  产生白色沉淀的为  $BaCl_2$ 。

(4) 加  $CaCl_2$  生成白色沉淀  $CaC_2O_4$  者, 为  $(NH_4)_2C_2O_4$ 。

16. 有下列七种物质, 以两种或更多种混合, 然后做 (1) ~ (4) 项实验, 试判断存在

的、不存在的和存在与否不能确定的物质各是什么?



- (1) 加水配制成  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  溶液, 得白色沉淀 A 和无色溶液 B;
- (2) A 全溶于稀 HCl 溶液;
- (3) B 中加  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 得到的白色沉淀不溶于稀 HCl 溶液;
- (4) 灼烧除去 (B) 中的铵盐, 加  $\text{NH}_3$  后无沉淀生成。

解: (1) 既然沉淀为白色, 溶液为无色, 则有色物质  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  不存在。

(2) 由 (1) 得白色沉淀溶于稀 HCl。则  $\text{BaCl}_2$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  不可能同时存在, 而溶于稀 HCl 的白色沉淀, 必定是草酸盐。所以  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  肯定存在。

(3) 试验表明  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  存在, 则  $\text{BaCl}_2$  肯定不存在, 既然  $\text{BaCl}_2$  不存在, 则试验 (1) 生成的白色沉淀只能是  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 。所以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  肯定存在。

- (4) 实验 (4) 表明  $\text{MgCl}_2$  不存在。

综上所述分析结果为:

存在的物质有:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;

不存在的物质有:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ ;

存在与否不能判断的为:  $\text{NaCl}$ 。

17. 有一阴离子未知溶液, 经过本书所叙述的各项初步实验后, 都未得到肯定结果, 试判断还需要对哪些阴离子进行鉴定?

答: 由分组实验肯定第一、二组阴离子不存在, 由挥发性实验和氧化还原试验, 肯定  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  不存在。所以只有  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ac}^-$  不能肯定, 还需进行鉴定。

18. 有一阴离未知溶液, 在初步试验中得到以下结果, 试将应进行分别鉴定的阴离子列出。

- (1) 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时有气泡发生;
- (2) 在中性时加  $\text{BaCl}_2$  有白色沉淀;
- (3) 在稀  $\text{HNO}_3$  存在下加  $\text{AgNO}_3$  得白色沉淀;
- (4) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下加 KI-淀粉溶液无变化;
- (5) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下加  $\text{I}_2$ -淀粉溶液无变化;
- (6) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  条件下加  $\text{KMnO}_4$ , 紫红色褪去。

答: (1) 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  有气泡产生, 则  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$  可能存在。

(2) 在中性溶液中加  $\text{BaCl}_2$  溶液有白色沉淀, 则  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  可能存在。

(3) 在稀  $\text{HNO}_3$  存在下加  $\text{AgNO}_3$  溶液有白色沉淀, 则  $\text{Cl}^-$  可能存在;  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  不可能存在。

(4) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下加 KI-淀粉溶液无明显变化, 则  $\text{NO}_2^-$  不可能存在。

(5) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下加  $\text{I}_2$ -淀粉溶液无明显变化, 则  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  不可能存在。

(6) 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性条件下加  $\text{KMnO}_4$  紫红色褪去, 则  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  (大量)、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$  可能存在。

从以上各初步实验结果来看, 肯定不存在的阴离子有:  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。所以还应进行分别鉴定的阴离子为:  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ac}^-$  七种阴离子。

19. 有一能溶于水的混合物, 已经在阳离子分析中鉴定出有  $\text{Pb}^{2+}$ , 问在阴离子分析中哪些离子可不必鉴定?

答: 第一、二组阴离子的铅盐都难溶于水, 既然混合物能溶于水。已经鉴定出有  $\text{Pb}^{2+}$ ,

所以第一、二组阴离子可不鉴定。

20. 溶解试样的溶剂为什么一般不用  $H_2SO_4$  和  $HAc$ ?

答:因为  $H_2SO_4$  与较多的阳离子生成难溶解的硫酸盐沉淀。 $HAc$  的酸性太弱,溶解能力差。所以一般不用  $H_2SO_4$  和  $HAc$  溶解试样。

21. 有一固体试样, 经过以下各项实验并得出相应结果, 试判断哪些阳离子和阴离子尚需鉴定?

- (1) 试样本身无色, 易溶于水, 溶液亦无色;
- (2) 焰色试验时火焰为黄色;
- (3) 溶于稀  $HCl$  溶液, 无可觉察的反应;
- (4) 试样与浓  $H_2SO_4$  不发生反应;
- (5) 试样与  $NaOH$  溶液一起加热时不产生  $NH_3$ , 得白色胶状沉淀;
- (6) 进行阴离子初步试验, 溶液呈中性时, 加  $BaCl_2$  溶液不生成沉淀。

答: (1) 试样本身无色, 溶于水所得溶液亦无色, 则有色离子如:  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  不可能存在。

试样易溶于水, 则易水解析出的难溶化合物离子不可能存在。如:  $Bi^{3+}$ 、 $Sb(III)$ 、 $Sb(V)$ 、 $Sn(II)$ 、和  $Sn(IV)$ 、等离子。

(2) 焰色试验时火焰为黄色, 则有  $Na^+$  存在, 其他有明显焰色反应的离子, 如:  $Ba^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $K^+$  等离子不可能存在。

(3) 溶于稀  $HCl$  无可觉察的反应, 则  $Ag^+$ 、 $Hg_2^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  离子不存在, 另外在酸性溶液中具有挥发性的阴离子, 如:  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $NO_2^-$ 。与酸作用能生成沉淀的  $SiO_3^{2-}$  都不可能存在。

(4) 试样与浓  $H_2SO_4$  不发生反应, 则能生成难溶性硫酸盐的离子, 如:  $Pb^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  (大量)、 $Ag^+$ 、 $Hg_2^{2+}$  等离子不存在。另外证明挥发性阴离子及还原性的  $I^-$  不存在。

(5) 与  $NaOH$  一起加热不放出  $NH_3$ , 则表示  $NH_4^+$  不存在。生成有色沉淀的阳离子亦不存在, 如:  $Ag^+$ 、 $Hg_2^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  等离子。

(6) 在中性溶液中与  $BaCl_2$  溶液不产生沉淀, 则表示第一组阳离子不存在。

总括以上分析推断, 尚需要鉴定的离子有:

阳离子:  $Cd^{2+}$ 、 $As(III)$ 、 $As(V)$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$  等离子。

阴离子:  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $Ac^-$  等离子。

### 第三章 误差和分析数据的处理

1. 指出在下列情况下,各会引起哪种误差?如果是系统误差,应该采用什么方法减免?

- (1) 砝码被腐蚀;
- (2) 天平的两臂不等长;
- (3) 容量瓶和移液管不配套;
- (4) 试剂中含有微量的被测组分;
- (5) 天平的零点有微小变动;
- (6) 读取滴定体积时最后一位数字估计不准;
- (7) 滴定时不慎从锥形瓶中溅出一滴溶液;
- (8) 标定 HCl 溶液用的 NaOH 标准溶液中吸收了 CO<sub>2</sub>。

答: (1) 系统误差中的仪器误差。减免的方法: 校准仪器或更换仪器。

(2) 系统误差中的仪器误差。减免的方法: 校准仪器或更换仪器。

(3) 系统误差中的仪器误差。减免的方法: 校准仪器或更换仪器。

(4) 系统误差中的试剂误差。减免的方法: 做空白实验。

(5) 随机误差。

(6) 系统误差中的操作误差。减免的方法: 多读几次取平均值。

(7) 过失误差。

(8) 系统误差中的试剂误差。减免的方法: 做空白实验。

2. 如果分析天平的称量误差为±0.2mg,拟分别称取试样0.1g和1g左右,称量的相对误差各为多少?这些结果说明了什么问题?

解: 因分析天平的称量误差为±0.2mg。故读数的绝对误差E<sub>a</sub>=±0.0002g

根据  $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$  可得

$$E_{r0.1g} = \frac{\pm 0.0002g}{0.1000g} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

$$E_{r1g} = \frac{\pm 0.0002g}{1.0000g} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

这说明,两物体称量的绝对误差相等,但他们的相对误差并不相同。也就是说,当被测定的量较大时,相对误差就比较小,测定的准确程度也就比较高。

3. 滴定管的读数误差为±0.02mL。如果滴定中用去标准溶液的体积分别为2mL和20mL左右,读数的相对误差各是多少?从相对误差的大小说明了什么问题?

解: 因滴定管的读数误差为±0.02mL,故读数的绝对误差E<sub>a</sub>=±0.02mL

根据  $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$  可得

$$E_{r2mL} = \frac{\pm 0.02mL}{2mL} \times 100\% = \pm 1\%$$

$$E_{r20mL} = \frac{\pm 0.02mL}{20mL} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

这说明,量取两溶液的绝对误差相等,但他们的相对误差并不相同。也就是说,当被测定的量较大时,测量的相对误差较小,测定的准确程度也就较高。

4. 下列数据各包括了几位有效数字?

- (1) 0.0330 (2) 10.030 (3) 0.01020 (4)  $8.7 \times 10^{-5}$  (5)  $pK_a=4.74$  (6)  $pH=10.00$

答: (1) 三位有效数字 (2) 五位有效数字 (3) 四位有效数字  
 (4) 两位有效数字 (5) 两位有效数字 (6) 两位有效数字

5. 将 0.089g  $Mg_2P_2O_7$  沉淀换算为  $MgO$  的质量,问计算时在下列换算因数 ( $2MgO/Mg_2P_2O_7$ ) 中取哪个数值较为合适: 0.3623, 0.362, 0.36? 计算结果应以几位有效数字报出。

答: 0.36 应以两位有效数字报出。

6. 用返滴定法测定软锰矿中  $MnO_2$  的质量分数,其结果按下式进行计算:

$$\omega_{MnO_2} = \frac{\left(\frac{0.8000}{126.07} - 8.00 \times 0.1000 \times 10^{-3} \times \frac{5}{2}\right) \times 86.94}{0.5000} \times 100\%$$

问测定结果应以几位有效数字报出?

答: 应以四位有效数字报出。

7. 用加热挥发法测定  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  中结晶水的质量分数时,使用万分之一的分析天平称样 0.5000g,问测定结果应以几位有效数字报出?

答: 应以四位有效数字报出。

8. 两位分析者同时测定某一试样中硫的质量分数,称取试样均为 3.5g,分别报告结果如下:

甲: 0.042%, 0.041%; 乙: 0.04099%, 0.04201%。问哪一份报告是合理的,为什么?

答: 甲的报告合理。因为在称样时取了两位有效数字,所以计算结果应和称样时相同,都取两位有效数字。

9. 标定浓度约为  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  的  $NaOH$ ,欲消耗  $NaOH$  溶液 20mL 左右,应称取基准物质  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  多少克? 其称量的相对误差能否达到 0.1%? 若不能,可以用什么方法予以改善? 若改用邻苯二甲酸氢钾为基准物,结果又如何?

解: 根据方程  $2NaOH + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Na_2C_2O_4 + 3H_2O$  可知,

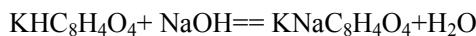
需  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  的质量  $m_1$  为:

$$m_1 = \frac{0.1 \times 0.020}{2} \times 126.07 = 0.13g$$

$$\text{相对误差为 } E_{r1} = \frac{0.0002g}{0.13g} \times 100\% = 0.15\%$$

则相对误差大于 0.1%,不能用  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  标定  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  的  $NaOH$ ,可以选用相对分子质量大的作为基准物来标定。

若改用  $KHC_8H_4O_4$  为基准物时,则有:



$$\text{需 } KHC_8H_4O_4 \text{ 的质量为 } m_2, \text{ 则 } m_2 = \frac{0.1 \times 0.020}{2} \times 204.22 = 0.41g$$

$$E_{r2} = \frac{0.0002g}{0.41g} \times 100\% = 0.049\%$$

相对误差小于 0.1%，可以用于标定 NaOH。

10. 有两位学生使用相同的分析仪器标定某溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，结果如下：

甲：0.12, 0.12, 0.12 (相对平均偏差 0.00%)；

乙：0.1243, 0.1237, 0.1240 (相对平均偏差 0.16%)。

你如何评价他们的实验结果的准确度和精密度？

答：乙的准确度和精密度都高。因为从两人的数据可知，他们是用分析天平取样。所以有效数字应取四位，而甲只取了两位。因此从表面上看甲的精密度高，但从分析结果的精密度考虑，应该是乙的实验结果的准确度和精密度都高。

11. 当置信度为 0.95 时，测得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\mu$  置信区间为  $(35.21 \pm 0.10)\%$ ，其意义是（ ）

- A. 在所测定的数据中有 95% 在此区间内；
- B. 若再进行测定，将有 95% 的数据落入此区间内；
- C. 总体平均值  $\mu$  落入此区间的概率为 0.95；
- D. 在此区间内包含  $\mu$  值的概率为 0.95；

答：D

12. 衡量样本平均值的离散程度时，应采用（ ）

- A. 标准偏差
- B. 相对标准偏差
- C. 极差
- D. 平均值的标准偏差

答：D

13. 某人测定一个试样结果应为 30.68%，相对标准偏差为 0.5%。后来发现计算公式的分子误乘以 2，因此正确的结果应为 15.34%，问正确的相对标准偏差应为多少？

解：根据  $S_{r1} = \frac{S}{x} \times 100\%$

得  $0.5\% = \frac{S}{30.68\%} \times 100\%$  则  $S = 0.1534\%$

当正确结果为 15.34% 时， $S_{r2} = \frac{S}{x} \times 100\% = \frac{0.1534\%}{15.34\%} \times 100\% = 1.0\%$

14. 测定某铜矿试样，其中铜的质量分数为 24.87%、24.93% 和 24.69%。真值为 25.06%，

计算：(1) 测定结果的平均值；(2) 中位值；(3) 绝对误差；(4) 相对误差。

解：(1)  $\bar{x} = \frac{24.87\% + 24.93\% + 24.69\%}{3} = 24.83\%$

(2) 24.87%

(3)  $E_a = \bar{x} - T = 24.83\% - 25.06\% = -0.23\%$

(4)  $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = -0.92\%$

15. 测定铁矿石中铁的质量分数 (以  $W_{Fe_2O_3}$  表示)，5 次结果分别为：67.48%，67.37%，

67.47%，67.43% 和 67.40%。计算：(1) 平均偏差 (2) 相对平均偏差 (3) 标准偏差；(4) 相对标准偏差；(5) 极差。

$$\text{解: (1)} \bar{x} = \frac{67.48\% + 67.37\% + 67.47\% + 67.43\% + 67.40\%}{5} = 67.43\%$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |d_i| = \frac{0.05\% + 0.06\% + 0.04\% + 0.03\%}{5} = 0.04\%$$

$$(2) \bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04\%}{67.43\%} \times 100\% = 0.06\%$$

$$(3) S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.06\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.03\%)^2}{5-1}} = 0.05\%$$

$$(4) S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.05\%}{67.43\%} \times 100\% = 0.07\%$$

$$(5) X_m = \bar{x} - \bar{d} = 67.48\% - 67.37\% = 0.11\%$$

16. 某铁矿石中铁的质量分数为 39.19%，若甲的测定结果(%)是: 39.12, 39.15, 39.18; 乙的测定结果(%)为: 39.19, 39.24, 39.28。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度(精密度以标准偏差和相对标准偏差表示之)。

$$\text{解: 甲: } \bar{x}_1 = \frac{39.12\% + 39.15\% + 39.18\%}{3} = 39.15\%$$

$$E_{a1} = \bar{x} - T = 39.15\% - 39.19\% = -0.04\%$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.03\%)^2}{3-1}} = 0.03\%$$

$$S_{r1} = \frac{S_1}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.03\%}{39.15\%} \times 100\% = 0.08\%$$

$$\text{乙: } \bar{x}_2 = \frac{39.19\% + 39.24\% + 39.28\%}{3} = 39.24\%$$

$$E_{a2} = \bar{x} = 39.24\% - 39.19\% = 0.05\%$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.04\%)^2}{3-1}} = 0.05\%$$

$$S_{r2} = \frac{S_2}{\bar{x}_2} \times 100\% = \frac{0.05\%}{39.24\%} \times 100\% = 0.13\%$$

由上面  $|E_{a1}| < |E_{a2}|$  可知甲的准确度比乙高。 $S_1 < S_2$ 、 $S_{r1} < S_{r2}$  可知甲的精密度比乙高。综上所述, 甲测定结果的准确度和精密度均比乙高。

17. 现有一组平行测定值, 符合正态分布 ( $\mu = 20.40$ ,  $\sigma^2 = 0.04^2$ )。计算: (1)  $x=20.30$  和  $x=20.46$  时的  $u$  值; (2) 测定值在 20.30 - 20.46 区间出现的概率。

解: (1) 根据  $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$  得

$$u_1 = \frac{20.30 - 20.40}{0.04} = -2.5 \quad u_2 = \frac{20.46 - 20.40}{0.04} = 1.5$$

(2)  $u_1 = -2.5 \quad u_2 = 1.5$ . 由表 3—1 查得相应的概率为 0.4938, 0.4332

则  $P(20.30 \leq x \leq 20.46) = 0.4938 + 0.4332 = 0.9270$

18. 已知某金矿中金含量的标准值为  $12.2 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$  (克·吨<sup>-1</sup>),  $\delta = 0.2$ , 求测定结果大于 11.6 的概率。

$$\text{解: } u = \frac{x - \mu}{\sigma} = \frac{11.6 - 12.2}{0.2} = -3$$

查表 3-1,  $P=0.4987$  故, 测定结果大于  $11.6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$  的概率为:

$$0.4987 + 0.5000 = 0.9987$$

19. 对某标样中铜的质量分数 (%) 进行了 150 次测定, 已知测定结果符合正态分布  $N(43.15, 0.23^2)$ 。求测定结果大于 43.59% 时可能出现的次数。

$$\text{解: } u = \frac{x - \mu}{\sigma} = \frac{43.59 - 43.15}{0.23} \approx 1.9$$

查表 3-1,  $P=0.4713$  故在 150 次测定中大于 43.59% 出现的概率为:

$$0.5000 - 0.4713 = 0.0287$$

因此可能出现的次数为  $150 \times 0.0287 \approx 4$  (次)

20. 测定钢中铬的质量分数, 5 次测定结果的平均值为 1.13%, 标准偏差为 0.022%。

计算: (1) 平均值的标准偏差; (2)  $\mu$  的置信区间; (3) 如使  $\mu$  的置信区间为 1.13%  $\pm 0.01\%$ , 问至少应平行测定多少次? 置信度均为 0.95。

$$\text{解: (1)} \quad \sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0.022\%}{\sqrt{5}} \approx 0.01\%$$

$$\text{(2) 已知 } P=0.95 \text{ 时, } u = \pm 1.96, \text{ 根据 } \mu = \bar{x} \pm u \sigma_{\bar{x}}$$

$$\text{得 } \mu = 1.13\% \pm 1.96 \times 0.01\% = 1.13\% \pm 0.02\%$$

钢中铬的质量分数的置信区间为  $1.13\% \pm 0.02\%$

$$\text{(3) 根据 } \mu = \bar{x} \pm t_{p,f} s_{\bar{x}} = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\text{得 } \bar{x} - \mu = \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = \pm 0.01\%$$

$$\text{已知 } s = 0.022\%, \text{ 故 } \frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{0.01\%}{0.022\%} = 0.5$$

$$\text{查表 3-2 得知, 当 } f = n - 1 = 20 \text{ 时, } t_{0.95,20} = 2.09 \text{ 此时 } \frac{2.09}{\sqrt{21}} \approx 0.5$$

即至少应平行测定 21 次, 才能满足题中的要求。

21. 测定试样中蛋白质的质量分数 (%), 5 次测定结果的平均值为: 34.92, 35.11, 35.01,

35.19 和 34.98。(1) 经统计处理后的测定结果应如何表示 (报告  $n$ ,  $\bar{x}$  和  $s$ ) ? (2)

计算  $P=0.95$  时  $\mu$  的置信区间。

解: (1)  $n=5$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{34.92\% + 35.11\% + 35.01\% + 35.19\% + 34.98\%}{5} = 35.04\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.12^2 + 0.07^2 + 0.03^2 + 0.15^2 + 0.06^2}{5-1}} = 0.11\%$$

经统计处理后的测定结果应表示为:  $n=5$ ,  $\bar{x}=35.04\%$ ,  $s=0.11\%$

(2)  $\bar{x}=35.04\%$ ,  $s=0.11\%$  查表  $t_{0.95,4}=2.78$

$$\text{因此 } \mu = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 35.04\% \pm 2.78 \times \frac{0.11\%}{\sqrt{5}} = 35.04\% \pm 0.14\%$$

22. 6 次测定某钛矿中  $TiO_2$  的质量分数, 平均值为  $58.60\%$ ,  $s=0.70\%$ , 计算: (1) 的置信区间; (2) 若上述数据均为 3 次测定的结果, 的置信区间又为多少? 比较两次计算结果可得出什么结论 ( $P$  均为 0.95) ?

解: (1)  $\bar{x}=58.60\%$ ,  $s=0.70\%$  查表  $t_{0.95,5}=2.57$

$$\text{因此 } \mu = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 58.60\% \pm 2.57 \times \frac{0.70\%}{\sqrt{6}} = 58.60\% \pm 0.73\%$$

(2)  $\bar{x}=58.60\%$ ,  $s=0.70\%$  查表  $t_{0.95,2}=4.30$

$$\text{因此 } \mu = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 58.60\% \pm 4.30 \times \frac{0.70\%}{\sqrt{3}} = 58.60\% \pm 1.74\%$$

由上面两次计算结果可知: 将置信度固定, 当测定次数越多时, 置信区间越小,

表明  $\bar{x}$  越接近真值。即测定的准确度越高。

23. 测定石灰中铁的质量分数 (%), 4 次测定结果为: 1.59, 1.53, 1.54 和 1.83。(1) 用 Q 检验法判断第四个结果应否弃去? (2) 如第 5 次测定结果为 1.65, 此时情况有如何 ( $Q$  均为 0.90) ?

$$\text{解: (1) } Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.83 - 1.59}{1.83 - 1.53} = 0.8$$

查表 3-3 得  $Q_{0.90,4}=0.76$ , 因  $Q>Q_{0.90,4}$ , 故 1.83 这一数据应弃去。

$$(2) Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.83 - 1.65}{1.83 - 1.53} = 0.6$$

查表 3-3 得  $Q_{0.90,5}=0.64$ , 因  $Q<Q_{0.90,5}$ , 故 1.83 这一数据不应弃去。

24. 用  $K_2Cr_2O_7$  基准试剂标定  $Na_2S_2O_3$  溶液的浓度 ( $mol \cdot L^{-1}$ ), 4 次结果为: 0.1029, 0.1056, 0.1032 和 0.1034。(1) 用格鲁布斯法检验上述测定值中有无可疑值 ( $P=0.95$ ); (2) 比较置信度为 0.90 和 0.95 时  $\mu$  的置信区间, 计算结果说明了什么?

$$\text{解: (1)} \quad \bar{x} = \frac{0.1029 + 0.1032 + 0.1034 + 0.1056}{4} = 0.1038$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0009^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.0018^2}{4-1}} = 0.0011$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} = \frac{0.1038 - 0.1029}{0.0011} = 0.82$$

$$G_2 = \frac{\bar{x} - x_4}{s} = \frac{0.1056 - 0.1038}{0.0011} = 1.64$$

查表 3-4 得,  $G_{0.95,4}=1.46$ ,  $G_1 < G_{0.95,4}$ ,  $G_2 > G_{0.95,4}$  故 0.1056 这一数据应舍去。

$$(2) \quad \bar{x} = \frac{0.1029 + 0.1032 + 0.1034}{3} = 0.1032$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0003^2 + 0.0002^2}{3-1}} = 0.00025$$

当  $P=0.90$  时,  $t_{0.90,2} = 2.92$  因此

$$\mu_1 = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.1032 \pm 2.92 \times \frac{0.00025}{\sqrt{3}} = 0.1032 \pm 0.0004$$

当  $P=0.95$  时,  $t_{0.95,2} = 4.30$  因此

$$\mu_1 = \bar{x} \pm t_{p,f} \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.1032 \pm 4.30 \times \frac{0.00025}{\sqrt{3}} = 0.1032 \pm 0.0006$$

由两次置信度高低可知, 置信度越大, 置信区间越大。

25. 已知某清洁剂有效成分的质量分数标准值为 54.46%, 测定 4 次所得的平均值为 54.26%, 标准偏差为 0.05%。问置信度为 0.95 时, 平均值与标准值之间是否存在显著性差异?

$$\text{解: 根据 } t = \frac{|\bar{x} - T|}{s_x} = \frac{|54.26\% - 54.46\%|}{0.05\%} = 4$$

查表 3-2 得  $t_{0.95,3}=3.18$ , 因  $t>t_{0.95,3}$ , 说明平均值与标准值之间存在显著性差异。

26. 某药厂生产铁剂, 要求每克药剂中含铁 48.00mg. 对一批药品测定 5 次, 结果为 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ): 47.44, 48.15, 47.90, 47.93 和 48.03。问这批产品含铁量是否合格 ( $P=0.95$ ) ?

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i = \frac{47.44 + 48.15 + 47.90 + 47.93 + 48.03}{5} = 47.89$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.45)^2 + (0.26)^2 + (0.01)^2 + (0.04)^2 + (0.14)^2}{5-1}} = 0.27$$

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} = \frac{|47.89 - 48.00|}{0.27} = 0.41$$

查表 3-2,  $t_{0.95,4}=2.78$ ,  $t < t_{0.95,4}$  说明这批产品含铁量合格。

27. 分别用硼砂和碳酸钠两种基准物标定某 HCl 溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), 结果如下:

用硼砂标定  $\bar{x}_1 = 0.1017$ ,  $s_1 = 3.9 \times 10^{-4}$ ,  $n_1 = 4$

用碳酸钠标定  $\bar{x}_2 = 0.1020$ ,  $s_2 = 2.4 \times 10^{-4}$ ,  $n_2 = 5$

当置信度为 0.90 时, 这两种物质标定的 HCl 溶液浓度是否存在显著性差异?

解:  $n_1 = 4 \quad \bar{x}_1 = 0.1017 \quad s_1 = 3.9 \times 10^{-4}$

$n_2 = 5 \quad \bar{x}_2 = 0.1020 \quad s_2 = 2.4 \times 10^{-4}$

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(3.9 \times 10^{-4})^2}{(2.4 \times 10^{-4})^2} = 2.64$$

查表 3-5,  $f_{s,\Delta}=3$ ,  $f_{s,\Delta}=4$ ,  $F_{\text{表}}=6.59$ ,  $F < F_{\text{表}}$  说明此时未表现  $s_1$  与  $s_2$  有显著性差异 ( $P=0.90$ ) 因此求得合并标准差为

$$s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{(n_1-1)+(n_2-1)}} = \sqrt{\frac{(3.9 \times 10^{-4})^2(4-1) + (2.4 \times 10^{-4})^2(5-1)}{(4-1)+(5-1)}} = 3.1 \times 10^{-4}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|0.1017 - 0.1020|}{3.1 \times 10^{-4}} \sqrt{\frac{4 \times 5}{4+5}} = 1.44$$

查表 3-2, 当  $P=0.90$ ,  $f=n_1+n_2-2=7$  时,  $t_{0.90,7}=1.90$ ,  $t < t_{0.90,7}$

故以 0.90 的置信度认为  $\bar{x}_1$  与  $\bar{x}_2$  无显著性差异。

28. 根据有效数字的运算规则进行计算:

(1)  $7.9936 \div 0.9967 - 5.02 = ?$

(2)  $0.0325 \times 5.103 \times 60.06 \div 139.8 = ?$

(3)  $(1.276 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.0021764 \times 0.0121) = ?$

(4)  $\text{pH}=1.05$ ,  $[\text{H}^+]=?$

解: (1)  $7.9936 \div 0.9967 - 5.02 = 7.994 \div 0.9967 - 5.02 = 8.02 - 5.02 = 3.00$

(2)  $0.0325 \times 5.103 \times 60.06 \div 139.8 = 0.0325 \times 5.10 \times 60.1 \div 140 = 0.0712$

(3)  $(1.276 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.0021764 \times 0.0121)$

$= (1.28 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.00218 \times 0.0121)$

$= 5.34 + 0 + 0$

$= 5.34$

(4)  $\text{pH}=1.05$ ,  $[\text{H}^+]=8.9 \times 10^{-2}$

29. 用电位滴定法测定铁精矿中铁的质量分数 (%), 6 次测定结果如下:

60.72 60.81 60.70 60.78 60.56 60.84

(1) 用格鲁布斯法检验有无应舍去的测定值 ( $P=0.95$ );

(2) 已知此标准试样中铁的真实含量为 60.75%, 问上述测定方法是否准确可靠

(P=0.95) ?

解: (1)  $\bar{x} = \frac{60.72\% + 60.81\% + 60.70\% + 60.78\% + 60.56\% + 60.84\%}{6} = 60.74\%$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.02\%^2 + 0.07\%^2 + 0.04\%^2 + 0.04\%^2 + 0.18\%^2 + 0.10\%^2}{6-1}} = 0.10\%$$

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} = \frac{60.74\% - 60.56\%}{0.10\%} = 1.8$$

$$G_2 = \frac{x_6 - \bar{x}}{s} = \frac{60.84\% - 60.74\%}{0.10\%} = 1.0$$

查表 3-4 得,  $G_{0.95,6}=1.82$ ,  $G_1 < G_{0.95,6}$ ,  $G_2 < G_{0.95,6}$ , 故无舍去的测定值。

(2)  $t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} = \frac{|60.74\% - 60.75\%|}{0.10\%} = 0.10$

查表 3-2 得,  $t_{0.95,5}=2.57$ , 因  $t < t_{0.95,5}$ , 说明上述方法准确可靠。

## 第四章 滴定分析法概论

2. 解释以下名词术语：滴定分析法，滴定，标准溶液（滴定剂），标定，化学计量点，滴定终点，滴定误差，指示剂，基准物质。

答：滴定分析法：将一种已知准确浓度的试剂溶液（即标准溶液）由滴定管滴加到被测物质的溶液中，直到两者按照一定的化学方程式所表示的计量关系完全反应为止，然后根据滴定反应的化学计量关系，标定溶液的浓度和体积用量，计算出被测组分的含量，这种定量分析的方法称为滴定分析法。

滴定：在用滴定分析法进行定量分析时，先将被测定物质的溶液置于一定的容器中（通常为锥形瓶），在适宜的条件，再用一种标准溶液通过滴定管逐滴地加到容器里，直到两者完全反应为止。这样的操作过程称为滴定。

标准溶液（滴定剂）：已知准确浓度的试剂溶液。

标定：将不具备基准物质条件的这类物质配制成近似于所需浓度的溶液，然后利用该物质与某基准物质或另一种标准之间的反应来确定其准确浓度，这一操作过程称为标定。

化学计量点：当滴入的标准溶液与被测定的物质按照一定的化学计量关系完全反为止，称反应达到了化学计量点。

滴定终点：滴定进行至指示剂的颜色发生突变时而终，此时称为滴定终点。

滴定误差：滴定终点与化学计量点往往并不相同，由此引起测定结果的误差称为终点误差，又称滴定误差。

指示剂：为了便于观察滴定终点而加入的化学试剂。

基准物质：能用于直接配制标准溶液的化学试剂称为基准物质。

3. 滴定度的表示方法  $T_{B/A}$  和  $T_{B/A\%}$  各自的意义如何？

答： $T_{B/A}$  表示每毫升标准溶液相当于被测物质的质量（g 或 mg）。

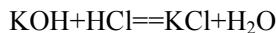
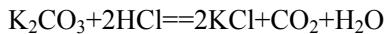
$T_{B/A\%}$  表示每毫升标准溶液相当于被测物质的质量分数。

4. 基准试剂（1） $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  因保存不当而部分分化；（2） $Na_2CO_3$  因吸潮带有少量湿存水。用（1）标定  $NaOH$  [或用（2）标定  $HCl$ ] 溶液的浓度时，结果是偏高还是偏低？用此  $NaOH$  ( $HCl$ ) 溶液测定某有机酸（有机碱）的摩尔质量时结果偏高还是偏低？

答：用（1）标定  $NaOH$  溶液的浓度时，结果偏低，用（2）标定  $HCl$  溶液的浓度时，结果偏高；用此  $NaOH$  溶液测定有机酸时结果偏低，用此  $HCl$  溶液测定有机碱时结果偏高。

5. 有一在空气中暴露过的氢氧化钾，经测定知其含水 7.62%， $K_2CO_3$  2.38% 及  $KOH$  90.00%。将此试样 1.000g 加  $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HCl$  溶液 46.00mL，过量的酸再用  $1.070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KOH$  反滴定至完全反应。将此溶液蒸发至干，问所得残渣是什么？有多少克？

解：所得残渣为  $KCl$ ，有 3.427g



$$\begin{aligned}
 m_{KCl} &= \left( \frac{2K_2CO_3\%}{M_{K_2CO_3}} + \frac{KOH\%}{M_{KOH}} \right) M_{KCl} + \left( C_{HCl}V_{HCl} - \frac{2K_2CO_3\%}{M_{K_2CO_3}} - \frac{KOH\%}{M_{KOH}} \right) M_{KCl} \\
 &= \left( \frac{2 \times 2.38\%}{138.21} + \frac{90.00\%}{56.11} \right) \times 74.55 + \left( 1.000 \times \frac{46.00}{1000} - \frac{2 \times 2.38\%}{138.21} - \frac{90.00\%}{56.11} \right) \times 74.55 \\
 &= 3.427g
 \end{aligned}$$

6. 分析纯的 NaCl 试剂, 如不做任何处理, 用来标定 AgNO<sub>3</sub> 溶液的浓度, 结果会偏高。为什么?

解: 因为  $c = \frac{m}{MV}$ , 所以 m 增大 (试剂中含有少量的水份), 引起了结果偏高。

6. 下列各分析纯物质, 用什么方法将它们配制为标准溶液? 如需标定, 应该选用哪些相应的基准物质?

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, 邻苯二甲酸氢钾, 无水碳酸钠。

解: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH 用间接配制法配成标准溶液。邻苯二甲酸氢钾, 无水碳酸钠用直接配制法配成标准溶液。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 选用无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH 选用邻苯二甲酸氢钾。

7. 下列情况将对分析结果产生何种影响: A. 正误差, B. 负误差, C. 无影响, D. 结果混乱。

- (1) 标定 HCl 溶液浓度时, 使用的基准物 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中含有少量 Na HCO<sub>3</sub>;
- (2) 用递减法称量试样时, 第一次读数时使用了磨损的砝码;
- (3) 加热使基准物溶解后, 溶液未经冷却即转移至容量瓶中并稀释至刻度, 摆匀, 马上进行标定;
- (4) 配制标准溶液时未将容量瓶内溶液摇匀;
- (5) 用移液管移取试样溶液时事先未用待移取溶液润洗移液管;
- (6) 称量时, 承接试样的锥形瓶潮湿。

解: (1) A (2) A (3) B (4) D (5) B (6) C

8. 配制浓度为 2.0 mol·L<sup>-1</sup> 下列物质溶液各 5.0 × 10<sup>-2</sup> mL, 应各取其浓溶液多少毫升?

(1) 氨水 (密度 0.89 g·cm<sup>-3</sup>, 含 NH<sub>3</sub> 29%)

(2) 冰乙酸 (密度 1.05 g·cm<sup>-3</sup>, 含 HAc 100%)

(3) 浓硫酸 (密度 1.84 g·cm<sup>-3</sup>, 含 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%)

解: (1) 设取其浓溶液 V<sub>1</sub>mL,  $m_{NH_3} = \rho_1 V_1 NH_3\%$ ,

$$CV = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}, \therefore V_1 = \frac{cVM_{NH_3}}{\rho_1 29\%} = \frac{2.0 \times 0.5 \times 17.03}{0.89 \times 29\%} = 66mL$$

$$(2) \text{ 设取其浓溶液 } V_2 \text{ mL}, \therefore V_2 = \frac{cVM_{HAc}}{\rho_2 100\%} = \frac{2.0 \times 0.5 \times 60}{1.05 \times 100\%} = 57mL$$

$$(3) \text{ 设取其浓溶液 } V_3 \text{ mL}, \therefore V_3 = \frac{cVM_{H_2SO_4}}{\rho_3 \times 96\%} = \frac{2.0 \times 0.5 \times 98.03}{1.84 \times 96\%} = 56mL$$

9. 欲配制 c<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> ≈ 0.020 mol·L<sup>-1</sup> 的溶液 5.0 × 10<sup>-2</sup> mL, 需称取 KMnO<sub>4</sub> 多少克? 如何配制? 应在 500.0 mL 0.08000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中加入多少毫升 0.5000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液, 才能使最后得到的溶液浓度为 0.2000 mol·L<sup>-1</sup>?

解: 设需称取  $KMnO_4$   $x$  克

$$\frac{x}{M_{KMnO_4}} = cV$$

$$\therefore x = cVM_{KMnO_4} = 0.020 \times 5.0 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \times 158.03 = 1.6g$$

用标定法进行配制。

10. 应在 500.0ml 0.08000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中加入多少毫升 0.5000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液, 才能使最后得到的溶液浓度为 0.2000 mol·L<sup>-1</sup>?

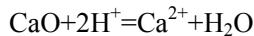
解: 设加入  $V_2$  mL NaOH 溶液,

$$c = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{即} \quad \frac{500.0 \times 0.08000 + 0.5000 V_2}{500.0 + V_2} = 0.2000$$

解得:  $V_2 = 200.0$  mL

11. 要加多少毫升水到 1.000 L 0.2000 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液里, 才能使稀释后的 HCl 溶液对 CaO 的滴定度  $T_{HCl/CaO} = 0.005000$  g·mL<sup>-1</sup>?

解: 已知  $M_{CaO} = 56.08$  g/mol, HCl 与 CaO 的反应:



$$\text{即: } \frac{b}{a} = 2$$

稀释后 HCl 标准溶液的浓度为:

$$C_{HCl} = \frac{10^3 \times T_{HCl/CaO}}{M_{CaO}} \times 2 = \frac{1.000 \times 10^3 \times 0.005000 \times 2}{56.08} = 0.1783 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

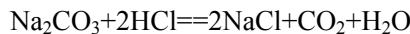
设稀释时加入纯水为  $V$ , 依题意:

$$1.000 \times 0.2000 = 0.1783 \times (1.000 + 10^{-3} \times V)$$

$$\therefore V = 121.7 \text{ mL}$$

12. 欲使滴定时消耗 0.10 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液 20~25 mL, 问应称取基准试剂  $Na_2CO_3$  多少克? 此时称量误差能否小于 0.1%?

解: 设应称取  $x$  g



当  $V_1 = V = 20$  mL, 时

$$x = 0.5 \times 0.10 \times 20 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.11 \text{ g}$$

当  $V_2 = V = 25$  mL, 时

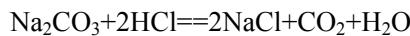
$$x = 0.5 \times 0.10 \times 25 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.13 \text{ g}$$

此时称量误差不能小于 0.1%

13. 确称取 0.5877 g 基准试剂  $Na_2CO_3$  在 100 mL 容量瓶中配制成溶液, 其浓度为多少?

称取该标准溶液 20.00 mL 标定某 HCl 溶液, 滴定中用去 HCl 溶液 21.96 mL, 计算该 HCl 溶液的浓度。

$$\text{解: } C_{Na_2CO_3} = \frac{m/M}{V} = \frac{0.5877/105.99}{0.1} = 0.05544 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



设 HCl 的浓度为  $C_{HCl}$ , 则可得关系式为:

$$C_{HCl} \times V_{HCl} = 2C_{Na_2CO_3} \times V_{Na_2CO_3}$$

$$C_{HCl} \times 21.96 = 0.05544 \times 20.00 \times 2$$

$$C_{HCl} = 0.1010 \text{ mol/L}$$

14. 用标记为  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液标定 NaOH 溶液, 求得其浓度为  $0.1018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 已知 HCl 溶液的真实浓度为  $0.0999 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 如标定过程中其他误差均可忽略, 求 NaOH 溶液的真实浓度。

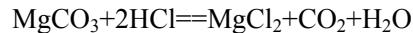
解: 设 NaOH 的真实浓度为  $C$

$$\text{则 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0.1018}{0.1000} = 1.018$$

$$\text{当 } C_1 = 0.0999 \text{ mol/L} \text{ 时, 则 } C = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{0.0999 \times 1.018}{1} = 0.1017 \text{ mol/L}$$

15. 称取分析纯试剂  $MgCO_3$  1.850g 溶解于过量的 HCl 溶液 48.48 mL 中, 待两者反应完全后, 过量的 HCl 需 3.83mLNaOH 溶液返滴定。已知 30.33mLNaOH 溶液可以中和 36.40mLHCl 溶液。计算该 HCl 和 NaOH 溶液的浓度。

解: 设 HCl 和 NaOH 溶液的浓度分别为  $C_1$  和  $C_2$



30.33mLNaOH 溶液可以中和 36.40mL HCl 溶液。即

$$36.40 / 30.33 = 1.2$$

即 1mLNaOH 相当 1.20mL HCl

因此, 实际与  $MgCO_3$  反应的 HCl 为:

$$48.48 - 3.83 \times 1.20 = 43.88 \text{ mL}$$

$$\text{由 } m_A = C_T M_A \frac{V_T \cdot a}{1000t} \text{ 得}$$

$$C_1 = C_{HCl} = \frac{m_{MgCO_3} \times 1000 \times 2}{M_{MgCO_3} \times V_{HCl}} = \frac{1.850 \times 1000 \times 2}{84.32 \times 43.88} = 1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{在由 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_1}{C_2} \text{ 得}$$

$$C_{NaOH} = \frac{36.40 \times 0.001}{30.33 \times 0.001} \times 1.000 = 1.200 \text{ mol/L}$$

HCl 和 NaOH 溶液的浓度分别为  $1.000 \text{ mol/L}$  和  $1.200 \text{ mol/L}$

16. 称取分析纯试剂  $K_2Cr_2O_7$  14.709g, 配成 500.0mL 溶液, 试计算:

(1)  $K_2Cr_2O_7$  溶液的物质的量浓度;

(2)  $K_2Cr_2O_7$  溶液对 Fe 和  $Fe_2O_3$  的滴定度;

$$\text{解: 根据公式: } c_B = \frac{m_B}{M_B \times V}$$

(1) 已知  $m_{K_2Cr_2O_7} = 14.709 g$ ,  $V = 500 mL$  和  $M_{K_2Cr_2O_7} = 294.2 g/mol$

代入上式得:

$$c_{K_2Cr_2O_7} = \frac{14.709 g}{294.2 g/mol \times \frac{500 ml}{1000 ml/L}} = 0.1000 mol \cdot L^{-1}$$



$$\begin{aligned} n_{Cr_2O_7^{2-}} &= \frac{1}{6} \times n_{Fe^{2+}} & n_{Cr_2O_7^{2-}} &= \frac{1}{3} \times n_{Fe_2O_3} \\ \therefore T_{K_2Cr_2O_7/Fe} &= c_{K_2Cr_2O_7} \times \frac{1}{1000 mL \cdot L^{-1}} \times 6 \times M_{Fe} \\ &= 0.1000 mol \cdot L^{-1} \times \frac{1}{1000 mL \cdot L^{-1}} \times 6 \times 55.845 g \cdot mol^{-1} \\ &= 0.03351 g \cdot mL^{-1} \\ T_{K_2Cr_2O_7/Fe_2O_3} &= c_{K_2Cr_2O_7} \times \frac{1}{1000 mL \cdot L^{-1}} \times 3 \times M_{Fe_2O_3} \\ &= 0.1000 mol \cdot L^{-1} \times \frac{1}{1000 mL \cdot L^{-1}} \times 3 \times 159.7 g \cdot mol^{-1} \\ &= 0.04791 g \cdot mL^{-1} \end{aligned}$$

17. 已知 1.00mL 某 HCl 标准溶液中含氯化氢 0.004374g/mL, 试计算:

(1) 该 HCl 溶液对 NaOH 的滴定度  $T_{HCl/NaOH}$ ;

(2) 该 HCl 溶液对 CaO 的滴定度  $T_{HCl/CaO}$ 。

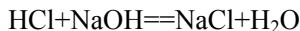
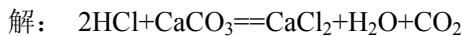
$$\text{解: (1)} \quad T_{HCl/NaOH} = c_{HCl} \times M_{NaOH} = \frac{1.00 \times 0.004374}{36.46} \times 40.00 \\ = 0.004799 g \cdot mL^{-1}$$

$$\text{(2)} \quad T_{HCl/CaO} = c_{HCl} \times M_{CaO} \times \frac{1}{2} = \frac{1.00 \times 0.00437}{36.46} \times 56.08 \times \frac{1}{2} \\ = 0.003364 g \cdot mL^{-1}$$

18. 为了分析食醋中  $HA_c$  的含量, 移取试样 10.00ml 用  $0.3024 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定, 用去 20.17 ml。已知食醋的密度为  $1.055 \text{ g} \cdot cm^{-3}$ , 计算试样中  $HA_c$  的质量分数。

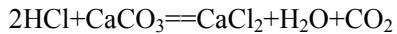
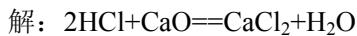
$$\begin{aligned} \text{解: } HA_c\% &= \frac{c_{NaOH} V_{NaOH} \times M_{HA_c} \times 10^{-3}}{c_{HA_c} V_{HA_c}} \\ &= \frac{0.3024 \times 20.17 \times 10^{-3} \times 60.05}{1.055 \times 10} \times 100\% \\ &= 3.47\% \end{aligned}$$

19. 在 1.000g  $CaCO_3$  试样中加入  $0.5100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  HCl 溶液 50.00 ml, 待完全反应后再用  $0.4900 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  NaOH 标准溶液返滴定过量的 HCl 溶液, 用去了 NaOH 溶液 25.00 mL。求  $CaCO_3$  的纯度。



$$\begin{aligned}\text{CaCO}_3\% &= \frac{(c_{HCl}V_{HCl} - c_{NaOH}V_{NaOH}) \times M_{CaCO_3} \times \frac{1}{2}}{m_{CaCO_3} \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{(0.5100 \times 50.00 - 0.4900 \times 25.00) \times 100.09 \times \frac{1}{2}}{1.000 \times 1000} \times 100\% \\ &= 66.31\%\end{aligned}$$

20. 用  $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定含有 20% CaO、75%  $\text{CaCO}_3$  和 5% 酸不容物质的混合物, 欲使 HCl 溶液的用量控制在 25 mL 左右, 应称取混合物试样多少克?



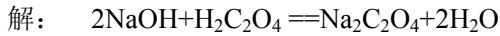
$$n_{\text{总HCl}} = 0.2000 \times 2.5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

设称取混合物试样  $x$  克

$$\text{则 } \frac{x \times 20\%}{56.08} \times 2 + \frac{x \times 75\%}{100.09} \times 2 = 5 \times 10^{-3}$$

解得  $x=0.23\text{g}$

21. 用  $0.1018\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液 测定草酸试样的纯度, 为了避免计算, 欲直接用 所消耗 NaOH 溶液的体积 (单位 mL) 来表示试样中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的质量分数 (%), 问应 称取试样多少克?



设  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的百分含量为  $x\%$ , 得

$$S = \frac{C_{NaOH} \times x\% \times 0.001 \times M_{H_2C_2O_4} \times 0.5}{x\%} = \frac{0.1018 \times x\% \times 0.001 \times 90.04 \times 0.5}{x\%} = 0.4583g$$

## 第五章 酸碱滴定法

1. 写出下列各酸的共轭碱:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{R-NH}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ .

答:  $\text{H}_2\text{O}$  的共轭碱为  $\text{OH}^-$ ; ;

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的共轭碱为  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ;

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的共轭碱为  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;

$\text{HCO}_3^-$  的共轭碱为  $\text{CO}_3^{2-}$ ; ;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  的共轭碱为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ;

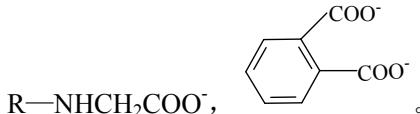
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  的共轭碱为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ;

$\text{HS}^-$  的共轭碱为  $\text{S}^{2-}$ ;

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的共轭碱为  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ;

$\text{R-NH}_2^+\text{CH}_2\text{COOH}$  的共轭碱为  $\text{R-NHCH}_2\text{COOH}$ 。

2. 写出下列各碱的共轭酸:  $\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2$ ,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,



答:  $\text{H}_2\text{O}$  的共轭酸为  $\text{H}^+$ ;

$\text{NO}_3^-$  的共轭酸为  $\text{HNO}_3$ ;

$\text{HSO}_4^-$  的共轭酸为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

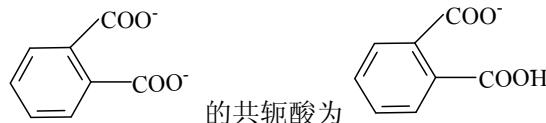
$\text{S}^{2-}$  的共轭酸为  $\text{HS}^-$ ;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  的共轭酸为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2$  的共轭酸为  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})^+$ ;

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  的共轭酸为  $(\text{CH}_2)_4\text{N}_4\text{H}^+$ ;

R— $\text{NHCH}_2\text{COO}^-$  的共轭酸为 R— $\text{NHCHCOOH}$ ,



3. 根据物料平衡和电荷平衡写出 (1)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , (2)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液的 PBE, 浓度为 c ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

答: (1) MBE:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 2c$ ;  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = c$

CBE:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

PBE:  $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$

(2) MBE:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c$ ;  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = c$

CBE:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

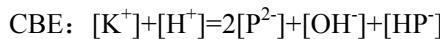
PBE:  $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

4. 写出下列酸碱组分的 MBE、CEB 和 PBE (设定质子参考水准直接写出), 浓度为 c ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

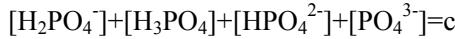
(1) KHP (2)  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  (3)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (4)  $\text{NH}_4\text{CN}$

答: (1) MBE:  $[\text{K}^+] = c$

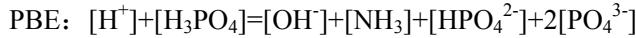
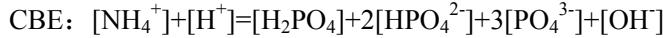
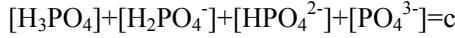
$$[\text{H}_2\text{P}] + [\text{HP}^-] + [\text{P}^{2-}] = c$$



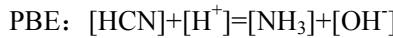
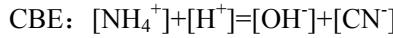
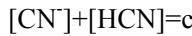
(2) MBE:  $[Na^+] = [NH_4^+] = c$



(3) MBE:  $[NH_4^+] = c$



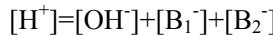
(4) MBE:  $[NH_4^+] = c$



5. (1) 讨论两种一元弱酸混合溶液的酸碱平衡问题,推导其  $H^+$  浓度计算公式。

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_4Cl$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_3BO_3$  混合液的 pH 值。

答: (1) 设  $HB_1$  和  $HB_2$  分别为两种一元弱酸, 浓度分别为  $C_{HB_1}$  和  $C_{HB_2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两种酸的混合液的 PBE 为



混合液是酸性, 忽略水的电离, 即  $[OH^-]$  项可忽略, 并代入有关平衡常数式得如下近似式

$$[H^+] = \frac{[HB_1]K_{HB_1}}{[H^+]} + \frac{[HB_2]K_{HB_2}}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{[HB_1]K_{HB_1} + [HB_2]K_{HB_2}} \quad (1)$$

当两种都较弱, 可忽略其离解的影响,  $[HB_1] \approx C_{HB_1}$ ,  $[HB_2] \approx C_{HB_2}$ 。

式 (1) 简化为

$$[H^+] = \sqrt{C_{HB_1}K_{HB_1} + C_{HB_2}K_{HB_2}} \quad (2)$$

若两种酸都不太弱, 先由式 (2) 近似求得  $[H^+]$ , 对式 (1) 进行逐步逼近求解。

(2)  $K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$      $K_{NH_4^+} = K_W / K_{NH_3} = 1.0 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.6 \times 10^{-10}$

$$K_{H_3BO_3} = 5.8 \times 10^{-10}$$

根据公式  $[H^+] = \sqrt{C_{HB_1}K_{HB_1} + C_{HB_2}K_{HB_2}}$  得:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{C_{HB_1}K_{HB_1} + C_{HB_2}K_{HB_2}} = \sqrt{0.1 \times 5.6 \times 10^{-10} + 0.1 \times 5.8 \times 10^{-10}} \\ &= 1.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

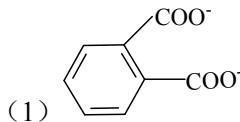
$$\text{pH} = \lg 1.07 \times 10^{-5} = 4.97$$

6. 根据图 5—3 说明  $NaH_2PO_4$ — $Na_2HPO_4$  缓冲溶液适用的 pH 范围。

答: 范围为  $7.2 \pm 1$ 。

7. 若要配制 (1)  $\text{pH}=3.0$ , (2)  $\text{pH}=4.0$  的缓冲溶液, 现有下列物质, 问应该选那种缓

冲体系? 有关常数见附录一之表 1。



(2) HCOOH

(3) CH<sub>2</sub>ClCOOH

(4) NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH

(氨基乙酸盐)

答: (1) pK<sub>a1</sub>=2.95 pK<sub>a2</sub>=5.41 故 pH=(pK<sub>a1</sub>+pK<sub>a2</sub>)/2=(2.95+5.41)/2=4.18

(2) pK<sub>a</sub>=3.74

(3) pK<sub>a</sub>=2.86

(4) pK<sub>a1</sub>=2.35 pK<sub>a2</sub>=9.60 故 pH=(pK<sub>a1</sub>+pK<sub>a2</sub>)/2=(2.35+9.60)/2=5.98

所以配制 pH=3.0 的溶液须选 (2), (3); 配制 pH=4.0 须选 (1), (2)。

8. 下列酸碱溶液浓度均为 0.10 mol·L<sup>-1</sup>, 能否采用等浓度的滴定剂直接准确进行滴定?

(1) HF (2) KHP (3) NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COONa (4) NaHS (5) NaHCO<sub>3</sub>

(6) (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (7) (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · HCl (8) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

答: (1) K<sub>a</sub>=7.2×10<sup>-4</sup>, C<sub>sp</sub>K<sub>a</sub>=0.1×7.2×10<sup>-4</sup>=7.2×10<sup>-5</sup>>10<sup>-8</sup>

(2) K<sub>a2</sub>=3.9×10<sup>-6</sup>, C<sub>sp</sub>K<sub>a2</sub>=0.1×3.9×10<sup>-6</sup>=3.9×10<sup>-7</sup>>10<sup>-8</sup>

(3) K<sub>a2</sub>=2.5×10<sup>-10</sup>, C<sub>sp</sub>K<sub>a2</sub>=0.1×2.5×10<sup>-10</sup>=2.5×10<sup>-11</sup><10<sup>-8</sup>

(4) K<sub>a1</sub>=5.7×10<sup>-8</sup>, K<sub>b2</sub>=K<sub>w</sub>/K<sub>a1</sub>=1.0×10<sup>-14</sup>/5.7×10<sup>-8</sup>=1.8×10<sup>-7</sup>,  
C<sub>sp</sub>K<sub>b2</sub>=0.1×1.8×10<sup>-7</sup>=1.8×10<sup>-8</sup>>10<sup>-8</sup>

(5) K<sub>a2</sub>=5.6×10<sup>-11</sup>, K<sub>b1</sub>=K<sub>w</sub>/K<sub>a2</sub>=1.0×10<sup>-14</sup>/5.6×10<sup>-11</sup>=1.8×10<sup>-4</sup>,  
C<sub>sp</sub>K<sub>b1</sub>=0.1×1.8×10<sup>-4</sup>=1.8×10<sup>-5</sup>>10<sup>-8</sup>

(6) K<sub>b</sub>=1.4×10<sup>-9</sup>, C<sub>sp</sub>K<sub>b</sub>=0.1×1.4×10<sup>-9</sup>=1.4×10<sup>-10</sup><10<sup>-8</sup>

(7) K<sub>b</sub>=1.4×10<sup>-9</sup>, K<sub>a</sub>=K<sub>w</sub>/K<sub>b</sub>=1.0×10<sup>-14</sup>/1.4×10<sup>-9</sup>=1.7×10<sup>-6</sup>,  
C<sub>sp</sub>K<sub>a</sub>=0.1×1.7×10<sup>-6</sup>=1.7×10<sup>-7</sup>>10<sup>-8</sup>

(8) K<sub>b</sub>=4.2×10<sup>-4</sup>, C<sub>sp</sub>K<sub>b</sub>=0.1×4.2×10<sup>-4</sup>=4.2×10<sup>-5</sup>>10<sup>-8</sup>

根据 C<sub>sp</sub>K<sub>a</sub>≥10<sup>-8</sup> 可直接滴定, 查表计算只 (3)、(6) 不能直接准确滴定, 其余可直接滴定。

9. 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱), c<sub>sp</sub>K<sub>a</sub> (K<sub>b</sub>) ≥10<sup>-8</sup> 就可以直接准确滴定。如果用 K<sub>t</sub> 表示滴定反应的形成常数, 那么该反应的 c<sub>sp</sub>K<sub>t</sub> 应为多少?

解: 因为 C<sub>sp</sub>K<sub>a</sub>≥10<sup>-8</sup>, K<sub>a</sub>=K<sub>t</sub>•K<sub>w</sub>,

故: C<sub>sp</sub>K<sub>t</sub>≥10<sup>6</sup>

10. 为什么一般都用强酸(碱)溶液作酸(碱)标准溶液? 为什么酸(碱)标准溶液的浓度不宜太浓或太稀?

答: 用强酸或强碱作滴定剂时, 其滴定反应为:



$$K_t = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 1.0 \times 10^{14} \quad (25^\circ\text{C})$$

此类滴定反应的平衡常数 K<sub>t</sub> 相当大, 反应进行的十分完全。但酸(碱)标准溶液的浓度太浓时, 滴定终点时过量的体积一定, 因而误差增大; 若太稀, 终点时指示剂变色不明显, 故滴定的体积也会增大, 致使误差增大。故酸(碱)标准溶液的浓度均不宜太浓或太稀。

11. 下列多元酸(碱)、混合酸(碱)溶液中每种酸(碱)的分析浓度均为 0.10 mol·L<sup>-1</sup> (标明的除外), 能否用等浓度的滴定剂准确进行分布滴定或分别滴定? 如能直接滴

定(包括滴总量),根据计算的  $pH_{sp}$  选择适宜的指示剂。

- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| (1) $H_3AsO_4$                               | (2) $H_2C_2O_4$               |
| (3) $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺 | (4) $\text{NaOH}+(CH_2)_6N_4$ |
| (5) 邻苯二甲酸                                    | (6) 联氨                        |
| (7) $H_2SO_4+H_3PO_4$                        | (8) 乙胺+吡啶                     |

答: 根据  $C_{sp}K_a(K_b) \geq 10^{-8}$ ,  $pC_{sp}+pK_a(K_b) \geq 8$  及  $K_{a1}/K_{a2} > 10^5$ ,  $pK_{a1}-pK_{a2} > 5$  可直接计算得知是否可进行滴定。

(1)  $H_3AsO_4 \quad K_{a1}=6.3 \times 10^{-3}, pK_{a1}=2.20; K_{a2}=1.0 \times 10^{-7}, pK_{a2}=7.00; K_{a3}=3.2 \times 10^{-12}, pK_{a3}=11.50.$

故可直接滴定一级和二级,三级不能滴定。

$$pH_{sp}=\frac{1}{2}(pK_{a1}+pK_{a2})=4.60 \quad \text{溴甲酚绿};$$

$$pH_{sp}=\frac{1}{2}(pK_{a2}+pK_{a3})=9.25 \quad \text{酚酞}.$$

(2)  $H_2C_2O_4 \quad pK_{a1}=1.22; pK_{a2}=4.19$

$$pH_{sp}=14-pcK_{b1}/2=14+(lg0.1/3-14+4.19)=8.36 \quad K_{a1}/K_{a2} < 10^{-5}$$

故可直接滴定一、二级氢,酚酞,由无色变为红色;

(3)  $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙二胺  $pK_{b1}=4.07; pK_{b2}=7.15$   
 $cK_{b2}=0.4 \times 7.1 \times 10^{-8} > 10^{-8}$

$$pH_{sp}=pcK_{a1}/2=(lg0.4/3+14-7.15)/2=2.99$$

故可同时滴定一、二级,甲基黄,由黄色变为红色;

(4)  $\text{NaOH}+(CH_2)_6N_4 \quad pK_b=8.85$

$$pH_{sp}=14-pcK_b/2=14+(lg0.1/2-8.85)/2=8.92$$

故可直接滴定  $\text{NaOH}$ ,酚酞,有无色变为红色;

(5) 邻苯二甲酸  $pK_{a1}=2.95; pK_{a2}=5.41$

$$pH_{sp}=pK_w-pcK_{b1}/2=14+[lg0.05-(14-5.41)]/2=8.90$$

故可直接滴定一、二级氢,酚酞,由无色变为红色;

(6) 联氨  $pK_{b1}=5.52; pK_{b2}=14.12$

$$pH_{sp}=pcK_{a2}/2=(-lg0.1/2+14-5.52)/2=6.22$$

故可直接滴定一级,甲基红,由黄色变为红色;

(7)  $H_2SO_4+H_3PO_4 \quad pH_{sp}=[(pcK_{a1}K_{a2}/(c+K_{a1})]/2=4.70$

甲基红,由黄色变为红色

$$pH_{sp}=[(p(K_{a2}(cK_{a3}+K_{aw})/c]/2=9.66$$

故可直接滴定到磷酸二氢盐、磷酸一氢盐,酚酞,由无色变为红色;

(8) 乙胺+吡啶  $pK_{b1}=3.25 \quad pK_{b2}=8.77$

$$pH_{sp}=pcK_a/2=(-lg0.1/2+14-3.25)/2=6.03$$

故可直接滴定乙胺,甲基红,由红色变为黄色。

12.  $\text{HCl}$  与  $\text{HAc}$  的混合溶液(浓度均为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),能否以甲基橙为指示剂?用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液直接滴定其中的  $\text{HCl}$ ,此时有多少  $\text{HAc}$  参与了反应?

解:  $C_1=0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, K_{a2}=1.8 \times 10^{-5}$ , 所以

(1) 不能以甲基橙为指示剂准确滴定  $\text{HCl}$

(2) 因为 甲基橙的变色范围为  $3.1 \sim 4.4$

所以 当  $pH=4.0$  时为变色转折点

$$pH = pK_a + \lg \frac{A^-}{HA}$$

$$4.0 = 4.74 + \lg \frac{x\%}{0.1 - x\%}$$

$$x\% = 15\%$$

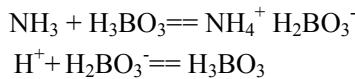
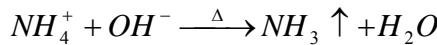
13. 今有  $H_2SO_4$  和  $(NH_4)_2SO_4$  的混合溶液, 浓度均为  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 欲用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} NaOH$  溶液滴定, 试问:

(1) 能否准确滴定其中的  $H_2SO_4$ ? 为什么? 采用什么指示剂?

(2) 如何用酸碱滴定法测定混合溶液中  $(NH_4)_2SO_4$  的含量? 指示剂又是什么?

解: (1) 能。因为  $H_2SO_4$  的第二步电离常数  $pK_{a2}=2.00$ , 而  $NH_4^+$  的电离常数  $pK_a=9.26$ , 所以能完全准确滴定其中的  $H_2SO_4$ , 可以采用甲基橙或酚酞作指示剂。

(2) 可以用蒸馏法, 即向混合溶液中加入过量的浓碱溶液, 加热使  $NH_3$  逸出, 并用过量的  $H_3BO_3$  溶液吸收, 然后用  $HCl$  标准溶液滴定  $H_3BO_3$  吸收液:



终点的产物是  $H_3BO_3$  和  $NH_4^+$  (混合弱酸),  $pH \approx 5$ , 可用甲基橙作指示剂, 按下式计算含量:

$$w_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{(cV)_{HCl}}{2(cV)_{(NH_4)_2SO_4}}$$

14. 判断下列情况对测定结果的影响:

(1) 用混有少量的邻苯二甲酸的邻苯二甲酸氢钾标定  $NaOH$  溶液的浓度;

(2) 用吸收了  $CO_2$  的  $NaOH$  标准溶液滴定  $H_3PO_4$  至第一计量点; 继续滴定至第二计量点时, 对测定结果各如何影响?

答: (1) 使测定值偏小。

(2) 使第一计量点测定值不影响, 第二计量点偏大。

15. 一试液可能是  $NaOH$ 、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2CO_3$  或它们的固体混合物的溶液。用  $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} HCl$  标准溶液, 以酚酞为指示剂可滴定至终点。问在下列情况下, 继以甲基橙作指示剂滴定至终点, 还需加入多少毫升  $HCl$  溶液? 第三种情况试液的组成如何?

(1) 试液中所含  $NaOH$  与  $Na_2CO_3$  物质的量比为  $3:1$ ;

(2) 原固体试样中所含  $NaHCO_3$  和  $NaOH$  的物质量比为  $2:1$ ;

(3) 加入甲基橙后滴半滴  $HCl$  溶液, 试液即成重点颜色。

答: (1) 还需加入  $HCl$  为:  $20.00 \div 4 = 5.00 \text{ mL}$

(2) 还需加入  $HCl$  为:  $20.00 \times 2 = 40.00 \text{ mL}$

(3) 由  $NaOH$  组成。

16. 用酸碱滴定法测定下述物质的含量, 当它们均按指定的方程式进行反应时, 被测物质与  $H^+$  的物质的量之比各是多少?

(1)  $Na_2CO_3$ 、 $Al_2(CO_3)_3$ 、 $CaCO_3$  ( $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$ )。

(2)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $B_2O_3$ 、 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 、 $B$  ( $B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O = 4H_3BO_3$ )。

答: (1) 物质的量之比分别为:  $1:2$ 、 $1:6$ 、 $1:2$ 。

(2) 物质的量之比分别为:  $1:2$ 、 $1:2$ 、 $1:1$ 、 $1:1$ 。

17. 酸碱滴定法选择指示剂时可以不考虑的因素:

- A.滴定突跃的范围;
- B.指示剂的变色范围;
- C.指示剂的颜色变化;
- D.指示剂相对分子质量的大小
- E. 滴定方向

答: 选 D

18. 计算下列各溶液的 pH:

- |  |   |
|--|---|
| (1) $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$                   | (2) $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$    |
| (3) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$                       | (4) $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$             |
| (5) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCN}$                   | (6) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCN}$ |
| (7) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$                   | (8) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{CN}$      |
| (9) $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KHP}$                                | (10) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$      |
| (11) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (氨基乙酸盐) |   |

解: (1)  $\text{pH}=7-\lg 2=6.62$

$$(2) [\text{H}^+] = \frac{(0.02 - 1.0 \times 10^{-2}) + \sqrt{(0.02 - 1.0 \times 10^{-2})^2 + 8 \times 0.02 \times 1.0 \times 10^{-2}}}{2}$$

$$= 5.123 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = \lg[\text{H}^+] = 1.59$$

$$(3) [\text{H}^+] = \sqrt{CK_a + K_w} = \sqrt{0.10 \times 5.6 \times 10^{-10} + 1.0 \times 10^{-14}} = 7.48 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5.13$$

$$(4) [\text{H}^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.025 \times 1.84 \times 10^{-4}} = 2.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2.69$$

$$(5) [\text{H}^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{1.0 \times 10^{-4} \times 7.2 \times 10^{-10}} = 2.68 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 6.54$$

$$(6) [\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{1.0 \times 10^{-4} \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.2 \times 10^{-10}}} = 3.74 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.51 \quad \text{pH} = 9.49$$

$$(7) [\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{0.1 \times 1.4 \times 10^{-9}} = 1.18 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.93 \quad \text{pH} = 9.07$$

$$(8) [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{a(\text{HCN})}(CKa_{(\text{NH}_4^+)} + K_w)}{C + Ka_{(\text{HCN})}}} = 6.35 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.20$$

(9)

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1}K_{b2}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{K_{a1}K_{a2}}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\sqrt{1.1 \times 10^{-3} \times 3.9 \times 10^{-6}}}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.55 \times 10^{-5}} = 1.5 \times 10^{-10}$$

$$pOH = 9.82 \quad pH = 4.18$$

$$(10) [OH^-] = \sqrt{CK_{b1}} = \sqrt{0.1 \times 1.0 \times 10^{-14} / 1.2 \times 10^{-15}} = 0.91$$

$$pOH = 0.04 \quad pH = 13.96$$

$$(11) [H^+] = \sqrt{CK_{a1}} = \sqrt{0.1 \times 4.5 \times 10^{-3}} = 2.12 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.67$$

19. 计算  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中 (1)  $\text{HPO}_4^{2-}$ , (2)  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度

$$\text{解: } \because \sqrt{CK_{a1}} = \sqrt{0.01 \times 7.6 \times 10^{-3}} > 40K_{a2} \quad K_{a2} \gg K_{a1}$$

$$\text{且 } CK_{a1} = 0.01 \times 7.6 \times 10^{-3}$$

$\therefore \text{H}_3\text{PO}_4$  的第二级、第三级解离 和水的解离均又被忽略。于是可以按一元酸来处理,

$$\text{又因为 } \frac{C}{Ka_1} = \frac{0.01}{7.6 \times 10^{-3}} < 400$$

故

$$[H^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a2}^2 + 4CK_a}}{2} = \frac{-7.6 \times 10^{-3} + \sqrt{(7.6 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 0.010 \times 7.6 \times 10^{-3}}}{2} \\ = 1.14 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2\text{PO}_4^-] \approx [H^+] = 1.14 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[H_2\text{PO}_4^-]K_{a2}}{[H^+]} \approx K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]K_{a3}}{[H^+]} \approx$$

$$\frac{K_{a2}K_{a3}}{[H^+]} = \frac{6.3 \times 10^{-8} \times 4.4 \times 10^{-13}}{1.14 \times 10^{-2}} = 2.43 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

20. (1) 250mg  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶解并稀释至 500 mL, 计算  $pH=4.00$  时该溶液中各种型体的浓度。

(2) 计算  $pH=1.00$  时,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$  溶液中各型体的浓度。

$$\text{解: (1)} [H^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[NaC_2O_4] = \frac{\frac{250}{1000 \times 134}}{0.5} = 3.73 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$$

根据多元酸(碱)各型体的分布分数可直接计算有:

$$CK_{a1}=5.9 \times 10^{-2}, CK_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$$

$Na_2C_2O_4$  在酸性水溶液中以三种形式分布即:  $C_2O_4^{2-}$ 、 $HC_2O_4^-$  和  $H_2C_2O_4$ 。

$$\text{其中: } [H_2C_2O_4] = C\delta_{H_2C_2O_4} = 3.73 \times 10^{-3} \times \frac{[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$= 3.37 \times 10^{-3} \times \frac{10^{-8}}{9.686 \times 10^{-6}} = 3.73 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$$

$$[HC_2O_4^-] = C\delta_{HC_2O_4^-} = 3.73 \times 10^{-3} \times \frac{[H^+]K_{a1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$= 2.27 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = C\delta_{C_2O_4^{2-}} = 3.73 \times 10^{-3} \times \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$= 1.41 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$$

$$(2) H_2S \text{ 的 } K_{a1}=5.7 \times 10^{-8}, K_{a2}=1.2 \times 10^{-15},$$

由多元酸(碱)各型体分布分数有:

$$[H_2S] = C\delta_{H_2S} = 0.1 \times \frac{0.1^2}{0.1^2 + 0.1 \times 5.7 \times 10^{-8}} = 0.1 mol \cdot L^{-1}$$

$$[HS] = C\delta_{HS^-} = 0.1 \times \frac{0.1 \times 5.7 \times 10^{-8}}{0.1^2 + 0.1 \times 5.7 \times 10^{-8}}$$

$$= 5.7 \times 10^{-8} mol \cdot L^{-1}$$

$$[S^{2-}] = C\delta_{S^{2-}} = 0.1 \times \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{0.1^2 + 0.1 \times 5.7 \times 10^{-8}}$$

$$= 6.84 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

21. 20.0g 六亚甲基四胺加 12 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液 4.0 mL, 最后配制成 100 mL 溶液, 其 pH 为多少?

解: 形成  $(CH_2)_6N_4$ —HCl 缓冲溶液, 计算知:

$$c_{(CH_2)_6N_4} = \frac{\frac{20}{n}}{\frac{140}{V}} = \frac{1.43 mol \cdot L^{-1}}{\frac{100}{1000}}$$

$$c_{HCl} = \frac{V_1 C_{((CH_2)_6N_4)}}{V} = \frac{12 \times 0.004}{0.1} = 0.48 mol \cdot L^{-1}$$

故体系为  $(CH_2)_6N_4-(CH_2)_6N_4H^+$  缓冲体系,  $c_{(CH_2)_6N_4} = 0.95 mol \cdot L^{-1}$ ,

$c_{HCl} = 0.48 mol \cdot L^{-1}$ , 则

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{((CH_2)_6N_4)}}{C_{((CH_2)_6NH_4H^+)}} = 5.12 + \lg \frac{0.95}{0.48} = 5.45$$

22. 若配制  $pH=10.00$ ,  $c_{NH_3} = c_{NH_4^+} = 1.0 mol \cdot L^{-1}$  的  $NH_3-NH_4Cl$  缓冲溶液 1.0L, 问需要  $15 mol \cdot L^{-1}$  的氨水多少毫升? 需要  $NH_4Cl$  多少克?

解: 由缓冲溶液计算公式  $pH = pK_a + \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$ , 得  $10 = 9.26 + \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$

$$\lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 0.74, \quad \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 0.85 mol$$

$$\text{又 } C_{NH_3} + C_{NH_4^+} = 1.0$$

$$\text{则 } C_{NH_3} = 0.15 mol \quad C_{NH_4^+} = 0.85 mol$$

即 需  $NH_3 \cdot H_2O$  为 0.85mol

$$\text{则 } \frac{0.85}{15} = 0.057 L = 57 ml$$

即  $NH_4Cl$  为  $0.15 mol \quad 0.15 \times 53.5 = 8.0 g$

23. 欲配制 100 mL 氨基乙酸缓冲溶液, 其总浓度  $c=0.10 mol \cdot L^{-1}$ ,  $pH=2.00$ , 需氨基乙酸多少克? 还需加多少毫升  $1.0 mol \cdot L^{-1}$  酸或碱? 已知氨基乙酸的摩尔质量  $M=75.07 g \cdot mol^{-1}$ 。

解: 1) 设需氨基乙酸  $x g$ , 由题意可知

$$\begin{aligned} \therefore \quad & \frac{m}{MV} = c \\ \therefore \quad & \frac{x}{75.07 \times 0.1000} = 0.10 \\ x & = 0.75 g \end{aligned}$$

(2) 因为氨基乙酸为两性物质, 所以应加一元强酸  $HCl$ , 才能使溶液的  $pH=2.00$ 。

设应加  $y mL HCl$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

$$2.00 = 2.35 + \lg \frac{0.1 \times 0.1 - \frac{1.0y}{1000}}{1.0y}$$

$$y=6.9 \text{ mL}$$

24. (1) 在 100 mL 由  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc 组成的缓冲溶液中, 加入  $1.0 \text{ mL } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定后, 溶液的 pH 有何变化?

(2) 若在 100mL pH=5.00 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中加入  $1.0 \text{ mL } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 后, 溶液的 pH 增大 0.10 单位。问此缓冲溶液中 HAc、NaAc 的分析浓度各为多少?

$$\text{解: (1)} \quad C_{\text{HAc}_c} = \frac{100 \times 1 + 1 \times 6}{100 + 1} = \frac{106}{101} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Ac}^-} = \frac{100 \times 1 - 1 \times 6}{100 + 1} = \frac{94}{106} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH_2 = pK_a + \log \frac{C_{\text{Ac}^-}}{C_{\text{HAc}}} = 4.69$$

$$pH_1 = pK_a + \log \frac{C_{\text{Ac}^-}}{C_{\text{HAc}}} = 4.74$$

$$\text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 0.05$$

(2) 设原[HAc]为 x, [NaAc]为 y。

$$\text{则} \quad pH_1 = pK_a + \log \frac{y}{x} = 5.00$$

$$pH_2 = pK_a + \log \frac{y + 1 \times 6}{x - 1 \times 6} = 5.10$$

$$\text{得} \quad x = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$y = 0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

25. 计算下列标准缓冲溶液的 pH (考虑离子强度的影响):

(1)  $0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  饱和酒石酸氢钾溶液; (2)  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂溶液。

$$\text{解: (1)} \quad I = \frac{1}{2}([HA^-]Z_{\text{HA}^-}^2 + [K^+]Z_{\text{K}^+}^2)$$

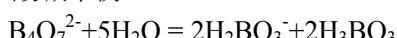
$$= \frac{1}{2}(0.034 \times 1^2 + 0.034 \times 1^2) = 0.034$$

$$\log r_{A^{2-}} = 0.50 \times 2^2 \left( \frac{\sqrt{0.034}}{1 + \sqrt{0.034}} - 0.30 \times 0.034 \right) = -0.29$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK'_{a1} + pK'_{a2} + \log r_{A^{2-}})$$

$$= \frac{1}{2}(3.04 + 4.37 - 0.29) = 3.56$$

(2) 硼砂溶液中有如下酸碱平衡



因此硼砂溶液为  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{BO}_3^-$  缓冲体系。考虑离子强度影响:

$$pH = pK'_{a1} + \log \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}{\alpha_{\text{H}_3\text{BO}_3}}$$

$$K'_{a1} = 5.8 \times 10^{-9}, C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中

$$I = \frac{1}{2}(c_{Na^+} Z^2_{Na^+} + c_{H_3BO_3} Z^2_{H_3BO_3^-}) \\ = \frac{1}{2}(0.020 + 0.020) = 0.020$$

$$\log r_{H_3BO_3^-} = -0.50 \left( \frac{\sqrt{0.020}}{1 + \sqrt{0.020}} - 0.30 \times 0.020 \right) = -0.059$$

$$r_{H_3BO_3^-} = 0.873, \alpha_{H_3BO_3^-} = 0.873 \times 0.0200 (mol \cdot L^{-1})$$

$$r_{H_3BO_3} \approx 1, \alpha_{H_3BO_3} = 0.0200 (mol \cdot L^{-1})$$

$$\text{则 } pH = 9.24 + \log \frac{0.873 \times 0.0200}{0.0200} = 9.18$$

26. 某一弱酸 HA 试样 1.250 g 用水溶液稀释至 50.00 mL, 可用 41.20 mL 0.09000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 滴定至计量点。当加入 8.24 mL NaOH 时溶液的 pH=4.30。

(1) 求该弱酸的摩尔质量; (2) 计算弱酸的解离常数 K<sub>a</sub> 和计量点的 pH; 选择何种指示剂?

$$\text{解: (1) 由 } \frac{1.250}{M} = 0.09 \times 0.0412$$

$$\text{得 } M=337.1\text{g/mol}$$

$$(2) pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{\frac{0.09 \times 8.24}{50 + 8.24}}{\frac{0.09 \times 41.2 - 0.09 \times 8.24}{50 + 8.24}} = 4.90$$

$$K_a = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$\therefore CK_b >> 20K_w, \frac{C}{K_b} > 400$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{CK_2} = 5.6 \times 10^{-6}$$

$$pH = pOH + 14 = 14 - 5.26 = 8.75$$

故 酚酞为指示剂。

27. 取 25.00 mL 苯甲酸溶液, 用 20.70 mL 0.1000 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定至计量点。

(1) 计算苯甲酸溶液的浓度; (2) 求计量点的 pH; (3) 应选择那种指示剂。

解: (1) 设苯甲酸的浓度为 x

$$\text{则 } 25.00x = 20.70 \times 0.1000$$

$$\text{得 } x = 0.08280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 当达计量点时, 苯甲酸完全为苯甲酸钠, 酸度完全由苯甲酸根决定。

$$\frac{C}{K_b} > 400, CK_b > 20K_w$$

$$[OH^-] = \sqrt{CK_b} = 0.2584 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

$$pOH = 5.58$$

$$pH = 8.42$$

(3) 酚酞为指示剂。

28. 计算用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定  $20.00 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3$  溶液时。(1) 计量点;

(2) 计量点前后土  $0.1\%$  相对误差时溶液的 pH; (3) 选择那种指示剂?

$$\text{解: (1)} \because CK_a > 20K_w, \frac{C}{K_a} > 400$$

$$\therefore NH_4Cl \text{ 的 } [H^+] = \sqrt{CK_a} = 0.529 \times 10^{-5}$$

$$pH = 5.28$$

$$(2) pH = pK_a + \lg \frac{\frac{0.02 \times 0.1}{20 + 19.98}}{\frac{19.98 \times 0.1}{20 + 19.98}} = 9.26 - 3.00 = 6.26$$

$$pH = -\lg \frac{0.02 \times 0.1}{40.02} = 4.30$$

(3)  $\because pH \in (4.30 \sim 6.26)$

$\therefore$  甲基红为指示剂。

29. 计算用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶液至计量点时的 pH  
( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3$ )。选用何种指示剂?

解: 在计量点时, 刚好反应

$$\therefore [H_3\text{BO}_3] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\because CK_{a1} > 25K_w, \frac{C}{K_{a1}} > 500, \sqrt{CK_{a1}} > 100K_{a2}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{CK_{a1}} = \sqrt{0.1 \times 5.8 \times 10^{-10}} = 0.76 \times 10^{-5}$$

$$pH = 5.12$$

故 溴甲酚绿为指示剂。

30. 二元酸  $\text{H}_2\text{B}$  在  $pH=1.50$  时,  $\delta_{H_2B} = \delta_{HB^-}$ ;  $pH=6.50$  时,  $\delta_{HB^-} = \delta_{B^{2-}}$ 。

- (1) 求  $\text{H}_2\text{B}$  的  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$ ;
- (2) 能否以  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 分步滴定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{B}$ ;
- (3) 计算计量点时溶液的 pH;
- (4) 选择适宜的指示剂。

解: (1)  $H_2B \rightleftharpoons HB^- + H^+$  则  $K_{a1} = \frac{[H^+][HB^-]}{[H_2B]}$

当 pH=1.5 时  $\delta_{H_2B} \approx \delta_{HB^-}$  则  $K_{a1}=10^{-1.50}$

同理  $HB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$  则  $K_{a2} = \frac{[H^+][B^{2-}]}{[HB^-]}$

当 pH=6.50 时  $\delta_{HB^-} \approx \delta_{B^{2-}}$  则  $K_{a2}=10^{-6.50}$

(2)  $C K_{a1}=10^{-8}$  且  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 10^5$ , 所以可以用来分步滴定  $H_2B$ 。

$$(3) [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} C_{ep1}}{C_{ep1} + K_{a1}}} = 7.827 \times 10^{-5}$$

则 pH=4.10

$$\text{二级电离 } [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(CK_{a2} - K_w)}{C_{ep2}}} = 3.1 \times 10^{-10}$$

则 pH=9.51

(4)  $\because pH \in (4.10 \sim 9.51)$

$\therefore$  分别选择选用甲基橙和酚酞。

31. 计算下述情况时的终点误差:

- (1) 用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 以甲基红 ( $\text{pH}_{ep}=5.5$ ) 为指示剂;
- (2) 分别以酚酞 ( $\text{pH}_{ep}=8.5$ )、甲基橙 ( $\text{pH}_{ep}=4.0$ ) 作指示剂, 用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3$  溶液。

解: (1)  $E_t \% = \frac{10^{-5.5} - 10^{-8.5}}{0.05} \times 100\% = 0.006\%$

$$(2) \text{ 酚酞 } \alpha_{\text{NH}_3} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-8.5}}{10^{-8.5} + 5.6 \times 10^{-10}} = 0.15$$

$$E_t \% = \left( \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a^{ep}} - \alpha_{\text{NH}_3} \right) \times 100\%$$

$$= \left( -\frac{10^{-5.5}}{0.05} - 0.15 \right) \times 100\% = -15\%$$

$$\text{甲基橙 } \alpha_{\text{NH}_3} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = 5.6 \times 10^{-6}$$

$$E_t \% = \left( \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a^{ep}} - \alpha_{NH_3} \right) \times 100\% = 0.20\%$$

32. 在一定量甘露醇存在下,以  $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 滴定  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  (C 此时  $K_a = 4.0 \times 10^{-6}$ ) 至  $\text{pH}_{ep} = 9.00$ ,

- (1) 计算计量点时的 pH
- (2) 终点误差

$$\text{解: (1)} \because CK_b = 0.02000 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-6}} > 20K_w, \frac{C}{K_b} = \frac{0.02000}{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-6}}} > 400$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{\frac{0.02000}{2} \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-6}}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore pOH = 5.30,$$

$$pH = pK_w - pOH = 14.00 - 5.30 = 8.70$$

(2)

$$\alpha_{H_3BO_3} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = 0.004988$$

$$\therefore E_t \% = -(\alpha_{H_3BO_3} - \frac{[OH^-]_{ep} + [H^+]_{ep}}{C_a^{ep}}) \times 100\% = 0.070\%$$

(3) 选用何种指示剂?

解: pH=8.70 时应变色, 所以选择酚酞为指示剂。

33. 标定某 NaOH 溶液得其浓度为  $0.1026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 后因为暴露于空气中吸收了  $\text{CO}_2$ 。取该碱液 25.00 mL, 用  $0.1143 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定至酚酞终点, 用去 HCl 溶液 22.31mL。计算:

- (1) 每升碱液吸收了多少克  $\text{CO}_2$ ?
- (2) 用该碱液滴定某一弱酸, 若浓度仍以  $0.1026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  计算, 会影起多大的误差? :

解: (1) 设每升碱液吸收 x 克  $\text{CO}_2$

因为以酚酞为指示剂, 所以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  被滴定为  $\text{NaHCO}_3$ , 则可知:

$$(c_{NaOH} - \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}) \times V_{NaOH} = c_{HCl} V_{HCl}$$

$$(0.1026 - \frac{x}{44}) \times 0.02500 = 0.1143 \times 0.02231$$

$$x = 0.02640 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2)

$$E_t = \frac{\text{过量的} \text{NaOH} \text{的物质的量}}{\text{总的} \text{NaOH} \text{的物质的量}}$$

$$= \frac{0.1026 \times 0.025 - 0.1143 \times 0.02231}{0.1026 \times 0.025} \times 100\% = 0.60\%$$

34. 用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$   $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH。若 NaOH 溶液中同时含有  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}_c$ , (1) 求计量点时的 pH; (2) 若滴定到  $\text{pH}=7.00$  结束, 有多少  $\text{NaAc}_c$  参加了反应?

$$\text{解: (1)} \because CK_b > 20K_w, \frac{C}{K_b} > 400$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.10 \times \frac{K_w}{K_a}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = 5.13$$

$$p\text{H} = 8.87$$

(2)

$$\begin{aligned} n_{\text{HAc}} &= C_{\text{HAc}}^{ep} V_{\text{HAc}}^{ep} = C_{\text{NaAc}}^{ep} \delta_{\text{HAc}}^{ep} V_{\text{HAc}}^{ep} \\ &= \frac{0.20 \times 20.00}{40.00} \times \frac{1.0 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7} + 1.8 \times 10^{-5}} \times 40.00 \times 10^{-3} \\ &= 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

35. 称取含硼酸及硼砂的试样  $0.6010 \text{ g}$ , 用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 标准溶液滴定, 以甲基红为指示剂, 消耗  $\text{HCl}$   $20.00 \text{ mL}$ ; 再加甘露醇强化后, 以酚酞为指示剂, 用  $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定消耗  $30.00 \text{ mL}$ 。计算试样中硼砂和硼酸的质量分数。

解: 根据  $5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$  可得:

$$w_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{2} \times M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{总}}} \times 100\% = 63.46\%$$

$$= \frac{\frac{0.1000 \times 0.02000}{2} \times 381.42}{0.6010} \times 100\% = 63.46\%$$

$$w_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{\left(C_{\text{HCl}} - \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \times 4}{2}\right)}{m_{\text{总}}} \times M_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 100\%$$

$$= \frac{\left(0.2000 \times 0.030000 - \frac{0.1000 \times 0.02000 \times 4}{2}\right)}{0.6010} \times 61.83 \times 100\% = 20.58\%$$

36. 含有酸不容物的混合碱试样  $1.100 \text{ g}$ , 水溶解后用甲基橙为指示剂, 滴定终点时用去  $\text{HCl}$  溶液 ( $T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = 0.01400 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )  $31.40 \text{ mL}$ ; 同样质量的试样该用酚酞做指示剂, 用上述  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至终点时用去  $13.30 \text{ mL}$ 。计算试样中不与酸反应的杂质的质量分数。

解: 由滴定过程可知, 试样可能含有  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$\therefore 31.40 \text{ mL} > 2 \times 13.30 \text{ mL}$$

$\therefore$  试样中含有  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

于是

$$c_{HCl} = \frac{T_{HCl/CaO} \times 2 \times 1000}{M_{CaO}} = \frac{0.01400 \times 2 \times 1000}{56.08} = 0.4993 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

用于滴定  $\text{NaHCO}_3$  的量为:  $31.40 \text{ mL} - 2 \times 13.30 \text{ mL} = 4.80 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} w\% &= \frac{m_{\text{总}} - (c_{HCl_1} V_{HCl_1} M_{\text{NaHCO}_3} + c_{HCl_2} V_{HCl_2} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{m_{\text{总}}} \times 100\% \\ &= \frac{1.100 - (0.4993 \times 0.00480 \times 84.01 + 0.4993 \times 0.01330 \times 105.99)}{1.100} \times 100\% \\ &= 17.71\% \end{aligned}$$

37. 某试样中仅含  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。称取  $0.3720 \text{ g}$  试样用水溶解后, 以酚酞为指示剂, 消耗  $0.1500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液  $40.00 \text{ ml}$ , 问还需多少毫升  $\text{HCl}$  溶液达到甲基橙的变色点?

解: 设  $\text{NaOH}$  为  $X \text{ mol}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为  $Y \text{ mol}$ ,

$$\text{则 } X+Y=0.04 \times 0.15=0.006$$

$$40X+105.99Y=0.3750$$

$$\text{得 } X=0.004 \quad Y=0.002$$

$$\text{故 } V_{HCl} = \frac{0.002}{0.1500} \times 1000 = 13.33 \text{ ml}$$

38. 干燥的纯  $\text{NaOH}$  和  $\text{NaHCO}_3$  按 2:1 的质量比混合后溶于水, 并用盐酸标准溶液滴定。使用酚酞指示剂时用去盐酸的体积为  $V_1$ , 继用甲基橙作指示剂, 有用去盐酸的体积为  $V_2$ 。求  $V_1/V_2$  (3 位有效数字)。

$$\text{解: } \frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{2m}{M_{\text{NaOH}}}}{\frac{m}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}} = \frac{\frac{2m}{40}}{\frac{m}{84.01}} = 4.20$$

39. 某溶液中可能含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 或是它们不同比例的混合溶液。以酚酞为指示剂, 用  $48.36 \text{ mL} 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至终点; 接着加入甲基橙, 再用  $33.72 \text{ mL} 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液回滴至甲基橙终点 (橙色), 问混合后该溶液组成如何? 并求出各组分的物质的量 ( $\text{m mol}$ )。

解: 由题意得, 混合液由  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  组成, 设其体积分别为  $X \text{ ml}$ ,  $Y \text{ ml}$ 。

$$\text{由 } 2V_1+V_2=48.36$$

$$V_1+V_2=33.72$$

$$\text{得 } V_1=14.64 \text{ ml}$$

$$V_2=19.08 \text{ ml}$$

$$\text{故 } C_1=1.000V_1=14.64 \text{ m mol}$$

$$C_2=1.000V_2=19.08 \text{ m mol}$$

40. 称取  $3.000 \text{ g}$  磷酸盐试样溶解后, 用甲基红作指示剂, 以  $14.10 \text{ mL} 0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液滴定至终点; 同样质量的试样, 以酚酞作指示剂, 需  $5.00 \text{ mL} 0.6000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液滴定至终点。

(1) 试样的组成如何?

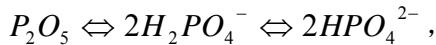
(2) 计算试样中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量分数。

解: (1) 同样质量的磷酸盐试样, 以甲基红作指示剂时, 酸的用量

$n_{HCl} = 14.10 \times 0.5000 = 7.050(mmol)$  ; 以酚酞作指示剂时的碱用量,

$n_{NaOH} = 3.000(mmol)$  ;  $n_{HCl} > n_{NaOH}$  。此处磷酸盐试样由可溶性  $H_2PO_4^-$  与  $HPO_4^{2-}$  的钠盐或钾盐组成。

(2) 试样用酚酞或甲基橙作指示剂分别滴定时



则试样中  $P_2O_5$  的含量为:

$$P_2O_5\% = \frac{\frac{1}{2}[(CV)_{HCl} + (CV)_{NaOH}] \times 10^{-3} \times M_{P_2O_5}}{3.00} \times 100\%$$

$$= \frac{(7.050 + 3.000) \times 10^{-3} \times 141.95}{2 \times 3.000} \times 100\% = 23.78\%$$

41. 粗氨盐 1.000g, 加入过量  $NaOH$  溶液并加热, 逸出的氨吸收于 56.00 mL 0.2500  $mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$  中, 过量的酸用 0.5000  $mol \cdot L^{-1} NaOH$  回滴, 用去碱 1.56 mL。计算试样中  $NH_3$  的质量分数。

解:

$$NH_3\% = \frac{2(V_{H_2SO_4} \times c_{H_2SO_4} - \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}}{2}) \times M_{NH_3}}{m_s}$$

$$= \frac{2(0.056 \times 0.25 - \frac{0.5 \times 0.00156}{2}) \times 17.03}{1.000} \times 100\% = 46.36\%$$

42. 食肉中蛋白质含量的测定, 是将按下法测得 N 的质量分数乘以因数 6.25 即得结果。称 2.000 g 干肉片试样用浓硫酸(汞为催化剂)煮解, 直至存在的氮完全转化为硫酸氢氨。再用过量的  $NaOH$  处理, 放出  $NH_3$  的吸收于 50.00 mL  $H_2SO_4$  (1.00 mL 相当于 0.01860 g  $Na_2O$ ) 中。过量的酸需要用 28.80 mL  $NaOH$  (1.00 mL 相当于 0.1266 g 邻苯二甲酸氢钾) 反滴定。计算肉片中蛋白质的质量分数。

解:

$$c_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4 / Na_2O} \times 1000}{M_{Na_2O}} = \frac{0.01860 \times 1000}{62.00} = 0.3000 mol/L$$

$$c_{NaOH} = \frac{T_{NaOH / KHP} \times 1000}{M_{KHP}} = \frac{0.1266 \times 1000}{204.22} = 0.6199 mol/L$$

$$N\% = \frac{2(0.05000C_{H_2SO_4} - \frac{0.02880C_{NaOH}}{2}) \times 14.01}{2.000} \times 100\% = 8.509\%$$

$$\text{蛋白质\%} = N\% \times 6.25 = 53.19\%$$

43. 称取不纯的未知的一元弱酸 HA (摩尔质量为  $82.00\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 试样  $1.600\text{ g}$ , 溶解后稀释至  $60.00\text{ mL}$ , 以  $0.2500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$  进行电位滴定。已知 HA 被中和一半时溶液的  $\text{pH}=5.00$ , 而中和至计量点时溶液的  $\text{pH}=9.00$ 。计算试样中 HA 的质量分数。

解: 设试样中 HA 的质量分数为  $A$ 。

(1) 当 HA 被中和一半时溶液的  $\text{pH}=5.00$ , 有:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

$$\therefore c_{A^-} = c_{HA}$$

$$\therefore pH = pK_a \quad \text{即 } K_a = 10^{-5.00}$$

(2) 设质量分数为  $W$ , 当 HA 被中和至计量点时, 可得:

$$c_{HA} = \frac{m \cdot W}{M \cdot V} = \frac{1.600W}{82.00 \times 0.0600} = 0.3252W \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore c_{HA}V_{HA} = c_{NaOH}V_{NaOH}$$

$$\therefore V_{NaOH} = \frac{c_{HA}V_{HA}}{c_{NaOH}} = \frac{0.3252W \times 0.0600}{0.2500} = 0.07805W$$

$$\text{则 } c_{A^-} = \frac{c_{HA}V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} = \frac{0.3252W \times 0.0600}{0.0600 + 0.07805W}$$

$$[OH^-] = \sqrt{c_{A^-}K_b}$$

$$10^{-5.00} = \sqrt{\frac{0.3252W \times 0.0600}{0.0600 + 0.07805W}} \times 10^{-9.00}$$

$$W=0.51$$

$$\text{因为 } cK_a > 20 K_w \quad \frac{c}{K_a} > 400$$

故使用最简式计算是合理的。

44. 在  $20.00\text{ mL} 0.1000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HA}$  ( $K_a = 1.0 \times 10^{-7}$ ) 溶液中加入等浓度的 NaOH 溶液  $20.02\text{ mL}$ , 计算溶液的 pH。

解: 设过量的 NaOH 的浓度为  $c$ , 则此溶液的 PBE 为:



因此溶液显碱性, 故上式可简化为:  $c + [HA] = [OH^-]$

$$\frac{V_{NaOH} - V_{HA}}{V_{NaOH} + V_{HA}} c_{NaOH} + \frac{[H^+]c_{HA}^{ep}}{[H^+] + K_a} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} \times 0.1000 + \frac{[H^+] \times 0.1000 / 2}{[H^+] + 1.0 \times 10^{-7}} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

解之:  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

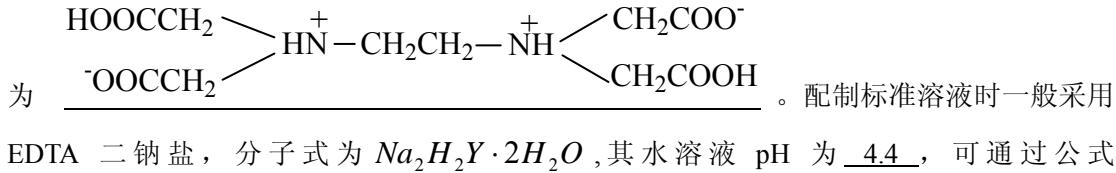
$$pH = 10.00$$

## 第六章 络合滴定法

### 1. 填空

- (1) EDTA 是一种氨羧络合剂, 名称\_\_\_\_\_，用符号\_\_\_\_\_表示, 其结构式为\_\_\_\_\_。配制标准溶液时一般采用 EDTA 二钠盐, 分子式为\_\_\_\_\_，其水溶液 pH 为\_\_\_\_\_, 可通过公式\_\_\_\_\_进行计算, 标准溶液常用浓度为\_\_\_\_\_。
- (2) 一般情况下水溶液中的 EDTA 总是以\_\_\_\_\_等\_\_\_\_\_型体存在, 其中以\_\_\_\_\_与金属离子形成的络合物最稳定, 但仅在\_\_\_\_\_时 EDTA 才主要以此种型体存在。除个别金属离子外。EDTA 与金属离子形成络合物时, 络合比都是\_\_\_\_\_。
- (3)  $K'_{MY}$  称\_\_\_\_\_，它表示\_\_\_\_\_络合反应进行的程度, 其计算式为\_\_\_\_\_。
- (4) 络合滴定曲线滴定突跃的大小取决于\_\_\_\_\_。在金属离子浓度一定的条件下, \_\_\_\_\_越大, 突跃\_\_\_\_\_; 在条件常数  $K'_{MY}$  一定时, \_\_\_\_\_越大, 突跃\_\_\_\_\_。
- (5)  $K'_{MY}$  值是判断络合滴定误差大小的重要依据。在  $pM'$  一定时,  $K'_{MY}$  越大, 络合滴定的准确度\_\_\_\_\_。影响  $K'_{MY}$  的因素有\_\_\_\_\_, 其中酸度愈高\_\_\_\_\_愈大,  $\lg K'_{MY}$  \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_的络合作用常能增大\_\_\_\_\_, 减小\_\_\_\_\_. 在  $K'_{MY}$  一定时, 终点误差的大小由\_\_\_\_\_决定, 而误差的正负由\_\_\_\_\_决定。
- (6) 在  $[H^+]$  一定时, EDTA 酸效应系数的计算公式为\_\_\_\_\_。

解: (1) EDTA 是一种氨羧络合剂, 名称乙二胺四乙酸, 用符号 $H_4Y$  表示, 其结构式



$$[H^+] = \sqrt{K_{a_4} \cdot K_{a_5}} \quad \text{进行计算, 标准溶液常用浓度为 } 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- (2) 一般情况下水溶液中的 EDTA 总是以  $H_6Y^{2+}$ 、 $H_5Y^+$ 、 $H_4Y$ 、 $H_3Y^-$ 、 $H_2Y^{2-}$ 、 $HY^{3-}$  和  $Y^{4-}$  等 七种 型体存在, 其中以  $Y^{4-}$  与金属离子形成的络合物最稳定, 但仅在 pH>10 时 EDTA 才主要以此种型体存在。除个别金属离子外。EDTA 与金属离子形成络合物时, 络合比都是 1:1。

- (3)  $K'_{MY}$  称 条件形成常数, 它表示 一定条件下 络合反应进行的程度, 其计算式为  

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y.$$

- (4) 络合滴定曲线滴定突跃的大小取决于 金属离子的分析浓度  $C_M$  和络合物的条件形成常数  $K'_{MY}$ 。在金属离子浓度一定的条件下,  $K'_{MY}$  值越大, 突跃也越大; 在条件常数  $K'_{MY}$  一定时,  $C_M$  越大, 突跃也越大。

- (5)  $K'_{MY}$  值是判断络合滴定误差大小的重要依据。在  $\Delta pM'$  一定时,  $K'_{MY}$  越大, 络合滴定的准确度 越高。影响  $K'_{MY}$  的因素有 酸度的影响、干扰离子的影响、配位剂的影响、 $OH^-$  的影响, 其中酸度愈高,  $H^+$  浓度 愈大,  $\lg K'_{MY}$  值越小; 络合剂 的络合作用常能增大  $\alpha_M$ , 减小  $K'$ 。在  $K'_{MY}$  一定时, 终点误差的大小由  $\Delta pM'$ 、 $C_M$ 、 $K'_{MY}$  决定, 而误差的正负由  $\Delta pM'$  决定。

- (6) 在  $[H^+]$  一定时, EDTA 酸效应系数的计算公式为

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']} {[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \cdots + [H_6Y]} {[Y]} = \frac{1}{\delta_Y}.$$

2.  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等离子均能与  $\text{NH}_3$  形成络合物, 为什么不能以氨水为滴定剂用络合滴定法来测定这些离子?

答: 由于多数金属离子的配位数为四和六。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等离子均能与  $\text{NH}_3$  形成络合物, 络合速度慢, 且络合比较复杂, 以氨水为滴定剂滴定反应进行的完全程度不高。不能按照确定的化学计量关系定量完成, 无法准确判断滴定终点。

3. 不经具体计算, 如何通过络合物  $\text{ML}_n$  的各  $\beta_i$  值和络合剂的浓度  $[L]$  来估计溶液中络合物的主要存在型体?

答: 各型体分布分数为:

$$\delta_0 = \delta_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

$$\delta_1 = \delta_{ML} = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n} = \delta_o \beta_1[L]$$

...

$$\delta_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n} = \delta_o \beta_n[L]^n$$

再由  $[\text{ML}_i] = \delta_i C_M$  得, 溶液中络合物的主要存在型体由  $\delta_i$  决定。故只要那个  $\beta_i[L]^i$  越大, 就以配位数为  $i$  的型体存在。

4. 已知乙酰丙酮 ( $L$ ) 与  $\text{Al}^{3+}$  络合物的累积常数  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$  分别为 8.6, 15.5 和 21.3,  $\text{AlL}_3$  为主要型体时的  $pL$  范围是多少?  $[\text{AlL}]$  与  $[\text{AlL}_2]$  相等时的  $pL$  为多少?  $pL$  为 10.0 时铝的主要型体又是什么?

解: 由  $\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ ,  $\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$ ,  $\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$

由相邻两级络合物分布曲线的交点处有  $pL = \lg K_i$

①  $\text{AlL}_3$  为主要型体时  $pL = \lg K_3, \lg K_3 = \lg \beta_3 - \lg \beta_2 = 5.8$

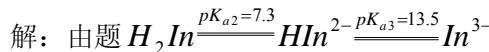
$\therefore$  在  $pL < 5.8$  时,  $\text{AlL}_3$  为主要型体。

②  $[\text{AlL}] = [\text{AlL}_2]$  时,  $pL = \lg K_2 = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 = 6.9$

③  $pL = \lg \beta_1 = \lg K_1 = 8.6, pL = 10.0 > pL = 8.6$

$\therefore \text{Al}^{3+}$  为主要型体。

5. 铬蓝黑 R (EBR) 指示剂的  $\text{H}_2\text{In}^{2-}$  是红色,  $\text{HIn}^{2-}$  是蓝色,  $\text{In}^{3-}$  是橙色。它的  $\text{pK}_{a2}=7.3$ ,  $\text{pK}_{a3}=13.5$ 。它与金属离子形成的络合物  $\text{MIn}$  是红色。试问指示剂在不同的  $\text{pH}$  的范围各呈什么颜色? 变化点的  $\text{pH}$  是多少? 它在什么  $\text{pH}$  范围内能用作金属离子指示剂?



(红色) (蓝色) (橙色)

$$pK_{a2} = 7.3, pK_{a3} = 13.5$$

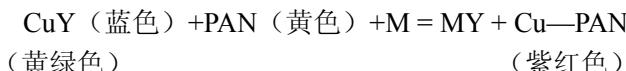
①  $pH < 6.3$  时呈红色,  $pH = 8.3 \sim 12.5$  时呈蓝色,  $pH > 14.5$  时呈橙色;

② 第一变色点的  $pH = 7.3$ ; 第二变色点的  $pH = 13.5$ 。

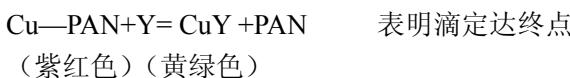
③ 铬蓝黑 R 与金属离子形成红色的络合物, 适宜的酸度范围在  $pH = 9 \sim 12$  之间。

6.  $\text{Ca}^{2+}$  与 PAN 不显色, 但在  $pH = 10 \sim 12$  时, 加入适量的 CuY, 却可以用 PAN 作为滴定  $\text{Ca}^{2+}$  的指示剂, 为什么?

解:  $pH = 10 \sim 12$  在 PAN 中加入适量的 CuY, 可以发生如下反应



Cu—PAN 是一种间接指示剂, 加入的 EDTA 与  $\text{Cu}^{2+}$  定量络合后, 稍过量的滴定剂就会夺取 Cu—PAN 中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 而使 PAN 游离出来。



7. 用 NaOH 标准溶液滴定  $\text{FeCl}_3$  溶液中游离的 HCl 时,  $\text{Fe}^{3+}$  将如何干扰? 加入下列哪一种化合物可以消除干扰? EDTA, Ca-EDTA, 柠檬酸三钠, 三乙醇胺。

解: 由于  $\text{Fe}^{3+}$  和 NaOH 溶液生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 故可以用 EDTA 消除干扰, EDTA 和  $\text{Fe}^{3+}$  形成络合物, 稳定性大, 减少了溶液中的游离的  $\text{Fe}^{3+}$ 。

8. 用 EDTA 滴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  时, 可以用三乙醇胺、KCN 掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 但不使用盐酸羟胺和抗坏血酸; 在  $pH = 1$  滴定  $\text{Bi}^{3+}$ , 可采用盐酸羟胺或抗坏血酸掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 而三乙醇胺和 KCN 都不能使用, 这是为什么? 已知 KCN 严禁在  $pH < 6$  的溶液中使用, 为什么?

解: 由于用 EDTA 滴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  时,  $pH = 10$ , 用三乙醇胺和 KCN 来消除, 若使用盐酸羟胺和抗坏血酸, 则会降低 pH 值, 影响  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  滴定; 三乙醇胺是在溶液呈微酸性时来掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 如果 pH 越低, 则达不到掩蔽的目的;  $pH < 6$  的溶液中, KCN 会形成弱酸 HCN (剧毒性物质), 难以电离出  $\text{CN}^-$  来掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 。所以在  $pH < 6$  溶液中严禁使用。

9. 用 EDTA 连续滴定  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  时, 可以在下述哪个条件下进行?

- a)  $pH = 2$  滴定  $\text{Al}^{3+}$ ,  $pH = 4$  滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- b)  $pH = 1$  滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $pH = 4$  滴定  $\text{Al}^{3+}$ ;
- c)  $pH = 2$  滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $pH = 4$  反滴定  $\text{Al}^{3+}$ ;
- d)  $pH = 2$  滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $pH = 4$  间接法测  $\text{Al}^{3+}$ 。

解: 可以在 (c) 的条件下进行。调节  $pH = 2 \sim 2.5$ , 用 EDTA 先滴定  $\text{Fe}^{3+}$ , 此时  $\text{Al}^{3+}$  不干扰。然后, 调节溶液的  $pH = 4.0 \sim 4.2$ , 再继续滴定  $\text{Al}^{3+}$ 。由于  $\text{Al}^{3+}$  与 EDTA 的配位反应速度缓慢, 加入过量 EDTA, 然后用标准溶液  $\text{Zn}^{2+}$  回滴过量的 EDTA。

10. 如何检验水中是否含有金属离子? 如何判断它们是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 还是  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ?

答: 由于  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  都为有色的金属离子, 在溶液中加入 EDTA 则形成颜色更深的络合物。可以检验水中含有金属离子。在  $pH = 10$  时, 加入 EBT, 则  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形成红色的络合物;  $\text{CuY}^{2-}$  为深蓝色,  $\text{FeY}^-$  为黄色, 可分别判断是  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 。

11. 若配制 EDTA 溶液的水中含  $\text{Ca}^{2+}$ , 判断下列情况对测定结果的影响:

- (1) 以  $\text{CaCO}_3$  为基准物质标定 EDTA, 并用 EDTA 滴定试液中的  $\text{Zn}^{2+}$ , 二甲酚橙为指示剂;
- (2) 以金属锌为基准物质, 二甲酚橙为指示剂标定 EDTA, 用 EDTA 测定试液中的

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量;

(3) 以  $\text{CaCO}_3$  为基准物质, 络黑 T 为指示剂标定 EDTA, 用以测定试液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量。

并以此例说明络合滴定中为什么标定和测定的条件要尽可能一致。

答: (1) 由于 EDTA 水溶液中含有  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  与 EDTA 形成络合物, 标定出来的 EDTA 浓度偏低, 用 EDTA 滴定试液中的  $\text{Zn}^{2+}$ , 则  $\text{Zn}^{2+}$  浓度偏低。

(2) 由于 EDTA 水溶液中含有  $\text{Ca}^{2+}$ , 部分  $\text{Ca}^{2+}$  与 EDTA 形成络合物, 标定出来的 EDTA 浓度偏低, 用 EDTA 滴定试液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 则含量偏低。

(3) 用  $\text{CaCO}_3$  为基准物质标定 EDTA, 则  $\text{CaCO}_3$  中的  $\text{Ca}^{2+}$  被 EDTA 夺取, 还有水中的  $\text{Ca}^{2+}$  都与 EDTA 形成络合物, 标定出来的 EDTA 浓度偏低, 标定试液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量偏低。

12. 若配制试样溶液的蒸馏水中含有少量  $\text{Ca}^{2+}$ , 在  $\text{pH}=5.5$  或在  $\text{pH}=10$  (氨性缓冲溶液) 滴定  $\text{Zn}^{2+}$ , 所消耗 EDTA 的体积是否相同? 哪种情况产生的误差大?

答: 在  $\text{pH}=5.5$  时,  $\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 16.50 - 5.1 - 1.04 = 10.36$

在  $\text{pH}=10$  (氨性缓冲溶液) 滴定  $\text{Zn}^{2+}$ , 由于溶液中部分游离的  $\text{NH}_3$  与  $\text{Zn}^{2+}$  络合, 致使滴定  $\text{Zn}^{2+}$  不完全, 消耗 EDTA 的量少, 偏差大。

13. 将 100mL 0.020mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Cu}^{2+}$  溶液与 100mL 0.28mol·L<sup>-1</sup> 氨水相混后, 溶液中浓度最大的型体是哪一种? 其平衡浓度为多少?

解: 假设溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  形成的配合物主要是以  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  形式存在。等体积相混合后,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{NH}_3$  的浓度分别为:

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{0.28}{2} = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中游氨的浓度为:

$$c_{\text{NH}_3} = 0.14 - 0.010 \times 4 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

查附录表五知  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  配离子的:  $\beta_1=1.4 \times 10^4$        $\beta_2=4.3 \times 10^7$        $\beta_3=3.4 \times 10^{10}$   
 $\beta_4=4.7 \times 10^{12}$

根据式 (6-15a)  $\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4$

$$\delta_0 = \delta_M = \frac{[M]}{[M']} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} = \frac{1}{\alpha_{M(L)}}$$

$$\delta_0 = \delta_{\text{Cu}} = \frac{1}{1 + 1.4 \times 10^4 (0.10) + 4.3 \times 10^7 (0.10)^2 + 3.4 \times 10^{10} (0.10)^3 + 4.7 \times 10^{12} (0.10)^4}$$

$$= 10^{-8.70}$$

$$\delta_1 = \delta_0 \beta_1 [\text{NH}_3] = 10^{-8.70} \times 0.10 = 10^{-5.55}$$

$$\delta_2 = \delta_0 \beta_2 [\text{NH}_3]^2 = 10^{-8.70} \times 0.10^2 = 10^{-3.07}$$

$$\delta_3 = \delta_0 \beta_3 [\text{NH}_3]^3 = 10^{-8.70} \times 0.10^3 = 10^{-1.17}$$

$$\delta_4 = \delta_0 \beta_4 [\text{NH}_3]^4 = 10^{-8.70} \times 0.10^4 = 10^{-0.03}$$

因为:  $\delta_4 > \delta_3 > \delta_2 > \delta_1 > \delta_0$

故溶液中主要型体为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \delta_4 \cdot c_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-0.03} \times 0.010 = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{Al}^{3+}$  溶液中, 加氟化铵至溶液中游离  $\text{F}^-$  的浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问溶液中铝的主要型体是哪一种? 浓度为多少?

解:  $\text{AlF}_6^{3-}$  配离子  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$  分别为:

$$6.13; 11.15; 15.00; 17.75; 19.37; 19.84$$

故  $\beta_1 \sim \beta_6$  分别为:

$$1.35 \times 10^6; 1.41 \times 10^{11}; 1.00 \times 10^{15}; 5.62 \times 10^{17}; 2.34 \times 10^{19}; 6.92 \times 10^{19}.$$

$$\text{根据题意知 } C_{\text{Al}^{3+}} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_{\text{F}^-} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{根据 } \delta_{\text{Al}^{3+}} &= \frac{1}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \cdots + \beta_6[\text{F}^-]^6} \\ &= \frac{1}{1 + 1.35 \times 10^{-6} \times 10^{-1} + 1.41 \times 10^{11} \times 10^{-2} + \cdots + 6.92 \times 10^{19} \times 10^{-6}} \\ &= 2.79 \times 10^{-15} \end{aligned}$$

再有式

$$\delta_{(\text{AlF}_5^{2-})^{2+}} = \beta_1[\text{F}^-] \delta_{\text{Al}^{3+}} = 1.35 \times 10^6 \times 10^{-1} \times 2.79 \times 10^{-15} = 3.17 \times 10^{-10}$$

$$\delta_{(\text{AlF}_5^{2-})^+} = \beta_2[\text{F}^-]^2 \delta_{\text{Al}^{3+}} = 1.41 \times 10^{11} \times 10^{-2} \times 2.79 \times 10^{-15} = 3.93 \times 10^{-6}$$

$$\delta_{(\text{AlF}_5^-)} = \beta_3[\text{F}^-]^3 \delta_{\text{Al}^{3+}} = 1.00 \times 10^{15} \times 10^{-3} \times 2.79 \times 10^{-15} = 2.79 \times 10^{-3}$$

$$\delta_{(\text{AlF}_5^-)^-} = \beta_4[\text{F}^-]^4 \delta_{\text{Al}^{3+}} = 5.62 \times 10^{17} \times 10^{-4} \times 2.79 \times 10^{-15} = 1.57 \times 10^{-1}$$

$$\delta_{(\text{AlF}_5^{2-})^{2-}} = \beta_5[\text{F}^-]^5 \delta_{\text{Al}^{3+}} = 2.34 \times 10^{19} \times 10^{-5} \times 2.79 \times 10^{-15} = 6.53 \times 10^{-1}$$

$$\delta_{(\text{AlF}_5^{2-})^{3-}} = \beta_6[\text{F}^-]^6 \delta_{\text{Al}^{3+}} = 6.92 \times 10^{19} \times 10^{-6} \times 2.79 \times 10^{-15} = 1.93 \times 10^{-1}$$

$$\text{故 } [\text{AlF}_5^{2-}] = C_{\text{Al}^{3+}} \cdot \delta_{(\text{AlF}_5^{2-})^{2-}} = 10^{-2} \times 6.53 \times 10^{-1} = 6.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

所以, 由上可知溶液中存在的主要型体为  $[\text{AlF}_5^{2-}]$ , 其浓度为  $6.53 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

15. 在含有  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  络合物的溶液中, 若  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的浓度 10 倍于  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  的浓度, 问此体系中游离氨的浓度  $[\text{NH}_3]$  等于多少?

解:  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  配离子的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$  分别为: 2.80; 5.04; 6.77; 7.96; 8.71; 8.74。

$$\begin{aligned} \text{得 } \beta_1 \sim \beta_6 \text{ 分别为: } \beta_1 &= 6.31 \times 10^2 & \beta_2 &= 1.09 \times 10^5 & \beta_3 &= 5.89 \times 10^6 \\ & & \beta_4 &= 9.12 \times 10^7 & \beta_5 &= 5.13 \times 10^8 & \beta_6 &= 5.50 \times 10^8 \end{aligned}$$

$$\text{因 } \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \beta_3[\text{NH}_3]^3 \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\text{A})$$

$$\alpha_{Ni(NH_3)_4^{2+}} = \beta_3 [NH_3]^4 \alpha_{Ni^{2+}} \quad (B)$$

$$[Ni(NH_3)_3^{2+}] = \frac{C_{Ni^{2+}}}{\alpha_{Ni(NH_3)_3^{2+}}} \quad (C)$$

$$[Ni(NH_3)_4^{2+}] = \frac{C_{Ni^{2+}}}{\alpha_{Ni(NH_3)_4^{2+}}} \quad (D)$$

由式(A)和(C)得

$$[Ni(NH_3)_3^{2+}] = \frac{C_{Ni^{2+}}}{\beta_3 [NH_3]^3 \cdot \alpha_{Ni^{2+}}} \quad (E)$$

由(B)和(D)得

$$[Ni(NH_3)_4^{2+}] = \frac{C_{Ni^{2+}}}{\beta_4 [NH_3]^4 \cdot \alpha_{Ni^{2+}}} \quad (F)$$

根据式(E)和(F)并由题意得

$$[Ni(NH_3)_3^{2+}]/[Ni(NH_3)_4^{2+}] = \beta_4 [NH_3]/\beta_3 = 10$$

$$[NH_3] = 10\beta_3/\beta_4 = 10 \times 5.89 \times 10^6 / 9.12 \times 10^7 \approx 0.646 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

16. 今由 100mL 0.010mol·L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> 溶液, 欲使其中 Zn<sup>2+</sup> 浓度降至 10<sup>-9</sup> mol·L<sup>-1</sup>, 问需向溶液中加入固体 KCN 多少克? 已知 Zn<sup>2+</sup>-CN<sup>-</sup> 络合物的累积形成常数 β<sub>4</sub> = 10<sup>16.7</sup>, M<sub>KCN</sub> = 65.12g·mol<sup>-1</sup>.

解: 由题 Zn<sup>2+</sup> 的分析浓度 c<sub>Zn<sup>2+</sup></sub> = 0.010mol·L<sup>-1</sup>

$$\text{平衡浓度 } [Zn^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

设需向溶液中加入固体 KCN x g

$$\text{则 } [CN^-] = \frac{x}{65.12 \times 0.1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Zn^{2+}] = \delta_0 c_{Zn^{2+}} = \delta_0 \cdot 10^{-2} = 10^{-9} \quad \delta_0 = 10^{-7}$$

Zn<sup>2+</sup> 与 CN<sup>-</sup> 一次络合, 则  $[Zn(CN)_4^{2-}] = c_{Zn^{2+}} = 0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\beta_4 = \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][CN^-]^4} = 10^{16.7}$$

$$\text{则 } [CN^-]^4 = \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot 10^{16.7}} = \frac{10^{-2}}{10^{-9} \cdot 10^{16.7}} = 10^{-9.7}$$

$$[CN^-] = 3.76 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad c_{CN^-} = 0.010 \times 4 + 3.76 \times 10^{-3} = 4.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$x = c_{CN^-} \times 65.12 \times 0.100 = 0.29 \text{ g}$$

17. 用  $\text{CaCO}_3$  基准物质标定 EDTA 溶液的浓度, 称取 0.1005g  $\text{CaCO}_3$  基准物质溶解后定容为 100.0mL。移取 25.00mL 钙溶液, 在 pH=12 时用钙指示剂指示终点, 以待标定 EDTA 滴定之, 用去 24.90mL。(1) 计算 EDTA 的浓度; (2) 计算 EDTA 对  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的滴定度。

解: (1) 根据共反应关系应为 1 : 1, 则  $n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{EDTA}}$

$$\therefore \frac{0.1005}{100.09 \times 100} \times 1000 \times 25 = 24.9 \times C_{\text{EDTA}}$$

$$\therefore C_{\text{EDTA}} = 0.01008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 根据滴定度定义, 得:

$$T_{\text{EDTA}/\text{ZnO}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{ZnO}}}{1000} = \frac{0.01008 \times 81.38}{1000} = 8.203 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{EDTA}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2 \times 1000} = \frac{0.01008 \times 159.69}{2 \times 1000} = 8.048 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

18. 计算在 pH=1.0 时草酸根的  $\lg \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})}$  值。

解: 查得  $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} \text{根据公式 } \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{1}{\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \frac{1}{\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]Ka_1 + Ka_2Ka_2}} \\ &= \frac{1}{\frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{0.1^2 + 0.1 \times 5.9 \times 10^{-2} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}} \\ &= 4.1 \times 10^3 \end{aligned}$$

则  $\lg \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = \lg 4.1 \times 10^3 = 3.61$

19. 今有 pH=5.5 的某溶液, 其中  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和 EDTA 的溶液均为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于 EDTA 与  $\text{Cd}^{2+}$  的主反应, 计算其  $\alpha_Y$  值。

解: 以 EDTA 与  $\text{Cd}^{2+}$  的主反应, 受到酸效应和共存离子的影响。

查附录一之表 4, pH=5.5 时,  $\lg Y_{(\text{H})}=5.51$ ;

由附录一之表 3 可知,  $K_{\text{CdY}}=10^{16.46}$ ,  $K_{\text{MgY}}=10^{8.7}$ ,

由于络合物的形成常数相差很大, 可认为 EDTA 与  $\text{Cd}^{2+}$  的反应完成时, 溶液中的浓度非常低,  $[\text{Mg}^{2+}] \approx 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由式 (6—13) 有:  $\alpha_{Y(\text{Mg})} = 1 + K_{\text{MgY}}[\text{Mg}^{2+}] = 1 + 10^{8.7} \times 10^{-2} = 10^{6.7}$

再由式 (6—14) 可以得出:  $\alpha_Y = \alpha_{Y(\text{H})} + \alpha_{Y(\text{Mg})} - 1 = 10^{5.51} + 10^{6.7} - 1 \approx 10^{6.73}$

20. 以  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  缓冲剂控制锌溶液的 pH=10.0, 对于 EDTA 滴定  $\text{Zn}^{2+}$  的主反应, (1) 计算  $[\text{NH}_3]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CN}^-]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $\alpha_{\text{Zn}}$  和  $\log K'_{\text{ZnY}}$  值。(2) 若  $c_Y=c_{\text{Zn}}=0.02000$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,求计量点时游离  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度 $[\text{Zn}^{2+}]$  等于多少?

解: (1)  $\text{pH}=10.0$ , 查表  $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 2.4$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{NH}_3$  络合物的各累积常数为:

$$\lg \beta_1=2.27; \lg \beta_2=4.61; \lg \beta_3=7.01; \lg \beta_4=9.06$$

$\text{Zn}^{2+}$  的  $\text{CN}^-$  络合物的累积常数为:  $\lg \beta_4=16.7$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} &= 1 + 10^{2.27} \times 0.10 + 10^{4.61} \times 0.10^2 + 10^{7.01} \times 0.10^3 + 10^{9.06} \times 0.10^4 \\ &= 10^{5.25}\end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{CN})} = 1 + 10^{16.7} \times (1.0 \times 10^{-3})^4 = 10^{4.7}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{CN})} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 2 = 10^{5.25} + 10^{4.7} + 10^{2.4} - 2 = 10^{5.36}$$

当溶液  $\text{pH}=10.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45 = \lg \alpha_Y$ ,  $\lg \alpha_{\text{Zn}} = 5.36$ , 故此时

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.50 - 5.36 - 0.45 = 10.69$$

(2) 由计量点时  $c_{\text{Zn, sp}}=c_{\text{Zn}/2}$

$$[\text{Zn}'] = \sqrt{\frac{c_{\text{Zn, sp}}}{K'_{\text{ZnY}}}} = \sqrt{\frac{0.010}{10^{10.69}}} = 10^{-6.35} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}']}{\alpha_{\text{Zn}}} = \frac{10^{-6.35}}{10^{5.36}} = 1.95 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

21. 在 20 题提供的条件下, 判断能否用  $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 准确滴定  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Zn}^{2+}$ ; 如能直接滴定, 选择 EBT 作指示剂是否合适?

解: 查表  $\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.50$ ,  $c_{\text{Zn, sp}}=c_{\text{Zn}/2}$ .

$$\text{pH}=10.0, \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45, \lg \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 2.4, \lg \alpha_{\text{Zn}} = 5.36 \text{ (由 20 题知)}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.50 - 5.36 - 0.45 = 10.69$$

$$\lg c_{\text{Zn, sp}} K'_{\text{ZnY}} = 8.69 > 6$$

结果表明, 在  $\text{pH}=10.0$  时, 可以准确滴定  $\text{Zn}^{2+}$ .

$$\text{pZn}'_{\text{sp}}=0.5(\text{p}c_{\text{Zn, sp}}+\lg K'_{\text{ZnY}})=0.5(2.00+10.69)=6.35$$

由附录一之表 7 可知, 用 EBT 作指示剂, 当  $\text{pH}=10.0$  时,

$$\text{pZn}_t=12.2 \text{ 因为 } \text{Zn}^{2+} \text{ 此时有副反应, 由 20 题知 } \alpha_{\text{Zn}} = 10^{5.36}$$

$$\text{根据公式有: } p\text{Zn}'_{\text{ep}} = p\text{Zn}_t - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 12.2 - 5.36 = 6.84$$

由于  $p\text{Zn}'_{\text{ep}}$  与  $\text{pZn}'_{\text{sp}}$  相近, 可见此条件下选择 EBT 作指示剂是合适的

22. 若溶液的  $\text{pH}=11.00$ , 游离  $\text{CN}^-$  浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 计算  $\text{HgY}$  络合物的  $\log K'_{\text{HgY}}$  值。

已知  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{CN}^-$  络合物的逐级形成常数  $\log K_1$ - $\log K_4$  分别为: 18.00, 16.70, 3.83 和 2.98。

解: 根据  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  配离子的各级  $\log K$  值求得,  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  配离子的各级累积形成常数分别为:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= K_1 = 10^{18} & \beta_2 &= K_1 \cdot K_2 = 5.01 \times 10^{34} \\ \beta_3 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 340 \times 10^{38} & \beta_4 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 3.20 \times 10^{41}\end{aligned}$$

根据公式

$$\begin{aligned}\alpha_{Hg(CN)} &= \frac{1}{1 + \beta_1[CN] + \beta_2[CN]^2 + \beta_3[CN]^3 + \beta_4[CN]^4} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{18}(10^{-2}) + 5.01 \times 10^{34} \times (10^{-2})^2 + 3.40 \times 10^{38} \times (10^{-2})^3 + 3.20 \times 10^{41} \times (10^{-2})^4} \\ &= 2.79 \times 10^{-34}\end{aligned}$$

故  $p\alpha_{Hg(CN)} = 33.55$

得当 pH=11.0 时  $p\alpha_{Y(H)} = 0.07$  将  $p\alpha_{Hg(CN)} = 33.55$  和  $p\alpha_{Y(H)} = 0.07$  值及

$\log K_{HgY^{2-}} = 21.8$  值代入公式

$$\begin{aligned}\lg K'_{HgY^{2-}} &= \lg K_{HgY^{2-}} - p\alpha_{M(L)} - p\alpha_{Y(H)} \\ &= 21.8 - 33.55 - 0.07 \\ &= -11.82\end{aligned}$$

23. 若将 0.020 mol•L<sup>-1</sup> EDTA 与 0.010 mol•L<sup>-1</sup> Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(两者体积相等) 相混合, 问在 pH=9.0 时溶液中游离 Mg<sup>2+</sup> 的浓度是多少?

解: 当 EDTA 溶液与 Mg<sup>2+</sup> 溶液等体积相混合之后, EDTA 和 Mg<sup>2+</sup> 的浓度分别为:

$$C_{EDTA} = \frac{0.02}{2} = 0.01 \text{ mol/L} \quad C_{Mg^{2+}} = \frac{0.01}{2} = 0.005 \text{ mol/L}$$

查表 4 得, 当溶液 pH=9.0 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 1.28$

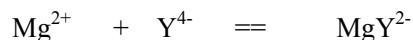
再由表 3 得,  $\lg K_{MgY^{2-}} = 8.7$

故由  $\lg K'_{MgY^{2-}} = \lg K_{MgY^{2-}} - p\alpha_{Y(H)}$

$$\begin{aligned}&= 8.7 - 1.28 \\ &= 7.42\end{aligned}$$

故  $K'_{MgY^{2-}} = 2.63 \times 10^7$

当 EDTA 与 Mg<sup>2+</sup> 混合后, 发生如下配位反应:



反应前: 0.005 mol•L<sup>-1</sup>, 0.01 mol•L<sup>-1</sup> 0

反应后: x mol•L<sup>-1</sup>, (0.01-0.005) mol•L<sup>-1</sup> 0.005 mol•L<sup>-1</sup>

当反应达平衡时:

$$\frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}] \cdot c_Y} = K'_{MgY^{2-}}$$

$$\frac{0.005}{0.005x} = 2.63 \times 10^7$$

$$\therefore x = \frac{1}{2.63 \times 10^7} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

24. 在 pH=2.0 时, 用 20.00 mL 0.02000 mol·L<sup>-1</sup>EDTA 标准溶液滴定 20.00 mL 2.0×10<sup>-2</sup>mol·L<sup>-1</sup>Fe<sup>3+</sup>。问当 EDTA 加入 19.98mL, 20.00 mL 和 40.00 mL 时, 溶液中 pFe(III)如何变化?

解: 当 pH=2.0 时 lg α<sub>Y(H)</sub> = 13.51, lg K<sub>FeY</sub> = 25.10

根据公式 lg K'<sub>FeY</sub> = lg K<sub>FeY</sub> - lg α<sub>Y(H)</sub> = 25.10 - 13.51 = 11.59

$$\text{得 } K'_{FeY} = 10^{11.59} = 3.89 \times 10^{11}$$

现分四个阶段计算溶液中 pFe 的变化情况。

1) 滴定前溶液中 Fe<sup>3+</sup>的浓度为: [Fe<sup>3+</sup>] = 0.02000 mol·L<sup>-1</sup>

$$pFe = -\lg [Fe] = 1.70$$

2) 滴定开始至化学计量点前

加入 19.98mL EDTA 时, 溶液游离 Fe<sup>3+</sup>的浓度为:

$$[Fe^{3+}] = \frac{0.0200}{20.00 + 19.98} \times 0.02000 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pFe = 5.00$$

3) 化学计量点

由于 FeY 配位化合物比较稳定, 所以到化学计量点时, Fe<sup>3+</sup>与加入的 EDTA 标准溶液几乎全部配位成 FeY 配合物。

$$\text{于是: } [FeY] = \frac{20.00}{20.00 + 20.00} \times 0.02000 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

溶液中游离 Fe<sup>3+</sup>和 C<sub>Y</sub> 的浓度相等, 故

$$\frac{[FeY]}{[Fe^{3+}] \cdot C_Y} = 3.89 \times 10^{11}$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-2}}{[Fe^{3+}]^2} = 3.89 \times 10^{11}$$

$$\text{故 } [Fe^{3+}] = 1.60 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad pFe = 6.80$$

4) 化学计量点以后各点的计算:

① 加入 20.02mL EDTA 时, 此时 EDTA 过量, 其浓度为:

$$C_Y = \frac{0.02}{20.00 + 20.02} \times 0.02000 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{再根据 } \frac{[FeY]}{[Fe^{3+}] \cdot C_Y} = K'_{FeY}$$

$$\text{或 } [Fe^{3+}] = \frac{[FeY]}{C_Y \cdot K'_{FeY}} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-5} \times 3.89 \times 10^{11}} = 2.57 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{故 } pFe = 8.59$$

② 加入 40.00mL EDTA 时, 此时 EDTA 过量, 其浓度为:

$$C_Y = \frac{20.00}{20.00 + 40.00} \times 0.02000 = 6.67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{故 } [Fe^{3+}] = \frac{[FeY]}{C_Y \cdot K'_{FeY}} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{6.67 \times 10^{-3} \times 3.89 \times 10^{11}} = 3.85 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pFe = 11.41$$

25. 在一定条件下, 用  $0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  EDTA 滴定  $20.00 \text{ mL}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  金属离子 M。已知此时反应是完全的, 在加入 19.98-20.02mL 时的  $pM$  值改变 1 个单位, 计算 MY 络合物的  $K'_{MY}$ 。

解: 在络合滴定中, 终点误差的意义如下:

$$E_t = \frac{\text{滴定剂 Y 过量或不足的物质的量}}{\text{金属离子的物质的量}}$$

$$\text{即 } E_t = \frac{c_{Y,ep} V_{ep} - c_{M,ep} V_{ep}}{c_{M,ep} V_{ep}} = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_{M,ep}}$$

用  $0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  EDTA 滴定  $20.00 \text{ mL}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  金属离子 M, 加入 EDTA 为 20.02mL 时, 终点误差:

$$E_t = \frac{\frac{0.01 \times 20.02}{40.02} - \frac{0.01 \times 20.00}{40.02}}{\frac{0.01 \times 20.00}{40.02}} = \frac{20.02 - 20.00}{20.00} = 0.1\%$$

又  $\Delta pM = \pm 0.1$  由公式(6—26b) 得

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{c_{M,ep} \cdot K'_{MY}}} = \frac{10^{0.1} - 10^{-0.1}}{\sqrt{\frac{1}{2} \times 10^{-2} \times K'_{MY}}} = 0.1\%$$

$$\text{则 } K'_{MY} = 10^{7.63}$$

26. 铬蓝黑 R 的酸解离常数  $K_{a1}=10^{-7.3}$ ,  $K_{a2}=10^{-13.5}$ , 它与镁络合物的稳定常数  $K_{MgIn}=10^{7.6}$ . (1) 计算  $pH=10.0$  时的  $pMg_t$ ; (2) 以  $0.02000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  EDTA 滴定  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} Mg^{2+}$ , 计算终点误差;

(3) 与例 6-6 的结果相比, 选择那种指示剂更为合适?

$$\text{解: } K_1 = \frac{1}{K_{a_2}} = \frac{1}{10^{-13.5}} = 10^{13.5} \quad K_2 = \frac{1}{K_{a_1}} = \frac{1}{10^{-7.3}} = 10^{7.3}$$

铬蓝黑 R 的累积质子化常数为:

$$\beta_1^H = K_1 = 10^{13.5} \quad \beta_2^H = K_1 K_2 = 10^{13.5} \times 10^{7.3} = 10^{20.8}$$

(1) pH=10.0 时,

$$\alpha_{m(H)} = 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 = 1 + 10^{13.5} \times 10^{-10.0} + 10^{20.8} \times 10^{-20.0} = 10^{3.5}$$

$$pMg_t = \lg K'_{MgIn} = \lg K_{MgIn} - \lg \alpha_{In(H)} = 7.6 - 3.5 = 4.1$$

(2) 由(1) pH=10.0 时,  $pMg_{ep} = pMg_t = 4.1$

查表可知  $\lg K_{MgY} = 8.7$ , pH=10.0 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.45$ 。

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 无副反应}, \quad \alpha_Y = \alpha_{Y(H)} = 10^{0.45} \quad c_{Mg, sp} = 10^{-2.00} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{所以 } \lg K'_{MgY} = \lg K_{MgY} - \lg \alpha_Y = 8.7 - 0.45 = 8.25$$

$$pMg_{sp} = \frac{pc_{Mg, sp} + \lg K'_{MgY}}{2} = \frac{2.00 + 8.25}{2} = 5.13$$

$$\Delta pMg = pMg_{ep} - pMg_{sp} = 4.1 - 5.13 = -1.03$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pMg} - 10^{-\Delta pMg}}{\sqrt{c_{Mg, sp} \cdot K'_{MgY}}} \times 100\% = \frac{10^{-1.03} - 10^{1.03}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{8.25}}} \times 100\% \approx -0.8\%$$

(3) pH=10.0 时, 用 EBT 为指示剂时,  $E_t = 0.1\%$

为了减小终点误差, 应该使指示剂变色时的  $pM_{ep}$  尽量与计量点的  $pM_{sp}$  接近。与例 6—6 的结果相比, 当 pH=10.0 时, 用 EBT 为指示剂,  $pMg_{ep} = pMg_t = 5.4$ , 与计算的  $pMg_{sp}$  很接近, 而且在此酸度下变色敏锐, 因此选择 EBT 为指示剂是适宜的。

27. 实验证明, 在 pH=9.6 的氨性溶液中, 以铬黑 T 为指示剂, 用 0.02000mol·L<sup>-1</sup>EDTA 滴定 0.020mol·L<sup>-1</sup>Mg<sup>2+</sup> 时, 准确度很高, 试通过计算  $E_t$  证明之。已知  $\lg K_{Mg-EBT}=7.0$ , EBT 的  $pK_{a1}=6.3$ ,  $pK_{a2}=11.6$ 。

证明: 由题意铬黑 T 的逐级质子化常数:

$$K_1 = \frac{1}{K_{a_2}} = \frac{1}{10^{-11.6}} = 10^{11.6} \quad K_2 = \frac{1}{K_{a_1}} = \frac{1}{10^{-6.3}} = 10^{6.3}$$

则铬黑的累积质子化常数:

$$\beta_1^H = K_1 = 10^{11.6} \quad \beta_2^H = K_1 K_2 = 10^{11.6} \times 10^{6.3} = 10^{17.9}$$

pH=9.6 时,

$$\alpha_{EBT(H)} = 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 = 1 + 10^{11.6} \times 10^{-9.6} + 10^{17.9} \times 10^{-19.2} = 10^{2.0}$$

$$\text{故 } pMg_t = \lg K'_{Mg-EBT} = \lg K_{Mg-EBT} - \lg \alpha_{EBT(H)} = 7.0 - 2.0 = 5.0$$

查表可知  $\lg K_{MgY} = 8.7$ , pH=9.6 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 0.75$ 。

$Mg^{2+}$  无副反应,  $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} = 10^{0.75}$   $c_{Mg, sp} = 10^{-2.00} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

所以  $\lg K'_{MgY} = \lg K_{MgY} - \lg \alpha_Y = 8.7 - 0.75 = 7.95$

$$pMg_{sp} = \frac{pc_{Mg, sp} + \lg K'_{MgY}}{2} = \frac{2.00 + 7.95}{2} = 4.975$$

$$\Delta pMg = pMg_{ep} - pMg_{sp} = 5 - 4.975 = 0.025$$

代入式 (6—26b) 得:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pMg} - 10^{-\Delta pMg}}{\sqrt{c_{Mg, sp} \cdot K'_{MgY}}} \times 100\% = \frac{10^{0.025} - 10^{-0.025}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{7.95}}} \times 100\% = 0.01\%$$

28. 在 pH=5.0 时, 用 0.002000mol·L<sup>-1</sup>EDTA 滴定 0.0020 点站 mol·L<sup>-1</sup>Pb<sup>2+</sup>采用(1)HAc-NaAc 缓冲剂, 终点时  $C_{HAc} + C_{Ac^-} = 0.31 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (2)总浓度与上相同的六亚甲基四胺-HCl 缓冲剂(不与 Pb<sup>2+</sup>络合) 分别控制溶液的酸度, 选用二甲酚橙为指示剂, 计算两种情况时的终点误差, 并讨论为什么终点误差不同。已知 Pb<sup>2+</sup>-Ac<sup>-</sup>络合物的累积形成常数  $\lg \beta_1 = 1.9$ ,  $\log \beta_2 = 3.3$ ; pH=5.0 时,  $\lg K'_{Pb-XO} = 7.0$ 。

解. (1) ∵  $c_{Ac^-} + c_{HAc} = 0.31$

$$pH = pKa + \lg \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4.74 + \lg \frac{c_{Ac^-}}{0.31 - c_{Ac^-}} = 5.00$$

$$\lg \frac{c_{Ac^-}}{0.31 - c_{Ac^-}} = 0.26 \quad c_{Ac^-} = 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

根据式 (6—15a) 得:

$$\alpha_{Pb(Ac^-)} = 1 + \beta_1 [Ac^-] + \beta_2 [Ac^-]^2 = 1 + 10^{1.9} (10^{-0.7}) + 10^{3.3} (10^{-0.7})^2 = 10^{1.98}$$

$$\text{pH}=5.0 \text{ 时}, \lg \alpha_{Y(H)} = 6.45 \quad \lg K_{PbY} = 18.04$$

$$\lg K'_{PbY} = \lg K_{PbY} - \lg \alpha_{Pb} - \lg \alpha_Y = 18.04 - 6.45 - 1.98 = 9.61$$

$$pPb_{sp} = \frac{pc_{Pb, sp} + \lg K'_{PbY}}{2} = \frac{3.00 + 9.61}{2} = 6.31$$

$$pPb_t = \lg K'_{Pb-x0} = 7.0$$

因为 Pb<sup>2+</sup>此时有副反应, 根据式 (6—25) 得:

$$pPb_{ep} = pPb_t - \lg \alpha_{Pb} = 7.0 - 1.98 = 5.02$$

$$\Delta pPb = pPb_{ep} - pPb_{sp} = 5.02 - 6.31 = -1.29$$

代入式(6-26b)得:

$$Et = \frac{10^{\Delta p_{Pb}} - 10^{-\Delta p_{Pb}}}{\sqrt{c_{Pb,sp} \cdot K'_{PbY}}} \times 100\% = \frac{10^{-1.29} - 10^{1.29}}{\sqrt{10^{-3.00} \times 10^{9.61}}} \times 100\% = -1\%$$

$$(2) \quad pH=5.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{Y(H)} = 6.45 \quad \lg K_{PbY} = 18.04$$

$$\lg K'_{PbY} = \lg K_{PbY} - \lg \alpha_Y = 18.04 - 6.45 = 11.59$$

$$pPb'_{sp} = \frac{pc_{Pb,sp} + \lg K'_{PbY}}{2} = \frac{3 + 11.59}{2} = 7.30$$

$$pPb'_{ep} = pPb_t = \lg K'_{Pb-x0} = 7.0$$

$$\Delta pPb' = pPb'_{ep} - pPb'_{sp} = 7.0 - 7.30 = -0.30$$

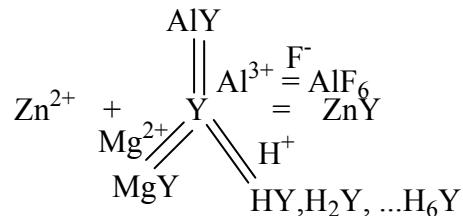
$$Et = \frac{10^{\Delta p_{Pb'}} - 10^{-\Delta p_{Pb'}}}{\sqrt{c_{Pb,sp} \cdot K'_{PbY}}} \times 100\% = \frac{10^{-0.30} - 10^{0.30}}{\sqrt{10^{-3.00} \times 10^{11.59}}} \times 100\% = -0.007\%$$

29..溶液中有  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  三种离子(浓度均为  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，加入  $\text{NH}_4\text{F}$  使在终点时的氟离子的浓度  $[\text{F}^-] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问能否在  $pH=5.0$  时选择滴定  $\text{Zn}^{2+}$ 。

解: 查附录—之表 4,  $pH=5.0$  时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$

由附录—之表 3 可知,  $K_{\text{ZnY}} = 16.59$        $K_{\text{AlY}} = 16.3$        $K_{\text{MgY}} = 8.7$

溶液中的平衡关系可表示如下:



$pH=5.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 0.0$

对于  $\text{Al}^{3+}$        $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Al}(F)} &= 1 + \beta_1[F] + \beta_2[F]^2 + \beta_3[F]^3 + \beta_4[F]^4 + \beta_5[F]^5 + \beta_6[F]^6 \\ &= 1 + 10^{6.13}(10^{-1}) + 10^{11.15}(10^{-1})^2 + 10^{15.0}(10^{-1})^3 + 10^{17.75}(10^{-1})^4 + 10^{19.37}(10^{-1})^5 + 10^{19.84}(10^{-1})^6 \\ &= 3.59 \times 10^{14} = 10^{14.56} \end{aligned}$$

$$\text{故得} \quad \lg K'_{AlY} = 16.3 - 6.45 - 14.56 = -4.71$$

对于  $\text{Mg}^{2+}$        $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$

$$\lg K'_{MgY} = 8.7 - 6.45 = 2.25$$

对于  $\text{Zn}^{2+}$        $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$

$$\alpha_{Y(Mg)} = 1 + c_{Mg,sp} K'_{MgY} = 1 + 1.00 \times 10^{-2} \times 10^{2.25} = 2.78$$

$$[Al^{3+}] = \frac{c_{Al,sp}}{\alpha_{Al^{3+}}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{3.59 \times 10^{14}} = 2.78 \times 10^{-17} mol/L$$

$$\alpha_{Y(Al)} = 1 + [Al^{3+}] K'_{AlY} = 1 + 2.78 \times 10^{-17} \times 10^{-4.71} = 5.42 \times 10^{-22}$$

$$\alpha_{Y(Zn)} = \alpha_{Y(Al)} + \alpha_{Y(Mg)} + \alpha_{Y(H)} - 2 = 5.42 \times 10^{-22} + 2.78 + 10^{6.45} - 2 = 10^{6.45}$$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.50 - 6.45 = 10.05$$

故可以在 pH=5.0 时选择滴定 Zn<sup>2+</sup>。

30. 浓度均为  $2.0 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$  的 Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>混合溶液，欲在 pH=6.0 时，用 0.02000 mol·L<sup>-1</sup>EDTA 滴定其中的 Cd<sup>2+</sup>，试问：(1) 用 KI 掩蔽混合溶液中的 Hg<sup>2+</sup>，使终点时碘离子的浓度  $[I] = 0.010 mol \cdot L^{-1}$  能否完全掩蔽？ $\lg K'_{cdY}$  为多少？(2) 已知二甲酚橙与 Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>都显色，在 pH=6.0 时  $\lg K'_{HG-XO} = 9.0$ ,  $\lg K'_{Cd-XO} = 5.5$ , 能否用二甲酚橙作滴定 Cd<sup>2+</sup>的指示剂（即此时 Hg<sup>2+</sup>是否会与指示剂显色）？(3) 若能以二甲酚橙作指示剂，终点误差为多少？

解：查附录—之表 2，Hg—I 络合物的各级积累形成常数  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$  分别为：

12.87, 23.82, 27.60 和 29.83

Cd—I 络合物的各级积累形成常数  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$  分别为：

2.10; 3.43; 4.49; 5.41

$$[I] = 10^{-2.00} mol \cdot L^{-1}, c_{Hg^{2+}} = 10^{-1.70} mol \cdot L^{-1}$$

根据式得：

$$\begin{aligned} \delta_0 &= \delta_{Hg^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[I^-] + \beta_2[I^-]^2 + \beta_3[I^-]^3 + \beta_4[I^-]^4} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{12.87}(10^{-2.00}) + 10^{23.82} \times (10^{-2.00})^2 + 10^{27.60} \times (10^{-2.00})^3 + 10^{29.83} \times (10^{-2.00})^4} \\ &= 10^{-22.03} \end{aligned}$$

$$\text{则 } [Hg^{2+}]_{sp} = \delta_0 \cdot c_{Hg^{2+}} = 10^{-22.03} \times 10^{-1.70} = 10^{-23.73} mol \cdot L^{-1}$$

可以完全掩蔽。

查附录—之表 3,  $\lg K_{CdY} = 16.46$ ,

$$\alpha_{Cd(I)} = 1 + \sum_i \beta_i [I]^i = 1 + 10^{2.10} \times 0.01 + 10^{3.43} \times 0.01^2 + 10^{4.49} \times 0.01^3 + 10^{5.41} \times 0.01^4 = 10^{1.43}$$

查附录—之表 4, pH=6.0 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 4.65$

$$\lg K'_{CdY} = \lg K_{CdY} - \lg \alpha_{Cd(I)} - \lg \alpha_{Y(H)} = 16.46 - 1.43 - 4.65 = 10.38$$

(2) 在 pH=6.0 时, 用二甲酚橙做指示剂

$$\lg c_{Hg,sp} K'_{HgIn} = \lg 10^{-23.73} \times 10^{9.00} = -14.73 < -1$$

所以在此酸度下可以用二甲酚橙作滴定  $\text{Cd}^{2+}$  的指示剂。

(3) 由 (1) 得  $\lg K'_{\text{CdY}} = 10.38$  pH=6.0 时,

$$p\text{Cd}_{sp} = \frac{1}{2}(p\text{c}_{\text{Cd},sp} + \lg K'_{\text{CdY}}) = \frac{1}{2}(2.00 + 10.38) = 6.19$$

$$p\text{Cd}_{ep} = p\text{Cd}_t = 5.5$$

$$\Delta p\text{Cd} = p\text{Cd}_{ep} - p\text{Cd}_{sp} = 5.5 - 6.19 = -0.69$$

代入式 (6—26b) 得:

$$E_t = \frac{10^{\Delta p\text{Cd}} - 10^{-\Delta p\text{Cd}}}{\sqrt{c_{\text{Cd},sp} \cdot K'_{\text{CdY}}}} \times 100\% = \frac{10^{-0.69} - 10^{0.69}}{\sqrt{10^{-2.00} \times 10^{10.38}}} \times 100\% = -0.03\%$$

31. 浓度为  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  混合溶液, 欲用 0.02000 时  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 分别滴定, 试问: (1) 有无可能分步滴定? (2) 若在 pH=3.0 时滴定  $\text{Th}^{4+}$ , 能否直接准确滴定? (3) 滴定  $\text{Th}^{4+}$  后, 是否可能滴定  $\text{La}^{3+}$ ? 讨论滴定  $\text{La}^{3+}$  适宜的酸度范围, 已知  $\text{La}(\text{OH})_3$  的  $K_{\text{sp}} = 10^{-18.8}$ . (4) 滴定  $\text{La}^{3+}$  时选择何种指示剂较为适宜? 为什么? 已知 pH≤2.5 时,  $\text{La}^{3+}$  不与二甲酚橙显色。

解: (1) 查附录—之表 3,  $\lg K_{\text{ThY}} = 23.2$ ,  $\lg K_{\text{LaY}} = 15.50$

$$\Delta \lg K = \lg K_{\text{ThY}} - \lg K_{\text{LaY}} = 7.7 > 6.$$

由于络合物的形成常数相差很大, 可以分步滴定。

(2) pH=3.0 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 10.60$  由于络合物的形成常数相差很大, 所以滴定  $\text{Th}^{4+}$  时,

$$[\text{La}^{3+}] \approx 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{Y(\text{La})} = 1 + K_{\text{LaY}} [\text{La}^{3+}] = 1 + 10^{15.50} \times 10^{-2.00} = 10^{13.50}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(\text{La})} - 1 = 10^{10.60} + 10^{13.50} - 1 \approx 10^{13.50}$$

$$\lg \alpha_Y = 13.50$$

$$\lg K'_{\text{ThY}} = \lg K_{\text{ThY}} - \lg \alpha_Y = 23.2 - 13.50 = 9.7$$

$$\lg c_{\text{Th},sp} K'_{\text{ThY}} = 7.7 > 6$$

可以在 pH=3.0 时直接准确滴定  $\text{Th}^{4+}$ 。

(3) 已知  $\lg K_{\text{LaY}} = 15.50$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  的  $K_{\text{sp}} = 10^{-18.8}$ ,  $c_{\text{La}} = 10^{-1.70} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{La},sp} = 10^{-2.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据式(6—28a)得:  $\lg \alpha_{Y(H)(\text{max})} = \lg c_{\text{La},sp} K_{\text{LaY}} - 6 = -2.00 + 15.50 - 6 = 7.50$

查附录—之表 4, pH=4.5 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 7.44$  这是滴定  $\text{La}^{3+}$  的最高酸度。

$$\text{若} [\text{La}^{3+}] = c_{\text{La}}, \text{最低酸度} [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[\text{La}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{10^{-2.00}}} = 10^{-5.60} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH}=5.60 \quad \text{pH}=8.40$$

滴定  $\text{Th}^{4+}$  后, 有可能滴定  $\text{La}^{3+}$ , 滴定  $\text{La}^{3+}$  适宜的酸度范围为  $\text{pH}=5 \sim 8$ 。

(4) 由(3)知, 滴定  $\text{La}^{3+}$  适宜的酸度范围为  $\text{pH}=5 \sim 8$ 。二甲酚橙指示剂在  $\text{pH}=5 \sim 6$  时达到终点溶液由紫红色变为亮黄色十分敏锐。而在  $\text{pH} \leq 2.5$  时,  $\text{La}^{3+}$  不与二甲酚橙显色。

32. 溶解 4.013g 含有镓和铟化合物的试样并稀释至 100.0 mL。移取 10.00mL 该试样调节至合适的酸度后, 以  $0.01036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 滴定之, 用去 36.32mL。另取等体积试样用去 0.01142 一摩尔/L TTHA (三亚乙基四胺六乙酸) 18.43 mL 滴定至终点。计算试样中镓和铟的质量分数。已知镓和铟分别与 TTHA 形成 2:1 ( $\text{Ga}_2\text{L}$ ) 和 1:1 ( $\text{InL}$ ) 络合物。

解: 由题意  $\text{Ga : Y} = 1 : 1$   $\text{In : Y} = 1 : 1$  (1)

$\text{Ga : L} = 2 : 1$   $\text{In : L} = 1 : 1$  (2)

即形成  $\text{Ga}_2\text{L}$  和  $\text{InL}$  络合物,

$$n_{\text{Y 总}} = 0.01036 \times 36.32 \times 10^{-3} = 0.0003763 \text{ mol}$$

$$n_{\text{L 总}} = 0.01142 \times 18.43 \times 10^{-3} = 0.0002105 \text{ mol}$$

$$\text{故 } n_{\text{Y 总}} - n_{\text{L 总}} = 0.0003763 - 0.0002105 = 0.0001658 \text{ mol}$$

则与镓络合的物质的量为

$$n_{\text{Ga}} = 2(n_{\text{Y 总}} - n_{\text{L 总}}) = 0.0001658 \times 2 = 0.0003316 \text{ mol}$$

$$\text{Ca\%} = \text{Ga\%} = \frac{0.0003316 \times M_{\text{Ga}} \times \frac{100}{10}}{4.013} \times 100\% = 5.76\%$$

$$\text{由公式 } A\% = [(V_T \times \frac{1}{1000} \times 100\% \times M_A) / S] \times 100\%$$

得络合用去的量:

$$V_T = \frac{5.76\% \times S \times 1000}{C_T \times M_A}$$

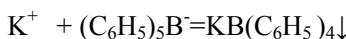
$$= \frac{5.76\% \times 4.013 \times \frac{10}{100} \times 1000}{0.01036 \times 69.723} = 32.00 \text{ ml}$$

$$In\% = \frac{V_T \times \frac{1}{1000} \times C_T \times M_A}{S} \times 100\%$$

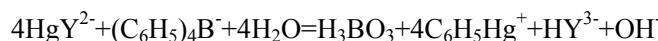
$$= \frac{(36.62 - 32.00) \times \frac{1}{1000} \times 0.01036 \times 114.818}{4.013 \times \frac{10}{100}} \times 100\%$$

$$= 1.28\%$$

33. 有一矿泉水试样 250.0mL, 其中  $\text{K}^+$  用下述反应沉淀:



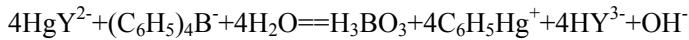
沉淀经过滤、洗涤后溶于一种有机溶剂中, 然后加入过量的  $\text{HgY}^{2-}$ , 则发生如下反应:



释出的 EDTA 需  $29.64 \text{ mL} \cdot 0.05580 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Mg}^{2+}$  溶液滴定至终点, 计算矿泉水中  $\text{K}^+$  的浓度,

用  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  表示。

解: 由  $\text{K}^+ + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^- \rightleftharpoons \text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



知.  $\text{K}^+$ :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ :  $\text{HY}^{3-}$ =1: 1: 4

$\text{Mg}:\text{Y}=1:1$

$$\text{则 } n_Y = n_{\text{Mg}} = \frac{1}{1000} \times 29.64 \times 0.05580 \text{ mol}$$

$$\text{则 } n_{\text{K}^+} = \frac{\frac{1}{1000} \times 29.64 \times 0.05580}{4} \text{ mol}$$

$$c_{\text{K}^+} = \frac{\frac{1}{1000 \times 4} \times 29.64 \times 0.05580 \times 1000 \times 39.10}{0.25} = 64.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

34. 称取 0.5000g 煤试样, 熔融并使其中硫完全氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。溶解并除去重金属离子后。加入 0.05000mol·L<sup>-1</sup> $\text{BaCl}_2$  20.00mL, 使生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀。过量的  $\text{Ba}^{2+}$  用 0.02500mol·L<sup>-1</sup>EDTA 滴定, 用去 20.00mL。计算试样中硫的质量分数。

解: 所加  $\text{BaCl}_2$  物质的量  $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ ml} \times \frac{1}{1000}$

消耗去  $\text{BaCl}_2$  物质的量  $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ ml} \times \frac{1}{1000}$

用来沉淀  $\text{SO}_4^{2-}$  所消耗去  $\text{BaCl}_2$  物质的量

$$0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ ml} \times \frac{1}{1000} - 0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ ml} \times \frac{1}{1000}$$

此量即为  $\text{SO}_4^{2-}$  物质的量

故 煤样中硫的百分含量为:

$$\begin{aligned} S\% &= \frac{(0.05000 \times 20.00 \times \frac{1}{1000} - 0.02500 \times 20.00 \times \frac{1}{1000}) \times 32.07}{0.5000} \times 100\% \\ &= \frac{(0.05000 \times 20.00 \times \frac{1}{1000} - 0.02500 \times 20.00 \times \frac{1}{1000}) \times 32.07}{0.5000} \times 100\% \\ &= 3.21\% \end{aligned}$$

35. 称取 0.5000g 铜锌镁合金, 溶解后配成 100.0mL 试液。移取 25.00mL 试液调至 pH=6.0, 用 PAN 作指示剂, 用 37.30mL 0.05000mol·L<sup>-1</sup>EDTA 滴定  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ 。另取 25.00mL 试液调至 pH=10.0, 加 KCN 掩蔽  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  后, 用 4.10mL 等浓度的 EDTA 溶液滴定  $\text{Mg}^{2+}$ 。然后再滴加甲醛解蔽  $\text{Zn}^{2+}$ , 又用上述 EDTA 13.40mL 滴定至终点。计算试样中铜、锌、镁的质量分数。

解: 已知 滴定  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  时, 所消耗去 EDTA 溶液的体积分别为:

$$(37.30-13.40) \text{ mL}, 13.40 \text{ mL} \text{ 和 } 4.10 \text{ mL}$$

由教材 P<sub>355</sub> 表十四查得:  $M_{\text{Mg}}=24.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $M_{\text{Zn}}=65.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $M_{\text{Cu}}=63.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\text{试样的质量: } m = 0.5000 \text{ g} \times \frac{25.00}{100.0}$$

$$\begin{aligned}
 Mg\% &= \frac{4.10 \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times M_{Mg}}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% \\
 &= \frac{4.10 \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times 24.31}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 3.99\% \\
 Zn\% &= \frac{13.40 \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times M_{Zn}}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% \\
 &= \frac{13.40 \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times 65.39}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 35.05\% \\
 Cu\% &= \frac{(37.30 - 13.40) \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times M_{Cu}}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% \\
 &= \frac{(37.30 - 13.40) \times 0.05000 \times \frac{1}{1000} \times 63.55}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 60.75\%
 \end{aligned}$$

36. 称取含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的试样 0.2000g, 将其溶解, 在  $\text{pH}=2.0$  的热溶液中 ( $50^\circ\text{C}$  左右), 以碘基水杨酸为指示剂, 用  $0.020\ 00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定试样中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 用去 18.16mL, 然后将试样调至  $\text{pH}=3.5$ , 加入上述 EDTA 标准溶液 25.00mL, 并加热煮沸。再调试液  $\text{pH}=4.5$ , 以 PAN 为指示剂, 趁热用  $\text{CuSO}_4$  标准溶液 (每毫升含  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.005 000g) 返滴定, 用去 8.12mL。计算 试样中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数。

解: 设试样中含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为  $x\text{ g}$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{根据 } n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= \frac{1}{2} n_{\text{EDTA}} \\
 \frac{x}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} &= \frac{1}{2} \times C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \\
 \frac{x}{159.69} &= \frac{1}{2} \times 0.02000 \times 18.16 \times 10^{-3} \\
 \therefore x &= 2.900 \times 10^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\text{得 } \text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{2.900 \times 10^{-2}}{0.2000} \times 100\% = 14.50\%$$

又因为  $\text{Y}^{4-}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  同时配合存在

故 根据关系式  $n_{AlY^-} \sim n_{Y^{4-}} \sim n_{Cu^{2+}} \sim 2n_{Al_2O_3}$   
 $n_{CuSO_4} + 2n_{Al_2O_3} = n_{Y^{4-}}$

得

回

$$n_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} + 2n_{Al_2O_3} = 25.00 \times 0.02 \times 10^{-3}$$

$$\frac{8.12 \times 0.005000 \times 10^{-3}}{249.68} + 2n_{Al_2O_3} = 25.00 \times 0.02 \times 10^{-3}$$

则  $n_{Al_2O_3} = 1.687 \times 10^{-4} mol$

$$m_{Al_2O_3} = 1.687 \times 10^{-4} \times 101.96 = 0.0172 g$$

$$Al_2O_3 \% = \frac{0.0172}{0.2000} \times 100\% = 8.60\%$$

## 第七章 氧化还原滴定法

1. 条件电位和标准电位有什么不同? 影响电位的外界因素有哪些?

答: 标准电极电位  $E'$  是指在一定温度条件下(通常为 25°C)半反应中各物质都处于标准状态, 即离子、分子的浓度(严格讲应该是活度)都是 1mol/l(或其比值为 1)(如反应中有气体物质, 则其分压等于  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 固体物质的活度为 1)时相对于标准氢电极的电极电位。

电对的条件电极电位( $E^{0f}$ )是当半反应中氧化型和还原型的浓度都为 1 或浓度比为, 并且溶液中其它组分的浓度都已确定时, 该电对相对于标准氢电极电位(且校正了各种外界因素影响后的实际电极电位, 它在条件不变时为一常数)。由上可知, 显然条件电位是考虑了外界的各种影响, 进行了校正。而标准电极电位则没有校正外界的各种因素。

影响条件电位的外界因素有以下 3 个方面;

- (1) 配位效应;
- (2) 沉淀效应;
- (3) 酸浓度。

2. 是否平衡常数大的氧化还原反应就能应用于氧化还原中? 为什么?

答: 一般讲, 两电对的标准电位大于 0.4V ( $K > 10^6$ ), 这样的氧化还原反应, 可以用于滴定分析。

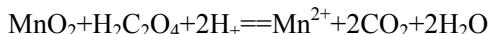
实际上, 当外界条件(例如介质浓度变化、酸度等)改变时, 电对的标准电位是要改变的, 因此, 只要能创造一个适当的外界条件, 使两电对的电极电位超过 0.4V, 那么这样的氧化还原反应也能应用于滴定分析。但是并不是平衡常数大的氧化还原反应都能应用于氧化还原滴定中。因为有的反应  $K$  虽然很大, 但反应速度太慢, 亦不符合滴定分析的要求。

3. 影响氧化还原反应速率的主要因素有哪些?

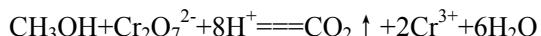
答: 影响氧化还原反应速度的主要因素有以下几个方面: 1) 反应物的浓度; 2) 温度; 3) 催化反应和诱导反应。

4. 常用氧化还原滴定法有哪几类? 这些方法的基本反应是什么?

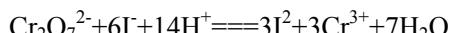
答: 1) 高锰酸钾法.  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ .



2) 重铬酸甲法.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



3) 碘量法  $3\text{I}^- + 6\text{HO}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ,



5. 应用于氧化还原滴定法的反应具备什么条件?

答: 应用于氧化还原滴定法的反应, 必须具备以下几个主要条件:

- (1) 反应平衡常数必须大于  $10^6$ , 即  $\Delta E > 0.4 \text{ V}$ 。
- (2) 反应迅速, 且没有副反应发生, 反应要完全, 且有一定的计量关系。
- (3) 参加反应的物质必须具有氧化性和还原性或能与还原剂或氧化剂生成沉淀的物质。
- (4) 应有适当的指示剂确定终点。

6. 化学计量点在滴定曲线上的位置与氧化剂和还原剂的电子转移数有什么关系?

答: 氧化还原滴定曲线中突跃范围的长短和氧化剂与还原剂两电对的条件电位(或标准电位)相差的大小有关。电位差  $\Delta E$  较大, 突跃较长, 一般讲, 两个电对的条件电位或标准电位之差大于 0.20V 时, 突跃范围才明显, 才有可能进行滴定,  $\Delta E$  值大于 0.40V 时, 可选用氧化还原指示剂(当然也可以用电位法)指示滴定终点。

当氧化剂和还原剂两个半电池反应中,转移的电子数相等,即  $n_1=n_2$  时,则化学计量点的位置恰好在滴定突跃的中(间)点。如果  $n_1 \neq n_2$ ,则化学计量点的位置偏向电子转移数较多(即  $n$  值较大)的电对一方;  $n_1$  和  $n_2$  相差越大,化学计量点偏向越多。

7.试比较酸碱滴定、络合滴定和氧化还原滴定的滴定曲线,说明它们共性和特性。

答: 酸碱滴定、配位滴定和氧化还原滴定的滴定曲线共性是:

- 1) 在滴定剂不足 0.1% 和过量 0.1% 时,三种滴定曲线均能形成突跃;
- 2) 均是利用滴定曲线的突跃,提供选择指示剂的依据。其特性是:酸碱滴定曲线是溶液的 pH 值为纵坐标,配位滴定的滴定曲线以 pM 为纵坐标,而氧化还原滴定曲线是以 E 值为纵坐标,其横坐标均是加入的标准溶液。

8.氧化还原滴定中的指示剂分为几类?各自如何指示滴定终点?

答: 氧化还原滴定中指示剂分为三类:

(1) 氧化还原指示剂。是一类本身具有氧化还原性质的有机试剂,其氧化型与还原型具有不同的颜色。进行氧化还原滴定时,在化学计量点附近,指示剂或者由氧化型转变为还原型,或者由还原型转变为氧化型,从而引起溶液颜色突变,指示终点。

(2) 自身指示剂。利用滴定剂或被滴定液本身的颜色变化来指示终点。

(3) 专属指示剂。其本身并无氧化还原性质,但它能与滴定体系中的氧化剂或还原剂结合而显示出与其本身不同的颜色。

9.氧化还原指示剂的变色原理和选择与酸碱指示剂有何异同?

答: 氧化还原滴定所用的指示剂分为两个类型:氧化还原指示剂和其他指示剂。后者的变色原理和选择与酸碱指示剂无有任何异同点。而前者——氧化还原指示剂的变色原理和选择与酸碱指示剂的异同点如下:

①酸碱指示剂的变色主要与溶液的酸度(pH 值)有关;而氧化还原指示剂的变色主要是决定于其氧化型和还原型(两型的颜色不同)的颜色。

②酸碱指示剂变色和氧化还原指示剂变色均有变色点;两者均有变色范围。

③酸碱指示剂和氧化还原指示剂的选择均与滴定曲线的突跃范围有关。酸碱指示剂是范围,而氧化还原指示剂则是电位范围。其颜色强度的变化均是从 10 变到 0.1 的关系。

④酸碱指示剂的变色除与溶液的值有关外,而指示剂本身也有结构变化;氧化还原指示剂则只与电位有关。

10.在进行氧化还原滴定之前,为什么要进行预氧化或预还原的处理?预处理时对所用的预氧化剂或还原剂有哪些要求?

答: 在进行氧化还原滴定之前,为了能成功的完成氧化还原滴定,时常需要将被测定的组分处理成能与滴定剂迅速、完全并按照一定计量关系起反应的状态,或者处理成高价后用还原剂进行滴定,或者处理成低价后用氧化剂滴定。滴定前使被测组分转变为一定价态的步骤称为滴定前的预处理。预处理时对所用的氧化剂或还原剂有以下几点要求:

- (1) 反应进行完全而且速度要快;
- (2) 反应应该具有一定的选择性;
- (3) 过量的氧化剂或还原剂应易于除去;

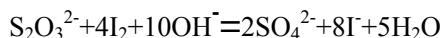
11.碘量法的主要误差来源有哪些?为什么碘量法不适宜在高酸度或高碱度介质中进行?

答: 碘量法的主要误差来源有以下几个方面:

- (1) 标准溶液的遇酸分解;
- (2) 碘标准溶液的挥发和被滴定碘的挥发;
- (3) 空气对 KI 的氧化作用;
- (4) 滴定条件的不适当。

由于碘量法使用的标准溶液和它们间的反应必须在中性或弱酸性溶液中进行。因为在

碱性溶液中, 将会发生副反应:



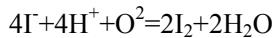
而且在碱性溶液中还会发生歧化反应:



如果在强碱性溶液中, 溶液会发生分解:



同时, 在酸性溶液中也容易被空气中的氧所氧化:



基于以上原因, 所以碘量法不适宜在高酸度或高碱度介质进行。

12. 比较用  $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$  和  $Ce(SO_4)_2$  作滴定剂的优缺点。

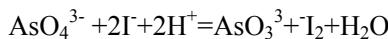
和作滴定剂的优缺点见下表

	$KMnO_4$	$K_2Cr_2O_7$	$Ce(SO_4)_2$
优点	酸性条件下氧化性强, 可以直接或间接滴定许多有机物和无机物, 应用广泛, 且可作为自身指示剂	易提纯且稳定, 可直接配制, 可长期保存和使用, 在 $HCl$ 中可直接滴定 $Fe^{2+}$	易提纯, 可直接配制, 稳定可长期放置, 可在 $HCl$ 中用 $Ce^{2+}$ 滴定 $Fe^{2+}$ 而不受影响, 反应简单, 副反应少。
缺点	其中常含有少量杂质, 其易与水和是空气等还原性物质反应, 标准溶液不稳定, 标定后不易长期使用, 不能用还原剂直接滴定来测 $MnO_4^-$	本身显橙色, 指示灵敏度差, 且还原后显绿色掩盖橙色, 不能作为自身指示剂	价钱昂贵

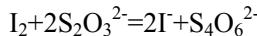
13. 设计一个分别测定混合溶液中  $AsO_3^{3-}$  和  $AsO_4^{3-}$  的分析方案(原理、简单步骤和计算公式)。

答: 分别测定  $AsO_3^{3-}$  和  $AsO_4^{3-}$  碘量法分析方案如下:

(1) 于  $AsO_4^{3-}$ 、 $AsO_3^{3-}$  的混合溶液中, 在酸性条件下, 加过量 KI, 此时  $AsO_4^{3-}$  与 I<sup>-</sup> 反应:

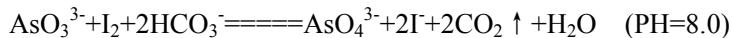


析出的 I<sub>2</sub> 用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定:



由  $Na_2S_2O_3$  溶液的浓度( $C_{Na_2S_2O_3}$ )和用去的体积( $V_{Na_2S_2O_3}$ )即可求得  $AsO_4^{3-}$  的含量。

另外, 在取一定量的  $AsO_4^{3-}$  和  $AsO_3^{3-}$  混合溶液, 加  $NaHCO_3$  在  $pH=8.0$  的条件下, 用 I<sub>2</sub> 标准溶液滴定溶液的  $AsO_3^{3-}$ :



根据 I<sub>2</sub> 溶液的浓度( $C_{I_2}$ )和消耗的体积( $V_{I_2}$ )即可求  $AsO_3^{3-}$  的量。

(2) 测定步骤

①  $AsO_4^{3-}$  的测定

移取混合试液 25.00ml 于锥形瓶中, 加酸和过量 KI, 析出的 I<sub>2</sub>, 用  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定, 快到终点时加入淀粉指示剂, 继续  $Na_2S_2O_3$  用滴定, 终点时溶液由蓝色变为无色。由下式计算  $AsO_4^{3-}$  的含量(以 g/ml 表示):

$$AsO_4^{3-} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3} \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{2} \times M_{AsO_4^{3-}}}{25.00}$$

(2)  $\text{AsO}_3^{3-}$  的测定

量取  $\text{AsO}_3^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$  混合溶液 25.00ml, 若试液为碱性, 可取酸调至微酸性后, 加一定量  $\text{NaHCO}_3$ , 用  $\text{I}_2$  标准溶液滴定  $\text{AsO}_3^{3-}$ , 用淀粉作指示剂, 终点时溶液由无色变为蓝色, 然后由下式计算  $\text{AsO}_3^{3-}$  的含量 (以 g/ml 表示):

$$\text{AsO}_3^{3-} = \frac{C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_{2x}} \times \frac{1}{100} M_{\text{AsO}_3^{3-}}}{25.00}$$

14. 在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  三种离子的混合物溶液中, 欲将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 而又不使  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  氧化在常用的氧化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  中应选择哪一种?

答: 选用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  氧化剂即能满足上述要求, 因为:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{V}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{V}$$

$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.395 \text{V}$$

$$E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1.087 \text{V}$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0.621 \text{V}$$

又标准电极电位可知:  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  的电位低于  $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$  而  $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}$  高于  $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$  故只能将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 而不能将  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  氧化。如果选用  $\text{KMnO}_4$  时则能将其氧化。

15. 计算在 1mol/L  $\text{HCl}$  溶液中, 当  $[\text{Cl}^-]=1.0 \text{ mol/L}$  时,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电对的条件电位。

解: 经查表在 1mol/l 的溶液中,  $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0.7994 \text{V}$

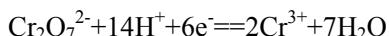
$$\because E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \times \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} = 0.7994 + 0.0592 \times \lg [\text{Ag}^+]$$

$$\text{又} \because [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l} \quad K_{\text{sp}}[\text{AgCl}] = \frac{1}{1.8} \times 10^{-10}$$

$$\therefore E = 0.7994 + 0.0592 \times \lg \frac{1}{1.8} \times 10^{-10} = 0.22 \text{V}$$

16. 计算在 1.5mol/L  $\text{HCl}$  介质中, 当  $c_{\text{Cr(VI)}}=0.10 \text{ mol/L}$ ,  $c_{\text{Cr(III)}}=0.020 \text{ mol/L}$  时  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  电对的电极电位。

解: 附录中没有该电对相应的条件电位值, 采用相近 1mol/L 的介质中  $E^0=1.00 \text{V}$  代替



当  $C_{\text{Cr(VI)}}=0.10 \text{ mol/L}$      $C_{\text{Cr(III)}}=0.020 \text{ mol/L}$

$$E = E^0_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr(VI)}}}{C_{\text{Cr(III)}}} = 1.02 \text{V}$$

$$= 1.01 \text{V}$$

17. 计算  $\text{pH}=10.0$ ,  $[\text{NH}_4^+]+[\text{NH}_3]=0.20 \text{ mol/L}$  时  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对条件电位。若  $C_{\text{Zn(II)}}=0.020 \text{ mol/L}$ , 体系的电位是多少?

解: 已知  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}=-0.763 \text{V}$ ,  $\text{Zn}-\text{NH}_3$  络合物的  $\lg \beta_1 - \lg \beta_4$  分别为 2.27, 4.61, 7.01, 9.06.

$$[\text{HO}^-]=10^{-4}, \text{pKa}=9.26$$

$$1) \quad \text{pH}=\text{pKa}+\lg[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (1)$$

$$10.0=9.26+\lg[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (1)$$

$$C_{\text{NH}_3}=[\text{NH}_4^+]+[\text{NH}_3]=0.20 \quad (2)$$

(1)、(2)联立解得  $[NH_3]=0.169 \text{ mol/L}$

$$\therefore \alpha_{Zn} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4$$

$$= 1 + 10^{2.27} \times 0.169 + 10^{4.61} \times (0.169)^2 + 10^{7.01} \times (0.169)^3 + 10^{9.06} \times (0.169)^4 \\ = 9.41 \times 10^5$$

$$\therefore E = E^0 + \frac{0.059}{2} \times \lg \frac{1}{\alpha_{Zn}} = -0.763 + \frac{0.059}{2} \times \lg \frac{1}{9.41 \times 10^5} = -0.94 \text{ V}$$

$$2) \text{ 若 } [Zn^{2+}] = 0.020 \text{ mol/L}, \text{ 则 } E = -0.94 + \frac{0.059}{2} \times \lg 0.02 = -0.99 \text{ V}$$

18. 分别计算  $[H^+] = 2.0 \text{ mol/L}$  和  $\text{pH}=2.00$  时  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  电对的条件电位。

解: 在酸性溶液中的反应为,  $MnO_4^- + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ , 经查表  $E^0 = 1.51 \text{ V}$

$$\text{当 } [H^+] = 2.0 \text{ mol/L}, \quad E = E^0 + \frac{0.059}{5} \times \lg [H^+]^8 = 1.54 \text{ V}$$

$$\text{当 } [H^+] = 0.01 \text{ mol/L}, \quad E = E^0 + \frac{0.059}{2} \times \lg [H^+]^8 = 1.32 \text{ V}.$$

19. 用碘量法测定铬铁矿中铬的含量时, 试液中共存的  $Fe^{3+}$  有干扰。此时若溶液的  $\text{pH}=2.0$ ,  $Fe(\text{III})$  的浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$ ,  $Fe(\text{II})$  的浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 加入 EDTA 并使其过量的浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$ 。问此条件下,  $Fe^{3+}$  的干扰能否被消除?

解: 已知  $[Fe^{3+}] = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{EDTA} = 0.10 \text{ mol/L}$ 。查表知:  $\text{pH}=2.0$  时,  $\lg \alpha_{(H)} = 13.51$ ,  $\lg K_{FeY} = 25.1$ ,  $\lg K_{FeY2} = 14.32$

$$\therefore K'_{MY} = K_{MY} \times \alpha_{(H)} \quad \text{故:}$$

$$\lg K'_{FeY} = \lg K_{FeY} - \lg \alpha_{(H)} = 25.1 - 13.51 = 11.59$$

$$\lg K'_{FeY2} = \lg K_{FeY2} - \lg \alpha_{(H)} = 14.32 - 13.51 = -0.19$$

根据:  $Fe + Y \rightleftharpoons FeY$  得:

$$[Fe^{3+}] = 0.1 / 0.1 \times 10^{-11.59} = 10^{-11.59} \text{ mol/L}; [Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} / 0.1 \times 10^{-0.19} = 10^{-4.81} \text{ mol/L};$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + 0.059 \times \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.37 \text{ V}$$

$$0.37 \text{ V} < E_{I2/I} = 0.54 \text{ V}$$

$\therefore$  能排除。

20. 已知在  $1 \text{ mol/L HCl}$  介质中,  $Fe(\text{III})/Fe(\text{II})$  电对的  $E^0 = 0.70 \text{ V}$ ,  $Sn(\text{IV})/Sn(\text{II})$  电对的  $E^0 = 0.14 \text{ V}$ 。求在此条件下, 反应  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$  的条件平衡常数。

解: 已知  $E^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.70 \text{ V}$ ,  $E^0 Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0.14 \text{ V}$

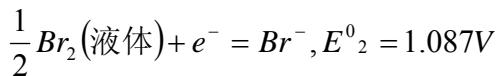
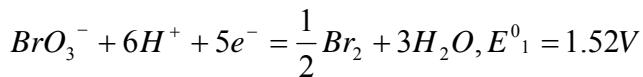
对于反应  $2Fe^{3+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{2+}$

$$\text{则, } \lg K' = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059} = \frac{2 \times (0.70 + 0.14)}{0.059} = 18.98$$

$$K' = 9.5 \times 10^5$$

21. 对于氧化还原反应  $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$  (1) 求此反应的平衡常数 (2) 计算当溶液的  $\text{pH}=7.0$ ,  $[BrO_3^-] = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $[Br^-] = 0.70 \text{ mol/L}$  时, 游离溴的平衡浓度。

解: 1) 与此有关的两个半电池反应为



根据式 (9-18) 可得:

$$\lg K = \frac{n(E^0_1 - E^0_2)}{0.059} = \frac{5 \times (1.52 - 1.09)}{0.059} = 36.44$$

$$K = 2.8 \times 10^{36}$$

$$2) \quad K = \frac{[Br_2]^3}{[BrO_3^-] \times [Br^-]^5 \times [H^+]^6}$$

$$[H^+] = 10^{-7} mol/l, [Br^-] = 0.70 mol/l, [BrO_3^-] = 0.1000 mol/l$$

将 K 值及其他有关数据带入,

$$2.8 \times 10^{36} = \frac{[Br_2]^3}{0.10 \times (0.70)^5 \times (10^{-7})^6}$$

$$[Br_2] = 3.6 \times 10^{-3} (mol/l)$$

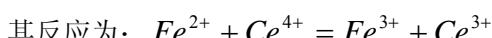
22. 在 0.5mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中, 等体积的 0.60mol/LFe<sup>2+</sup>溶液与 0.20mol/LCe<sup>4+</sup>溶液混合。反应达到平衡后, Cr<sup>4+</sup>的浓度为多少?

解: 附录中没有与之相应的电位值, 可用 1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 代替。

$$E^0_1 = 1.44V, E^0_2 = 0.68V$$

因为是等体积混合,  $C_0^1 = 0.3mol/l, C_0^2 = 0.1mol/l$

$$E = E^0_1 + 0.059 \times \lg \frac{C_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{3+}}}, E = E^0_2 + 0.059 \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

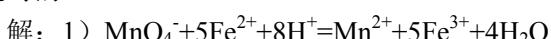


当体系达到平衡, E 为定值

$$E = 0.68 + 0.059 \times \lg \frac{0.1}{0.3 - 0.1} = 0.66V, E = 1.44 + 0.059 \times \lg \frac{C_{Ce^{4+}}}{0.1}$$

$$C_{Ce^{4+}} = 6.02 \times 10^{-15} (mol/l)$$

23. 在 1mol/LHClO<sub>4</sub> 介质中, 用 0.02000mol/LKMnO<sub>4</sub> 滴定 0.10mol/LFe<sup>2+</sup>, 试计算滴定分数分别为 0.50, 1.00, 2.00 时体系的电位。已知在此条件下, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> 的电对的  $E^0 = 1.45V$ , Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 电对的  $E^0 = 0.73V$ 。



当 f=0.5 时

$$f = \frac{5[MnO_4^-]}{[Fe^{2+}]} \times \frac{V}{V_0} = 0.50$$

$$V = 0.50V_0$$

$$\text{又因为, } E = E^{\circ}_{\text{Fe}_3/\text{Fe}_2} + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E^{\circ} = 0.73V$$

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}] = 5 \times \frac{0.02000 \times 0.50V_0}{0.50V_0 + V_0} = 3.3 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.10 \times V_0 - 5V \times 0.02}{0.50V_0 + V_0}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.10 \times V_0 - 5 \times 0.5V_0 \times 0.02}{0.50V_0 + V_0} = 3.3 \times 10^{-2} (\text{mol/l}) [Fe^{3+}]$$

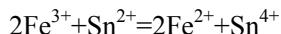
$$\therefore E = 0.73 + 0.059 \times \lg \frac{3.3 \times 10^{-2}}{3.3 \times 10^{-2}} = 0.73V.$$

同理可得: 2)  $E = 1.33V$ ,

3)  $E = 1.45V$

24. 在 0.10mol/LHCl 介质中, 用 0.2000mol/LFe<sup>3+</sup>滴定 0.10mol/LSn<sup>2+</sup>, 试计算在化学计量点时的电位及其突跃范围。在此条件下选用什么指示剂, 滴定终点与化学计量点是否一致? 已知在此条件下, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>电对的  $E^{\circ}=0.73V$ , Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>电对的  $E^{\circ}=0.07V$ 。

解: 用 Fe<sup>3+</sup>标准溶液滴定 Sn<sup>2+</sup>的反应如下;



查附表十一可知, 在 1mol/LHCl 介质中

$$E^{\circ f}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.14V \quad E^{\circ f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.70V$$

化学计量点 Sn<sup>2+</sup>前剩余 0.1% 时:

$$E = E^{\circ f}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + (0.059/2) \lg \frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}}$$

$$= 0.14 + (0.059/2) \lg 99.9/0.1$$

$$= 0.23V$$

当 Fe<sup>3+</sup>过量 0.1% 时,

$$E = E^{\circ f}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \log \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

$$= 0.70 + 0.059 \log \frac{0.1}{99.9}$$

$$= 0.52V$$

故其电位的突跃范围为 0.23—0.52V

化学计量点时的电位可由式 (9-22)

$$E_{sp} = (n_1 E_1^{\circ f} + n_2 E_2^{\circ f}) / (n_1 + n_2)$$

$$= (0.70 + 2 \times 0.14) / 3$$

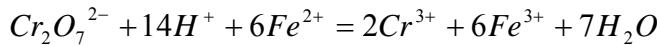
$$= 0.33V$$

在此滴定中应选用次甲基蓝作指示剂,  $E_{In}^{of}=0.36V$ , 由于  $E_{sp} \neq E_{In}^{of}$  故滴定终点和化学计量点不一致。

25. 分别计算在 1mol/LHCl 和 1mol/LHCl-0.5mol/LH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中, 用 0.1000mol/LK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 滴定 20.00mL 0.600mol/LFe<sup>2+</sup> 时化学计量点的电位。如果两种情况下都选用二苯胺磺酸钠作指示剂, 哪种情况的误差较小? 已知在两种条件下, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup> 的  $E^0=1.00V$ , 指示剂的  $E^0=0.85V$ . Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 电对在 1mol/LHCl 中的  $E^0=0.70V$ , 而在 1mol/LHCl 0.5mol/LH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中的  $E^0=0.51V$ 。

解:

反应:



$$\begin{aligned} \text{又 } \therefore E_{sp} &= \frac{6 \times E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 1 \times E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{[H^+]^{14}}{2 \times [Cr^{3+}]} \\ &= \frac{6 \times E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 1 \times E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{7} + \frac{0.059}{7} \log \frac{[H^+]^{14}}{2 \times [Cr^{3+}]} \end{aligned}$$

在化学计量点时,  $[Cr^{3+}] = 0.1000 mol/l$

1) 在 1mol/l HCl 中,

$$E_{sp} = \frac{1}{7} \left( 6 \times 1.00 + 1 \times 0.70 + 0.059 \log \frac{1}{2 \times 0.1000} \right) = 0.96V$$

2) 1mol/l HCl - 0.5mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

$$E_{sp} = \frac{1}{7} \left( 1.00 \times 6 + 1 \times 0.51 + 0.059 \log \frac{1}{2 \times 0.1000} \right) = 0.94V$$

26. 用 30.00ml 某 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液恰能氧化一定的 KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 同样质量的又恰能与 25.20mL 浓度为 0.2012mol/L 的 KOH 溶液反应。计算此 KMnO<sub>4</sub> 溶液的浓度。

解:  $n_{KHC_2O_4 \cdot H_2O} = 0.2012 \times 25.20 \times 10^{-3}$

$C_{KMnO_4} V_{KMnO_4} \times 5 = n_{KHC_2O_4 \cdot H_2O} \times 2$

$$\therefore C_{KMnO_4} \frac{0.2012 \times 25.20 \times 10^{-3} \times 2}{30.00 \times 10^{-3} \times 5} = 0.06760 mol/L$$

27. 某 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液的浓度为 0.02484mol/L, 求滴定度: (1) T<sub>KMnO<sub>4</sub>/Fe</sub>; (2) T<sub>KMnO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>;

(3) T<sub>KMnO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</sub>

解: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>+5Fe<sup>2+</sup>+8H<sup>+</sup>=Mn<sup>2+</sup>+5Fe+4H<sub>2</sub>O

(1) T=c×M/1000×b/a

$$T = 0.02484 \times 55.85 \times 5 \times 10^{-3} = 0.06937 g/mol$$

$$(2) T = 0.02484 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 159.69 = 0.009917 g/mol$$

$$(3) T = 0.02484 \times 10^{-3} \times 1 \times 5 \times 278.03 g/mol = 0.03453 g/mol$$

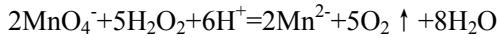
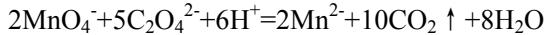
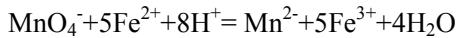
28. 用 0.2643g 纯 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标定某 KMnO<sub>4</sub> 溶液的浓度。先用 NaOH 溶解 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 然后用 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定, 用去 40.46ml. 计算 KMnO<sub>4</sub> 溶液的浓度。

$$\text{解: } \frac{0.2643}{197.84} \times 2 \times 2 = 5 \times 40.46 \times 10^{-3} \times C \quad C = 0.02641 mol/L$$

29. 准确称取铁矿石试样 0.5000g, 用酸溶解后加入 SnCl<sub>2</sub>, 使 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>, 然后用 24.50mL KMnO<sub>4</sub> 标准溶液滴定。已知 1mL KMnO<sub>4</sub> 相当于 0.01260g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。试问: (1) 矿

样中 Fe 及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数各为多少? (2) 取市售双氧水 3.00ml 稀释定容至 250.0ml, 从中取出 20.00ml 试液, 需用上述溶液  $\text{KMnO}_4$  21.18ml 滴定至终点。计算每 100.0ml 市售双氧水所含  $\text{H}_2\text{O}_2$  的质量。

解:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 2\text{Fe}^{3+} \sim 2\text{Fe}^{2+}$



(1)求  $\text{KMnO}_4$  的浓度 C

$$1 \times 5 \times \frac{1}{1000} \times C = \frac{0.01260}{126.07} \times 2$$

$$C = 0.04000 \text{ mol/L}$$

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = [(2.5 \times 24.50 \times 0.04000 \times \frac{1}{1000} \times 159.69) / 0.5000] \times 100\% = 78.25\%$$

$$\omega_{\text{Fe}} = [(5 \times 24.50 \times 0.04 \times \frac{1}{1000} \times 55.85) / 0.5000] \times 100\% = 53.73\%$$

(2) 先求的浓度

$$2C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

$$2C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 20.00 = 5 \times 0.04000 \times 21.18$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1059 \text{ mol/L}$$

$$100.0 \text{ ml} \text{ 市售双氧水所含 } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 的质量} = \frac{0.10595 \times 250 \times 10^{-3} \times 34.02}{3} \times 100$$

$$= 30.00 \text{ g/100ml}$$

30. 准确称取含有  $\text{PbO}$  和  $\text{PbO}_2$  混合物的试样 1.234g, 在其酸性溶液中加入 20.00mL 0.2500mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 试  $\text{PbO}_2$  还原为  $\text{Pb}^{2+}$ 。所得溶液用氨水中和, 使溶液中所有的  $\text{Pb}^{2+}$  均沉淀为  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ 。过滤, 滤液酸化后用 0.04000mol/L  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 用去 10.00mL, 然后将所得  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  沉淀溶于酸后, 用 0.04000mol/L  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 用去 30.00ml。计算试样中  $\text{PbO}$  和  $\text{PbO}_2$  的质量分数。

$$\text{解: } n_{\text{总}} = 0.2500 \times 20 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{过}} = 0.04 \times 10 \times 10^{-3} \times \frac{5}{2} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{沉}} = 0.04 \times 30 \times 10^{-3} \times \frac{5}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{还}} = 5 \times 10^{-3} - 10^{-3} - 3 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

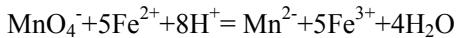
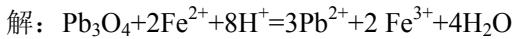
$$n_{\text{PbO}_2} = 10^{-3} \times 2 / 2 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{PbO}_2\% = \frac{10^{-3} \times 239.2}{1.234} \times 100\% = 19.38\%$$

$$n_{\text{pb}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$Pb\% = \frac{2 \times 10^{-3} \times 223.2}{1.234} \times 100\% = 36.18\%$$

31.仅含有惰性杂质的铅丹( $Pb_3O_4$ )试样重3.500克,加一移液管 $Fe^{2+}$ 标准溶液和足量的稀 $H_2SO_4$ 于此试样中。溶解作用停止以后,过量的 $Fe^{2+}$ 需3.05ml $0.04000mol.l^{-1}KMnO_4$ 溶液滴定。同样一移液管的上述 $Fe^{2+}$ 标准溶液,在酸性介质中用 $0.04000mol.l^{-1}KMnO_4$ 标准溶液滴定时,需用去48.05ml。计算铅丹中 $Pb_3O_4$ 的质量分数。



$$\omega_{Pb_3O_4} = \frac{\frac{5}{2} \times (V_1 - V_2) \times C \times 10^{-3} \times M}{m_s}$$

$$\omega_{Pb_3O_4} = \frac{\frac{5}{2} \times (48.05 - 3.05) \times 0.04000 \times 10^{-3} \times 685.6}{3.500}$$

$$= 88.15\%$$

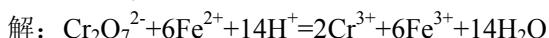
32.准确称取软锰矿试样0.5261g,在酸性介质中加入0.7049g纯 $Na_2C_2O_4$ 。待反应完全后,过量的 $Na_2C_2O_4$ 用 $0.02160mol/L KMnO_4$ 标准溶液滴定,用去30.47ml。计算软锰矿中 $MnO_2$ 的质量分数?

$$\text{解: } n_{\text{过}} = \frac{5}{2} \times 0.02160 \times 30.47 \times 10^{-3} \quad n_{\text{总}} = \frac{0.7049}{134}$$

$$(n_{\text{总}} - n_{\text{过}}) \times 2 = 2n \quad n = 3.615 \times 10^{-3}$$

$$MnO_2\% = \frac{3.615 \times 10^{-3} \times 86.94}{0.5261} \times 100\% = 59.74\%$$

33.用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液测定1.000g试样中的铁。试问1.000LK $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液中应含有多少克 $K_2Cr_2O_7$ 时,才能使滴定管读到的体积(单位ml)恰好等于试样铁的质量分数(%)



$$\frac{m}{294.18} = c \quad cV \times \frac{1}{1000} \times 6 = nFe$$

$$A\% = \frac{cV \times \frac{1}{1000} \times 6 \times 55.85}{1} \quad A = V$$

$$c = \frac{10}{6 \times 55.85} mol/L = 0.02984$$

$$= 0.02984 \times 294.18 = 8.778g$$

34.0.4987g铬铁矿试样经 $Na_2O_2$ 熔溶后,使其中的 $Cr^{2+}$ 氧化为 $Cr_2O_7^{2-}$ ,然后加入10ml $3mol/L H_2SO_4$ 及50ml $0.1202mol/L$ 硫酸亚铁溶液处理。过量的 $Fe^{2+}$ 需用15.05ml $K_2CrO_7$ 标准溶液滴定,而标准溶液相当于0.006023g。试求试样中的铬的质量分数。若以 $Cr_2O_3$ 表

示时又是多少?

$$\text{解: } n_{\text{过}} = \frac{15.05 \times 0.006023}{55.85} = 1.623 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{总}} = 50 \times 10^{-3} \times 0.1202 = 6.01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{沉}} = 4.387 \text{ mol}$$

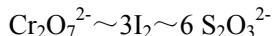
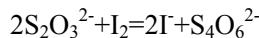
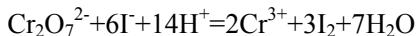
$$n = \frac{4.387}{6} = 0.7312 \text{ mol}$$

$$\text{Cr\%} = \frac{0.7312 \times 2 \times 51.99}{0.4897} \times 100\% = 15.53\%$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3\% = \frac{0.7312 \times 151.99}{0.4897} \times 100\% = 22.69\%$$

35. 将 0.1963g 分析纯  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  试剂溶于水, 酸化后加入过量  $\text{KI}$ , 析出的  $\text{I}_2$  需用 33.61ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定。计算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度?

解:



$$\frac{0.1963}{294.18} \times 6 = 33.61 \times c \times 10^{-3}$$

$$c = 0.1191 \text{ mol/L}$$

36. 称取含有  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_5$  及惰性物质的试样 0.2500g, 溶解后在  $\text{NaHCO}_3$  存在下用 0.05150mol/L  $\text{I}_2$  标准溶液滴定, 用去 15.80ml。再酸化并加入过量  $\text{KI}$ , 析出的  $\text{I}_2$  用 0.1300mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 用去 20.70ml。计算试样中  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  和质量分数。

解:  $\because \text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$



$$n_{\text{As}^{3+}} = 0.05150 \times 15.80 \times 10^{-3}$$

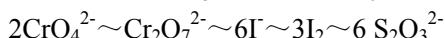
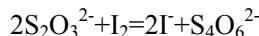
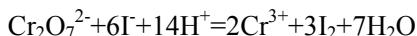
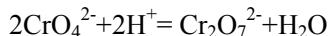
$$\therefore \text{NaHAsO}_3\% = \frac{0.05150 \times 15.80 \times 10^{-3} \times 169.91}{0.25} \times 100\% = 55.30\%$$

$$n_{\text{As}_2\text{O}_5} = 0.5 \times (0.1300 \times 20.70 \times 0.5 \times 10^{-3} - 0.05150 \times 15.80 \times 10^{-3}) = 0.5138$$

$$\text{As}_2\text{O}_5\% = \frac{\frac{1}{2} \times 0.5138 \times 229.84 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100\% = 24.45\%$$

37. 今有不纯的  $\text{KI}$  试样 0.3504g, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中加入纯  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.1940g 与之反应, 煮沸逐出生成的  $\text{I}_2$ 。放冷后又加入过量  $\text{KI}$ , 使之与剩余的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作用, 析出的  $\text{I}_2$  用 0.1020mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 用去 10.23ml。问试样中  $\text{KI}$  的质量分数使多少?

解:



剩余  $K_2CrO_4$  的物质的量  $n_{K_2CrO_4} = 0.1020 \times 10.23 \times \frac{1}{3} \times 10^{-3} = 3.478 \times 10^{-4}$

$K_2CrO_4$  的总物质的量  $n = \frac{0.194}{194.19} = 10^{-3} mol$  0.1020

与试样作用的  $K_2CrO_4$  的物质的量  $n = 6.522 \times 10^{-4}$

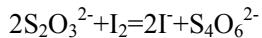
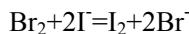
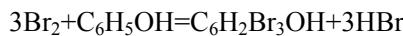
$$\omega_{KI} = \frac{0.6522 \times 10^{-3} \times 3 \times 166.00}{0.3504} \times 100\% = 92.70\%$$

38. 将 1.025g 二氧化锰矿样溶于浓盐酸中, 产生的氯气通入浓 KI 溶液后, 将其体积稀释到 250.0ml。然后取此溶液 25.00ml, 用 0.1052mol/L  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定, 需要 20.02ml。求软锰矿中  $MnO_2$  的质量分数。

$$\text{解: } \omega_{MnO_2} = \frac{\frac{1}{2} \times 20.02 \times 0.1052 \times 10^{-2} \times 86.94}{1.025} \times 100\% = 89.32\%$$

39. 称取苯酚试样 0.4082g, 用 NaOH 溶解后, 移入 250.0ml 容量瓶中, 加入稀释至刻度, 摆匀。吸取 25.00ml, 加入溴酸钾标准溶液( $KBrO_3 + KBr$ )25.00ml, 然后加入 HCl 及 KI。待析出  $I_2$  后, 再用 0.1084mol/L  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定, 用去 20.04ml。另取 25.00ml 溴酸钾标准溶液做空实验, 消耗同浓度的  $Na_2S_2O_3$  41.60 ml。试计算试样中苯酚的质量分数。

解: 有关的反应式为



可知:  $BrO_3^- \sim C_6H_5OH \sim 6S_2O_3^{2-}$ ,

$$\text{则 } c_{KBrO_3} \times V_{KBrO_3} = \frac{1}{6} \times c_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}$$

$$\text{得: } c_{KBrO_3} = \frac{41.60 \times 0.1084}{6 \times 25.00} = 0.03006 mol \cdot L^{-1}$$

故苯酚在试样中的含量为

$$\begin{aligned} \omega_{C_6H_5OH} &= \frac{(c_{KBrO_3} - \frac{1}{6} \times c_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}) \times M_{C_6H_5OH}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{(0.03006 \times 25.00 - \frac{1}{6} \times 0.1084 \times 24.04) \times 94.14}{0.4082} \times 100\% \\ &= 89.80\% \end{aligned}$$

40. 燃烧不纯的  $Sb_2S_3$  试样 0.1675g, 将所得的  $SO_2$  通入  $FeCl_3$  溶液中, 使  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ 。再在稀酸条件下用 0.01985mol/L  $KMnO_4$  标准溶液滴定  $Fe^{2+}$ , 用去 21.20ml。问试样中  $Sb_2S_3$  的质量分数为多少?

$$\text{解: } n_{Fe^{3+}} = n_{Fe^{2+}} = 21.20 \times 10^{-3} \times 0.01985 \times 5$$

$$\therefore n_{Fe^{3+}} = n_{SO_2} \times 2 \quad \therefore n_{SO_2} = \frac{1}{2} n_{Fe^{3+}}$$

$$\text{Sb}_2\text{S}_3\% = \frac{\frac{1}{3} \times \frac{1}{2} \times 21.20 \times 10^{-3} \times 0.01985 \times 5 \times 339.81}{0.1675} \times 100\% = 71.14\%$$

## 第八章 沉淀滴定法

1. 什么叫沉淀滴定法? 沉淀滴定法所用的沉淀反应必须具备哪些条件?

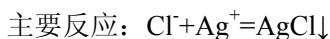
答: 沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法。

沉淀滴定法所用的沉淀反应, 必须具备下列条件:

- (1) 反应的完全程度高, 达到平衡的速率快, 不易形成过饱和溶液。, 即反应能定量进行。
- (2) 沉淀的组成恒定, 沉淀的溶解度必须很小, 在沉淀的过程中不易发生共沉淀现象。
- (3) 有确定终点的简便方法。

2. 写出莫尔法、佛尔哈德法和法扬斯法测定  $\text{Cl}^-$  的主要反应, 并指出各种方法选用的指示剂和酸度条件。

答: (1) 莫尔法



指示剂: 铬酸钾

酸度条件:  $\text{pH}=6.0 \sim 10.5$

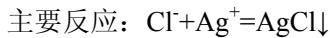
(2) 佛尔哈德法



指示剂: 铁铵矾。

酸度条件:  $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$

(3) 法扬斯法



指示剂: 荧光黄

酸度条件:  $\text{pH}=7 \sim 10.5$

3. 用银量法测定下列试样: (1) $\text{BaCl}_2$ , (2) $\text{KCl}$ , (3) $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (4) $\text{KSCN}$ , (5) $\text{NaCO}_3+\text{NaCl}$ , (6) $\text{NaBr}$ , 各应选用何种方法确定终点? 为什么?

答: (1)  $\text{BaCl}_2$  用佛尔哈德法或法扬斯法。因为莫尔法能生成  $\text{BaCrO}_4$  沉淀。

(2)  $\text{Cl}^-$  用莫尔法。此法最简便。

(3)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  用佛尔哈德法或法扬斯法。因为当、 $[\text{NH}_4^+]$  大了不能用莫尔法测定, 即使 $[\text{NH}_4^+]$  不大酸度也难以控制。

(4)  $\text{SCN}^-$  用佛尔哈德法最简便。

(5)  $\text{NaCO}_3+\text{NaCl}$  用佛尔哈德法。如用莫尔法、法扬斯法时生成  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  沉淀造成误差。

(6)  $\text{NaBr}$  用佛尔哈德法最好。用莫尔法在终点时必须剧烈摇动, 以减少  $\text{AgBr}$  吸附  $\text{Br}^-$  而使终点过早出现。用法扬斯法必须采用曙红作指示剂。

4. 在下列情况下, 测定结果是偏高、偏低, 还是无影响? 并说明其原因。

(1) 在  $\text{pH}=4$  的条件下, 用莫尔法测定  $\text{Cl}^-$ ;

(2) 用佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$  既没有将  $\text{AgCl}$  沉淀滤去或加热促其凝聚, 有没有加有机溶剂;

(3) 同 (2) 的条件下测定  $\text{Br}^-$ ;

(4) 用法扬斯法测定  $\text{Cl}^-$ , 曙红作指示剂;

(5) 用法扬斯法测定  $\text{I}^-$ , 曙红作指示剂。

答: (1) 偏高。因部分  $\text{CrO}_4^{2-}$  转变成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 指示剂浓度降低, 则终点推迟出现。

(2) 偏低。因有部分  $\text{AgCl}$  转化成  $\text{AgSCN}$  沉淀, 反滴定时, 多消耗硫氰酸盐标准溶液。

(3) 无影响。因  $\text{AgBr}$  的溶解度小于  $\text{AgSCN}$ , 则不会发生沉淀的转化作用。

(4) 偏低。因  $\text{AgCl}$  强烈吸附曙红指示剂, 使终点过早出现。

(5) 无影响。因  $\text{AgI}$  吸附  $\text{I}^-$  的能力较曙红阴离子强, 只有当  $[\text{I}^-]$  降低到终点时才吸附曙红阴离子而改变颜色。

5. 称取  $\text{NaCl}$  基准试剂  $0.1173\text{g}$ , 溶解后加入  $30.00\text{ mL}\text{AgNO}_3$  标准溶液, 过量的  $\text{Ag}^+$  需要  $3.20\text{ mL}\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定至终点。已知  $20.00\text{ mL}\text{AgNO}_3$  标准溶液与  $21.00\text{ mL}\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液能完全作用, 计算  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液的浓度各为多少?

解: 设  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液的浓度分别为  $c_{\text{AgNO}_3}$  和  $c_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

由题意可知:

$$\frac{c_{\text{AgNO}_3}}{c_{\text{NH}_4\text{SCN}}} = \frac{21}{20}$$

则过量的  $\text{Ag}^+$  体积为:  $(3.20 \times 20) / 21 = 3.048\text{ mL}$

则与  $\text{NaCl}$  反应的  $\text{AgNO}_3$  的体积为  $30 - 3.0476 = 26.95\text{ mL}$

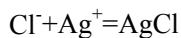
$$\text{因为 } n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} = \frac{0.1173}{58.44} = 0.002000\text{ mol}$$

$$\text{故 } c_{\text{AgNO}_3} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0.002000}{26.95 \times 10^{-3}} = 0.07421\text{ mol/L}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{20}{21} \times c_{\text{AgNO}_3} = 0.07067\text{ mol/L}$$

6. 称取  $\text{NaCl}$  试液  $20.00\text{ mL}$ , 加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  指示剂, 用  $0.1023\text{ mol/L}\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定, 用去  $27.00\text{ mL}$  求每升溶液中含  $\text{NaCl}$  若干克?

解: 题意可知



$$c_{\text{NaCl}} = \frac{(cV)_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{0.1023 \times 27.00 \times 10^{-3}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.1363\text{ mol/L}$$

$$m_{\text{NaCl}} = (cM)_{\text{NaCl}} = 0.1363 \times 58.5 = 7.974\text{ g/L}$$

7. 称取银合金试样  $0.3000\text{g}$ , 溶解后加入铁铵矾指示剂, 用  $0.1000\text{ mol/L}\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定, 用去  $23.80\text{ mL}$ , 计算银的质量分数。

解: 由题意可知  $n_{\text{Ag}} = n_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.1000 \times 0.0238 = 0.00238\text{ mol}$

$$\text{AgNO}_3 \% = (n_{\text{Ag}} \times M_{\text{Ag}}) / m_s = (0.00238 \times 107.8682) / 0.3000 = 85.58\%$$

8. 称取可溶性氯化物试样  $0.2266\text{g}$  用水溶解后, 加入  $0.1121\text{ mol/L}\text{AgNO}_3$  标准溶液  $30.00\text{ mL}$ 。过量的  $\text{Ag}^+$  用  $0.1185\text{ mol/L}\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定, 用去  $6.50\text{ mL}$ , 计算试样中氯的质量分数。

解: 据题意:

与可溶性氯化物试样作用的  $\text{AgNO}_3$  的物质的量为:

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.1121 \times 30.00 \times 10^{-3} - 0.1185 \times 6.50 \times 10^{-3} = 0.002593\text{ mol}$$

$$W_{\text{Cl}^-} \% = \frac{n_{\text{Cl}^-} M_{\text{Cl}^-}}{m_s} = \frac{0.002593 \times 35.45}{0.2266} \times 100\% = 40.56\%$$

9. 用移液管从食盐槽中吸取试液 25.00mL,采用莫尔法进行测定,滴定用去 0.1013mol/LAgNO<sub>3</sub> 标准溶液 25.36mL。往液槽中加入食盐(含 NaCl 96.61%) 4.5000 kg, 溶解后混合均匀,再吸取 25.00mL 试液,滴定用去 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液 28.42 mL。如吸取试液对液槽中溶液体积的影响可以忽略不计,计算液槽中食盐溶液的体积为若干升?

解: 分析题意,加入食盐后用去溶液的体积与原用去溶液的体积之差,即为滴定加入 4.50g 食盐溶液的体积。

设液槽中食盐溶液的体积 V,据题意:

$$\frac{96.61\% \times 4.500 \times 1000}{58.44} = \frac{0.1013 \times (28.42 - 25.36)}{25} V$$

解之得 V=6000 L

10. 称取纯 KIO<sub>x</sub> 试样 0.5000g, 将碘还原成碘化物后, 用 0.1000mol/LAgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定, 用去 23.36mL。计算分子式中的 x。

解: 依题意: n<sub>KIO<sub>x</sub></sub> = n<sub>I<sup>-</sup></sub> = n<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = 0.1000 × 0.02336 = 0.002336 mol

$$\text{即: } \frac{0.5}{39 + 127 + 16x} = 0.002336$$

解之得 x=3

11. 取 0.1000mol/LNaCl 溶液 50.00mL, 加入 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂, 用 0.1000 mol/LAgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定, 在终点时溶液体积为 100.0mL, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的浓度 5×10<sup>-3</sup>mol/L。若生成可察觉的 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 红色沉淀, 需消耗 Ag<sup>+</sup>的物质的量为 2.6×10<sup>-6</sup> mol, 计算滴定误差。

解: 滴定误差等于

$$TE = [Ag^+] + [Ag^+]_{Ag_2CrO_4} - [Cl^-]_{ep} \quad (1)$$

式中 [Ag<sup>+</sup>]<sub>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></sub> 表示形成 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 所消耗的 Ag<sup>+</sup>浓度, 它等于消耗的 Ag<sup>+</sup>的物质的量除以溶液的体积。

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = 2.6 \times 10^{-6} / 0.1000 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (2)$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp,AgCrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-3}}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp,AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.0 \times 10^{-5}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (4)$$

将 (2) (3) (4) 式之值代入 (1) 式。

$$TE = 2.0 \times 10^{-5} + 2.6 \times 10^{-5} - 9.0 \times 10^{-6} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$TE\% = \frac{TE}{c_{NaCl,ep} V} = \frac{TE}{(c_0 V_0)_{NaCl}} = \frac{\frac{3.7 \times 10^{-5}}{0.1000 \times 50.00 \times 10^{-3}}}{100.0 \times 10^{-3}} \times 100\% = 0.074\%$$

12. 取 0.1000mol/LNaCl 溶液 30.00mL, 加入 0.1000mol/LAgNO<sub>3</sub> 溶液 50.00mL, 以铁铵矾作指示剂, 用 0.1000mol/LNH<sub>4</sub>SCN 溶液滴定过量的 Ag<sup>+</sup>, 在终点时 Fe<sup>3+</sup>的浓度为 0.015mol/L。因为没有采取防止 AgCl 转化成 AgSCN 的措施, 滴定至稳定的红色不再消失作为终点。此时 FeSCN<sup>2+</sup>的浓度为 6.4×10<sup>-6</sup>mol/L. 计算滴定误差。已知 FeSCN<sup>2+</sup>的形成常数 K=138

解 滴定误差等于

$$TE = [Ag^+] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}] - [Cl^-] \quad (1)$$

$$[SCN^-] = \frac{[FeSCN^{2+}]}{K[Fe^{3+}]} = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{138 \times 0.015} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (2)$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{SP, AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{3.1 \times 10^{-6}} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{SP, AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{3.2 \times 10^{-7}} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (4)$$

$$TE = [Ag^+] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}] - [Cl^-] = 3.2 \times 10^{-7} - 3.1 \times 10^{-6} - 6.4 \times 10^{-6} - 5.6 \times 10^{-4} = -5.71 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$TE\% = \frac{TE}{c_{NaCl,ep} V} = \frac{TE}{\frac{(c_0 V_0)_{NaCl}}{V}} = \frac{-5.7 \times 10^{-4}}{\frac{0.1000 \times 30.00}{30.00 + 50.00 + 20.00}} \times 100\% = -1.9\%$$

## 第九章 重量分析法

1.重量分析对沉淀的要求是什么?

答: 要求沉淀要完全、纯净。

对沉淀形式的要求: 溶解度要小, 纯净、易于过滤和洗涤, 易于转变为称量形式。

对称量形式的要求: 沉淀的组分必须符合一定的化学式、足够的化学稳定性、尽可能大的摩尔质量。

2.解释下列名词:

沉淀形式, 称量形式, 固有溶解度, 同离子效应, 盐效应, 酸效应, 络合效应, 聚集速度, 定向速度, 共沉淀现象, 后沉淀现象, 再沉淀, 陈化, 均匀沉淀法, 换算因数。

答: 沉淀形式: 往试液中加入沉淀剂, 使被测组分沉淀出来, 所得沉淀称为沉淀形式。

称量形式: 沉淀经过过滤、洗涤、烘干或灼烧之后所得沉淀。

固有溶解度: 难溶化合物在水溶液中以分子状态或离子对状态存在的活度。

同离子效应: 当沉淀反应达到平衡后, 加入与沉淀组分相同的离子, 以增大构晶离度, 使沉淀溶解度减小的效应。

盐效应: 由于强电解质盐类的存在, 引起沉淀溶解度增加的现象。

酸效应: 溶液的酸度对沉淀溶解度的影响。

配位效应: 溶液中存在能与沉淀构晶离子形成配位化合物的配位剂时, 使沉淀的溶解度增大的现象。

聚集速度: 沉淀形成过程中, 离子之间互相碰撞聚集成晶核, 晶核再逐渐长大成为沉淀的微粒, 这些微粒可以聚集为更大的聚集体。这种聚集过程的快慢, 称为聚集速度。

定向速度: 构晶离子按一定的晶格排列成晶体的快慢, 称为定向速度。

共沉淀现象: 在进行沉淀时某些可溶性杂质同时沉淀下来的现象。

后沉淀现象: 当沉淀析出后, 在放置过程中, 溶液中的杂质离子漫漫在沉淀表面上析出的现象。

再沉淀: 将沉淀过滤洗涤之后, 重新溶解, 再加入沉淀剂进行二次沉淀的过程。

陈化: 亦称熟化, 即当沉淀作用完毕以后, 让沉淀和母液在一起放置一段时间, 称为陈化。

均匀沉淀法: 在一定条件下, 使加入沉淀剂不能立刻与被测离子生成沉淀, 然后通过一种化学反应使沉淀剂从溶液中慢慢地均匀地产生出来, 从而使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出。这种方法称为均匀沉淀法。

换算因数: 被测组分的摩尔质量与沉淀形式摩尔质量之比, 它是一个常数。若分子、分母中主体元素的原子数不相等, 应乘以适当的系数, 这一比值称为“换算因数”, 亦称“化学因数”。

3.活度积、溶度积、条件溶度积有何区别?

答: 活度积: 在一定温度下, 难溶化合物的饱和溶液中, 各构晶离子活度的乘积为一个常数。此常数称为活度积常数, 简称活度积, 用  $K_{ap}$  表示之。

溶度积: 在一定温度下, 难溶化合物的饱和溶液中各构晶离子浓度的乘积为一个常数。此常数称为溶度积常数, 简称溶度积, 用  $K_{sp}$  表示之。

条件溶度积: 在沉淀平衡的过程中, 构晶离子在溶液中各型体的总浓度之积, 用  $K'_{sp}$  表示之。

当溶液中离子强度很小时,  $K_{ap}=K_{sp}$  若溶液中离子强度大时, 则两者不相等, 而是  $K_{ap}$  小于  $K_{sp}$ 。

4.影响沉淀溶解度的因素有哪些?

答：主要有同离子效应、盐效应、酸效应和配位效应。此外还有温度、溶剂、沉淀颗粒的大小和沉淀的结构等。

5.简述沉淀的形成过程，形成沉淀的类型与哪些因素有关？

答：在难溶化合物的过饱和溶液中，构晶离子互相碰撞而形成晶核，其它构晶离子向晶核扩散并吸附于晶核（异相成核则为外来杂质微粒）之上，便逐渐成长为晶体。

形成沉淀的类型大体可分为三类：晶体沉淀、凝乳状沉淀和无定形沉淀。若溶液的相对过饱和度小时，沉淀速度很慢，沉淀主要是异相成核过程，从而可得到较大的沉淀颗粒，即晶体沉淀。若溶液的相对过饱和度大时，沉淀速度快，沉淀是异相成核与均相成核同时进行，从而可得到较小的沉淀颗粒，即凝乳状沉淀或无定形沉淀。

6.BaSO4 和 AgCl 的  $K_{sp}$  相差不大，但在相同条件下进行沉淀，为什么所得沉淀的类型不同？

答：因为 BaSO4 形成晶核的临界过饱和比为 1000，AgCl 的临界过饱和比则为 5.5，所以虽然两者的  $K_{sp}$  基本相等，但当加入沉淀剂时 BaSO4 不易超过其 Q/S，不致产生太多的晶核，故生成较大的沉淀颗粒；而 AgCl 则容易超过其 Q/S，易形成大量的晶核，所以沉淀颗粒非常微小，而形成凝乳状沉淀。

7.影响沉淀纯度的因素有哪些？如何提高沉淀的纯度？

答：影响沉淀纯度的因素有：共沉淀现象（表面吸附、吸留与包夹、生成混晶）和后沉淀现象。

提高沉淀纯度的措施有：选择适当的分析程序、降低易被沉淀吸附的杂质离子浓度、选择适当的洗涤剂进行洗涤、及时进行过滤分离，以减少后沉淀、进行再沉淀和选择适宜的沉淀条件。

8.说明沉淀表面吸附的选择规律，如何减少表面吸附的杂质？

答：第一吸附层的吸附规律是：首先吸附构晶离子，其次是与构晶离子的半径大小相近、所带电荷相同的离子。

第二吸附层的吸附规律是：电荷数越高的离子越容易被吸附；与构晶离子能形成难溶或溶解度较小的化合物的离子容易被吸附。

此外沉淀的总表面积越大、杂质离子浓度越大吸附杂质越多，温度越高吸附杂质越少。

减少表面吸附杂质的办法：(1) 选择适当的分析程序；(2) 降低易被吸附的杂质离子浓度；(3) 用适当的洗涤剂进行洗涤；(4) 必要时进行再沉淀；(5) 选择适当的沉淀条件。

9.简要说明晶形沉淀和无定形沉淀的沉淀条件。

答：晶形沉淀的沉淀条件：在适当稀的溶液中进行，并加入沉淀剂的稀溶液；在不断搅拌下逐滴加入沉淀剂以进行沉淀；沉淀作用应在热溶液中进行；沉淀之后进行陈化。

无定形沉淀的沉淀条件：沉淀作用应在比较浓的溶液中进行，加沉淀剂的速度也可以适当快一些；沉淀作用应在热溶液中进行；在溶液中加入适当的电解质；不必陈化；必要时进行再沉淀。

10.为什么要进行陈化？哪些情况不需要进行陈化？

答：初生成的沉淀颗粒有大有小，而大颗粒的溶解度比小颗粒小，经陈化之后，小的沉淀颗粒的溶解，大的沉淀颗粒长的更大；另外还可以使亚稳态晶型沉淀变成稳态晶型沉淀，使不完整的晶体沉淀变成完整的晶体沉淀，因而减少杂质含量，便于过滤和洗涤，所以要进行陈化过程。

当有后沉淀现象发生时，陈化反应增加杂质的含量；对于高价氢氧化物陈化时会失去水份而聚集的十分紧密，不易洗涤除去所吸附的杂质。所以在上述情况下，沉淀完毕应立即过滤，不需要进行陈化。

11.均匀沉淀法有何优点？

答：均匀沉淀法使沉淀剂从溶液中缓慢地、均匀地产生出来，避免了沉淀剂局部过浓的现象，因而过饱和不致超过临界过饱和比太多，产生的晶核较少，易于过滤和洗涤。

12.有机沉淀剂较无机沉淀剂有何优点？有机沉淀剂必须具备什么条件？

答：有机沉淀剂有以下优点：（1）选择性高（2）沉淀的溶解度小，有利于被测组分的沉淀完全；（3）沉淀吸附杂质少；（4）沉淀称量形式的摩尔质量大，则同样量的被测物质可以得到质量更多的沉淀，减少称量误差。

有机沉淀剂必须具备的条件：能生成螯合物的沉淀剂必须具有酸性基团如：-COOH、-SO<sub>3</sub>H 等，还必须具备含有配位原子的碱性基团如-NH<sub>2</sub>、>C=O 等。生成缔合物的沉淀剂必须在溶液中能够电离出大体积的离子，这种离子与被测离子带有异性电荷，而结合成缔合物沉淀。

13.有机沉淀剂一般有哪些类型？反应机理如何？

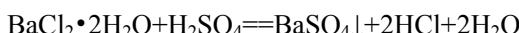
答：有机沉淀剂分为螯合物和缔合物两种类型。

生成螯合物的沉淀剂的酸性基团上的 H<sup>+</sup> 被被测金属离子置换而形成盐，沉淀剂的碱性基团中的配合原子与金属离子形成配合键，因而形成螯合物沉淀。

生成缔合物的沉淀剂在水溶液中电离出离子，这种离子与被测离子结合形成溶解度很小的缔合物沉淀。

14.称取纯 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 试样 0.3675g，溶于水后，加入稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 将 Ba<sup>2+</sup> 沉淀为 BaSO<sub>4</sub>，如果加入过量 50% 的沉淀剂，问需要 0.50 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液若干毫升？

解：设等量沉淀 BaCl<sub>2</sub> 需要 0.50 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 V<sub>0</sub> mL



$$0.3675 / 244.3 = 0.50V_0$$

$$\text{解之, } V_0 = 3.0 \text{ mL}$$

过量 50% 沉淀剂时，需 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之体积为 V mL

$$V = V_0(1+50\%) = 3.0 \times (1+50\%) = 4.5 \text{ mL}$$

15.计算 BaSO<sub>4</sub> 的溶解度。（1）在纯水中；（2）考虑同离子效应，在 0.10mol/L BaCl<sub>2</sub> 溶液中；（3）考虑盐效应，在 0.10mol/L NaCl 溶液中；（4）考虑酸效应，在 2.0mol/L HCl 溶液中（5）考虑络合效应，在 pH=0.010mol/LEDTA 溶液中。

解：（1）设 BaSO<sub>4</sub> 在纯水中之溶解度为 S<sub>1</sub>

$$\text{则 } [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S_1$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S_1^2$$

$$\text{所以 } S_1 = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}}$$

$$= 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

（2）设 BaSO<sub>4</sub> 在 0.10mol/L BaCl<sub>2</sub> 溶液中之溶解度为 S<sub>2</sub>。

$$\text{则 } [\text{SO}_4^{2-}] = S_2 \quad [\text{Ba}^{2+}] = 0.10 + S_2$$

因为 S<sub>2</sub> << 0.10

$$\text{所以 } [\text{Ba}^{2+}] = 0.10$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.10S_2$$

$$S_2 = K_{sp}/0.10 = (1.1 \times 10^{-10})/0.10$$

$$= 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

（3）设 BaSO<sub>4</sub> 在 0.10mol/L NaCl 溶液中的溶解度为 S<sub>3</sub>

首先计算溶液中的离子 I。

$$I=0.5 \sum C_i Z_i^2$$

$$=0.5(0.10 \times 1^2 + 0.10 \times 1^2) = 0.10$$

由教材附录中查得当 I=0.1 时活度系数分别为

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0.38 \quad \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.355$$

$$\text{则 } S_3 = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{Ba^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}}} \quad (\text{实际附录中的为})$$

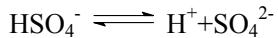
$$= \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.38 \times 0.355}}$$

$$= 2.86 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(4) 设  $BaSO_4$  在  $2.0 \text{ mol/L HCl}$  溶液中之溶解度为  $S_4$ 。由教材附录中查的  $H_2SO_4$  的  $K_{a2}=1.0 \times 10^{-2}$ .

$$\text{则 } [Ba^{2+}] = S_4$$

$$[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = S_4$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad \therefore [HSO_4^-] = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{K_{a2}}$$

代入上式

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{a2}}{[H^+] + K_{a2}} \times S_4 = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2} + 2.0} \times S_4 = 5.0 \times 10^{-3} \times S_4$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$= S_4 \times 5.0 \times 10^{-3} S_4$$

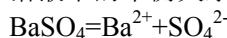
$$\text{所以 } S_4 = \sqrt{\frac{K_{sp}}{5.0 \times 10^{-3}}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-3}}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$(5) \text{ 已知 } K_{BaY} = 10^{7.86} \quad K_{sp(BaSO_4)} = 10^{-9.96}$$

$$pH=8.0 \text{ 时 } \alpha_{Y(H)} = 10^{2.27}$$

溶液中的平衡关系为



考虑酸效应和络合效应后,  $BaSO_4$  的溶解度为

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp(\text{BaSO}_4)}' = K_{sp(\text{BaSO}_4)} \cdot \alpha_{\text{BaY}}$$

$$[\text{Y}] = \frac{[Y']}{a_{Y(H)}} = \frac{0.01}{10^{2.27}} = 10^{-4.27}$$

$$\alpha_{\text{Ba(Y)}} = 1 + K_{\text{BaY}}[\text{Y}] = 1 + 10^{7.86} \times 10^{-4.27} = 10^{3.59}$$

$$S = \sqrt{10^{-9.96} \times 10^{3.59}} = 10^{-3.18} = 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

16. 计算在 pH=2.00 时的  $\text{CaF}_2$  溶解度。

解: 设  $\text{CaF}_2$  的溶解度为 S, 由于  $\text{CaF}_2$  在水中存在下列平衡



$$\text{因为 } [\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$[\text{F}^-] = C_{\text{F}^-} \delta_{\text{F}^-} = 2S \delta_{\text{F}^-}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = K_{\text{SP}} = 4S^3 \times \delta_{\text{F}^-}^2$$

$$\text{查表得 } K_{\text{SP}} = 2.7 \times 10^{-11} \quad K_a = 7.2 \times 10^{-4}$$

$$\delta_{\text{F}^-} = K_a / [\text{H}^+] + K_a$$

$$= 7.2 \times 10^{-4} / 10^{-2} + 7.2 \times 10^{-4}$$

$$= 0.067$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{4\delta_{\text{F}^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{2.7 \times 10^{-11}}{4 \times 0.067^2}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

17.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀在 (1) 0.0010 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液中, (2) 0.0010 mol/L  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中, 溶解度何者为大?

解: 在 0.0010 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液中,  $[\text{CrO}_4^{2-}] = S_1$ ,  $[\text{Ag}^+] = 2S_1 + 0.0010$ , 因为  $2S_1 \ll 0.0010$ ,

$$\text{所以 } S_1 = K_{\text{SP}} / [\text{Ag}^+]^2 = 2.0 \times 10^{-12} / 0.001^2 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

0.0010 mol/L  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中,  $[\text{Ag}^+] = 2S_2$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}] = S_2 + 0.0010$ , 因为  $S_2 \ll 0.0010$ ,

$$\text{所以 } S_2 = \sqrt{\frac{K_{\text{SP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{0.001 \times 4}} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

后者溶解度大。

18. 若  $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH}=9.26$ , 计算  $\text{AgCl}$  沉淀此时的溶解度.

解: 已知  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9.26} \quad \beta_1 = 10^{3.32} \quad \beta_2 = 10^{7.23}$$

由于受到络合效应的影响, 平衡后  $\text{AgCl}$  的溶解度为

$$S = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}'] \quad [\text{Ag}'][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = S = K_{\text{sp}(\text{AgCl})} \cdot \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}$$

$$\text{因为 } c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$\text{所以 } [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} K_a / ([\text{H}^+] + K_a) = (0.1 \times 10^{-9.26}) / (10^{-9.26} + 10^{-9.26}) = 10^{-1.3}$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2$$

$$= 1 + 10^{3.32} \times 10^{-1.3} + 10^{7.23} \times 10^{-2.6}$$

$$= 10^{4.63}$$

$$\text{所以 } S = \sqrt{K_{sp}(AgCl) \times \alpha_{Ag(NH_3)}} = \sqrt{10^{-9.75} \times 10^{4.63}}$$

$$= 10^{-2.56} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

19. 当  $\text{pH}=4.00$ , 溶液中过量的草酸为  $0.10 \text{ mol/L}$ , 未与  $\text{Pb}^{2+}$  络合的 EDTA 的总浓度为  $0.010 \text{ mol/L}$ , 计算  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  此时的溶解度。已知  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  的  $K_{sp}=10^{-9.70}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解: pH}=4.0 \text{ 时, } \delta_{C_2O_4^{2-}} &= \frac{Ka_1 \cdot Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1 \cdot Ka_2} \\ &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{[10^{-4}]^2 + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-4} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} \\ &= 0.39 \end{aligned}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = C_{H_2CO_4} \times \delta_{C_2O_4^{2-}} = 0.1 \times 0.39 = 0.039 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{而 } K_{SP} = [\text{Pb}^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_{sp(PbC_2O_4)} \alpha_{Pb(Y)}$$

$$\alpha_{Pb(Y)} = 1 + K_{PbY}[Y]$$

$$\text{而 } [Y] = [Y]/\alpha_{Y(H)} = 0.01/10^{8.44} = 10^{-10.44}$$

$$\alpha_{Pb(Y)} = 1 + 10^{18.04-10.44} = 10^{7.6}$$

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = K_{sp(PbC_2O_4)} \alpha_{Pb(Y)} / [C_2O_4^{2-}]$$

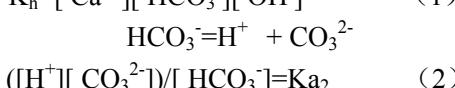
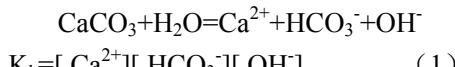
$$= 10^{-9.70+7.6}/0.039$$

$$= 0.20 \text{ (mol/L)}$$

20. 考虑  $\text{CO}_3^{2-}$  的水解作用, 计算  $\text{CaCO}_3$  在纯水中的溶解度和溶液的 pH。

提示: 因  $K_{sp}$  很小。且  $K_{a2} \ll K_{a1}$ 。可以不考虑第二步水解作用。先求水解常数  $K_h$

解:  $\text{CaCO}_3$  的水解反应为:



将 (2) 式代入 (1) 式:  $K_h = ([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{OH}^+][\text{H}^+])/K_{a2}$

因为  $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{所以 } K_h = (K_{sp} K_w)/K_{a2}$

$[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] = (K_{sp} K_w)/K_{a2}$

由  $\text{CaCO}_3$  的水解反应可知

$$[\text{OH}^-] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{所以 } [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp} \cdot K_w}{K_{a2}}} = \sqrt[3]{\frac{2.9 \times 10^{-9} \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}}} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = K_W/[OH^-] = 10^{-14}/(8.0 \times 10^{-5}) = 1.25 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

pH=9.90

设  $\text{CaCO}_3$  的溶解度为 S。则  $[\text{Ca}^{2+}] = S$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \delta_{\text{CO}_3^{2-}} S$$

$$\begin{aligned}\delta_{\text{CO}_3^{2-}} &= \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \\ &= \frac{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}}{(10^{-9.90})^2 + 4.2 \times 10^{-7} \times 10^{-9.90} + 4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 0.31\end{aligned}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S \times \delta_{\text{CO}_3^{2-}} S$$

$$\begin{aligned}S &= \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{\text{CO}_3^{2-}}}} = \sqrt{\frac{2.9 \times 10^{-9}}{0.31}} \\ &= 9.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

21.计算下列各组的换算因数。

称量形式                          测定组分

(1)	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(2)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(3)	$\text{BaSO}_4$	$\text{SO}_3, \text{S}$

$$(1) \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{141.94}{222.55} = 0.6378 \quad \frac{2M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \times 246.49}{222.55} = 2.215$$

$$(2) \frac{2M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \times 392.17}{159.69} = 4.912$$

$$(3) \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{80.07}{233.37} = 0.3431 \quad \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{32.066}{233.37} = 0.1374$$

22.讨论下述各情况对  $\text{BaSO}_4$  沉淀法测定结果影响 (A.偏高; B.偏低; C.无影响):

- |  |   |
|--|---|
| (1) 测 S 时有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 共沉淀; | (2) 测 Ba 时有 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 共沉淀; |
| (3) 测 S 时有 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 共沉淀;  | (4) 测 Ba 时有 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 共沉淀。  |

解: (1) B (2) A (3) B (4) C

23.称取过磷酸钙肥料试样 0.4891g, 经处理后得到 0.1136g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 试计算试样中  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 P 的质量分数

$$\text{解: } \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{141.94}{222.55} = 0.6378$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = \frac{0.1136 \times 0.6378}{0.4891} \times 100\% = 14.82\%$$

P 的化学因数等于:

$$\frac{2M_P}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \times 30.97}{222.55} = 0.2783$$

$$P\% = \frac{0.1136 \times 0.2783}{0.4891} \times 100\% = 6.464\%$$

24.今有纯 CaO 和 BaO 的混合物 2.212g, 转化为混合硫酸盐后其质量为 5.023g, 计原混合物中 CaO 和 BaO 的质量分数。

解: 设 CaO 的质量为 x g, 则 BaO 的质量为: 2.212-x g

$$\frac{M_{CaSO_4}}{M_{CaO}}x + \frac{M_{BaSO_4}}{M_{BaO}}(2.212 - x) = 5.023$$

$$\frac{136.2}{56.08}x + \frac{233.4}{153.3}(2.212 - x) = 5.023$$

解得 x=1.828g

$$CaO\% = \frac{1.828}{2.212} \times 100\% = 82.64\%$$

$$BaO\% = \frac{2.212 - 1.828}{2.212} \times 100\% = 17.36\%$$

25.黄铁矿中硫的质量分数约为 36%, 用重量法测定硫, 欲得 0.50g 左右的 BaSO<sub>4</sub>沉淀, 问应称取质量为若干克?

解: 设应称取试样的质量为 W g, 则

$$\frac{0.50 \times \frac{M_s}{M_{BaSO_4}}}{W} \times 100\% = 36\%$$

$$\frac{0.50 \times \frac{32.06}{233.4}}{W} \times 100\% = 36\%$$

解得 W=0.19 g

26.测定硅酸盐中 SiO<sub>2</sub>的质量, 称取试样 0.5000g, 得到不纯的 SiO<sub>2</sub>0.2835g。将不纯的 SiO<sub>2</sub>用 HF 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理, 使 SiO<sub>2</sub>以 SiF<sub>4</sub>的形式逸出, 残渣经灼烧后为 0.0015g, 计算试样中 SiO<sub>2</sub>的质量分数。若不用 HF 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理, 测定结果的相对误差为多大?

$$解. SiO_2\% = \frac{0.2835 - 0.0015}{0.5000} \times 100\% = 56.40\%$$

若不用 HF 处理, 所得结果为:

$$SiO_2\% = \frac{0.2835}{0.5000} \times 100\% = 56.70\%$$

分析结果的相对误差为:

$$\frac{56.70 - 56.40}{56.40} \times 100\% = 0.53\%$$

27.灼烧过的 BaSO<sub>4</sub>沉淀为 0.5013g, 其中有少量 BaS, 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>润湿, 过量的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气除去。再灼烧后称得沉淀的质量为 0.5021, 求 BaSO<sub>4</sub>中 BaS 的质量分数。

解: 设的质量为 x g, 则

$$0.5021 - \frac{M_{BaSO_4}}{M_{BaS}}x = 0.5013 - x$$

$$0.5021 - \frac{233.4}{169.4}x = 0.5013 - x$$

解得  $x=2.1 \times 10^{-3}$  g

$$\text{BaS\%} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{0.5013} \times 100\%$$

$$= 0.42\%$$

28. 设有可溶性氯化物、溴化物、碘化物的混合物 1.200 g, 加入  $\text{AgNO}_3$  沉淀剂使沉淀为卤化物后, 其质量为 0.4500 g, 卤化物经加热并通入氯气使  $\text{AgBr}, \text{AgI}$  等转化为  $\text{AgCl}$  后, 混合物的质量为 0.3300 g, 若用同样质量的试样加入氯化亚钯处理, 其中只有碘化物转化为  $\text{PdI}_2$  沉淀, 它的质量为 0.0900 g。问原混合物氯、溴、碘的质量分数各为若干?

$$\text{解: 碘的质量} = 0.0900 \times \frac{2M_I}{M_{\text{PdI}_2}}$$

$$= 0.0900 \times \frac{2 \times 126.9}{360.2}$$

$$= 0.0634 \text{ g}$$

设试样中 Cl 的质量为 x g, Br 的质量为 y g, 根据题意可得下式:

$$\frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Cl}}}x + \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{Br}}}y + \frac{M_{\text{AgI}}}{M_I} \times 0.0634 = 0.4500 \quad (1)$$

$$\frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Cl}}}x + \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Br}}}y + \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_I} \times 0.0634 = 0.3300 \quad (2)$$

代入各物质的摩尔质量

$$\frac{143.3}{35.45}x + \frac{187.8}{79.90}y + \frac{234.8}{126.9} \times 0.0634 = 0.4500$$

$$\frac{143.3}{35.45}x + \frac{143.3}{79.90}y + \frac{143.3}{126.9} \times 0.0634 = 0.3300$$

$$4.042x + 2.350y + 0.1173 = 0.4500 \quad (3)$$

$$4.042x + 1.793y + 0.0716 = 0.3300 \quad (4)$$

$$(3)-(4)$$

$$0.557y = 0.0743$$

$$y = 0.1334 \text{ g}$$

将值代入 (3) 式, 解得

$$x = 0.00475 \text{ g}$$

$$\text{则 } \text{Cl\%} = \frac{0.004575}{1.200} \times 100\% = 0.396\%$$

$$\text{Br\%} = \frac{0.1334}{1.200} \times 100\% = 11.12\%$$

$$\text{I\%} = \frac{0.0634}{1.200} \times 100\% = 5.28\%$$

## 第十章 吸光光度法

1.与化学分析法相比,吸光光度法的主要特点是什么?

答:①灵敏度高 ②仪器设备简单,操作简便,快速 ③准确度较高 ④应用广泛

2.何谓复合光、单色光、可见光和互补色光?白光与复合光有何区别?

答:(1)复合光指由不同单色光组成的光;

单色光指其处于某一波长的光;

可见光指人的眼睛所能感觉到的波长范围为400-750 nm的电磁波;

将两种适当颜色的光按照一定的强度比例混合若可形成白光,它们称为互补色光;

(2)白光是一种特殊的复合光,它是将各种不同颜色的光按一定的强度比例混合而成有复合光。

3.简述朗伯-比尔定律成立的前提条件及物理意义,写出其数学表达式。

答:确定前提为:①入射光为平行单色光且垂直照射;②吸光物质为均匀非散射体系;③吸光质点之间无相互作用;④辐射与物质之间的作用仅限于光吸收过程,无荧光和光化学现象发生。

其物理意义如下:当一束单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时,其吸光度A与吸光物质的浓度c及吸收层厚度b成正比。

其数学表达式为:
$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = Kbc$$

4.摩尔吸收系数 $\kappa$ 在光度分析中有什么意义?如何求出 $\kappa$ 值? $\kappa$ 值受什么因素的影响?

答:(1)摩尔吸光系数 $\kappa$ 在光度分析中的意义:当吸光物质的浓度为1mol/L和吸收层厚度为1cm时,吸光物质对某波长光的吸光度。

(2)在吸光物质的浓度适宜低时,测其吸光度A,然后根据 $\kappa = \frac{A}{bc}$ 计算而求得。

(3) $\kappa$ 值受入射光的波长,吸光物质的性质、溶剂、温度、溶液的组成、仪器灵敏度等因素的影响。

5.何谓吸光度和透射比,两者的关系如何?

答:吸光度A是指入射光强度 $I_0$ 与透射光强度 $I_t$ 的比值的对数值。

透射比T是指透射光强度 $I_t$ 与入射光强度 $I_0$ 的比值。

两者的关系如下:
$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T}$$

6.在光度法测定中引起偏离朗伯-比尔定律的主要因素有那些?如何消除这些因素的影响?

答:(1)物理因素:①非单色光引起的偏离 ②非平行入射光引起的偏离 ③介质不均匀引起的偏离。

(2)化学因素:①溶液浓度过高引起的偏离 ②化学反应引起的偏离。

消除这些影响的方法:采用性能较好的单色器 采用平行光束进行入射,改造吸光物质使之为均匀非散射体系,在稀溶液进行,控制解离度不变,加入过量的显色剂并保持溶液中游离显色剂的浓度恒定。

7.分光光度计的主要部件有哪些?各部件的作用是什么?

答:分光光度计的主要部件有:光源、单色器、吸收池、检测系统、信号显示系统。

光源能提供具有足够发射强度、稳定且波长连续变化的复合光。

单色器的作用是从光源发出的复合光中分出所需要的单色光。

吸收池是用于盛装参比溶液、试样溶液的器皿。

检测系统是利用光电效应把通过吸收池后的透射光变成与照射光强度成正比的光电流，再进行测量。

信号显示系统的作用是检测光电流强度的大小，并以一定的方式显示或记录下来。

8.吸收光谱曲线和标准曲线的实际意义是什么？如何绘制这种曲线？

答：吸收光谱曲线是吸光光度法选择测量波长的依据，它表示物质对不同波长光吸收能力的分布情况。由于每种物质组成的特性不同决定了一种物质只吸收一定波长的光，所以每种物质的吸收光谱曲线都有一个最大吸收峰，最大吸收峰对应的波长称为最大吸收波长，在最大吸收波长处测量吸光度的灵敏度最高。在光度分析中，都以最大吸收波长的光进行测量。

吸收光谱曲线的绘法：在选定的测定条件下，配制适当浓度的有色溶液和参比溶液，分别注入吸收池中，让不同波长的单色光依次照射此吸光物质，并测量此物质在每一波长处对光吸收程度的大小（吸光度），以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，即可得。

标准曲线是微量分析常用的一种定量分析方法。在一定的测定条件和浓度范围内，吸光度与溶液之间有线性关系，以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，一般可得一条通过坐标原点的直线，即工作曲线。利用工作曲线进行样品分析时，非常方便。

标准曲线的绘法：首先在一定条件下配置一系列具有不同浓度吸光物质的标准溶液（称标准系列），然后在确定的波长和光程等条件下，分别测量系列溶液的吸光度，绘制吸光度-浓度曲线，即为标准曲线。

9.吸光光度法测定对显色反应有何要求？从哪些方面来考虑显色反应的条件？

答：要求：选择性要好、灵敏度要高、对比度要大、有色化合物要稳定、组成要恒定，显色反应的条件要易于控制。

考虑显色反应的条件为：显色剂的用量；溶液的酸度；时间和温度；有机溶剂和表面活性剂；共存离子的干扰及消除。

10.溶液的酸度对显色反应的影响表现在哪些方面？如何选择和确定最适宜的酸度？

答：溶液的酸度对显色反应的影响表现在以下几个方面：对被测物质存在状态的影响；对显色剂浓度和颜色的影响；对络合物组成和颜色的影响。

选择和确定最适宜酸度的方法是：固定被测组分、显色剂和其它试剂的浓度，配成一系列酸度不同的显色溶液，测量其吸光度，绘制吸光度—酸度曲线，曲线中吸光度最大且恒定的酸度区间即为显色反应适宜的酸度范围。

11.为了提高测量结果的准确程度，应该从哪些方面选择或控制光度测量的条件？

答：1、选择合适的入射波长。一般为最大吸收波长，如果有干扰时，可选择用灵敏度较低，但能避开干扰的入射波长。

2、控制准确的读数范围。一般控制在 0.15-0.80，为此，可通过控制试样的称量、稀释或浓缩试样、改变吸收池的厚度。

3.、选择适当的参比溶液。

12.为什么示差光度可以提高测定高含量组分的准确度？

答：应用差示光度法测定高含量组分时，由于利用稍低于试样溶液的标准溶液作参比，所测试样溶液的吸光度则是标准参比溶液和试样溶液浓度之差的吸光度，即两溶液吸光度之差与两溶液浓度之差成正比：

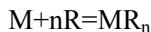
$$\Delta A = \kappa \Delta C = \kappa (C_x - C_s)$$

由于 C 比  $\Delta C$  大得多，故测定 C 的误差就比  $\Delta C$  的误差小得多。

示差光度可以提高测定高含量组分的准确度的原因，是因为用稍低于试样溶液浓度的标准溶液作参比，调节 T% 为 100% 时，相当于把光度计读数标尺进行了扩展。

13.简述用摩尔比法测定络合物络合比的原理。

答: 在一定的条件下, 假设金属离子 M 与络合剂 R 发生下列显色反应 (略去离子电荷):



为了测定络合比 n, 可固定金属离子的浓度 C\_M, 改变络合剂的浓度 C\_R, 配置一系列 C\_R/C\_M 不同的显色溶液。在络合物的  $\lambda_{max}$  处, 采用相同的比色皿测量各溶液的吸光度, 并对 C\_R/C\_M 作图。在显色反应尚未进行完全阶段, 此时 C\_R/C\_M < n, 故吸光度 A 随 C\_R 的增加而上升。在显色反应进行完全时, 溶液的吸光度基本保持不变, 曲线的转折点 E 所对应的 C\_R/C\_M = n。实际上在转折点附近, 由于络合物多少有离解, 故实测的吸光度要低一些。

14. 双光束分光光度计与单光束分光光度计相比有什么不同? 有哪些特点?

答: 它们的不同点有: 双光束分光光度计比单光束分光光度计结构复杂, 可实现吸收光谱的自动扫描, 价格昂贵, 用途广泛, 光路设计要求严格。

双光束分光光度计具有较高的测量精密度和准确度, 而且测量方便快捷, 特别适合进行结构分析。

15. 有 50.00 mL 含 Cd^{2+} 5.0 \mu g 的溶液, 用 10.0 mL 二苯硫腙-氯仿溶液萃取 (萃取率 \approx 100%) 后, 在波长为 518 nm 处, 用 1 cm 比色皿测量得 T=44.5%。求吸收系数 a、摩尔吸收系数 \kappa 和桑德尔灵敏度 s 各为多少?

解: 依题意可知

被萃取后 Cd^{2+} 的浓度为:

$$\frac{5.0 \times 10^{-6}}{10 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$A = -\lg T = -\lg 0.445 = 0.35$$

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0.35}{1 \times 5.0 \times 10^{-4}} = 7.0 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{0.35}{1 \times \frac{5.0 \times 10^{-4}}{112.41}} = 7.869 \times 10^4 \approx 8.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$S = M_{Cd} / \kappa = \frac{112.41}{8.0 \times 10^4} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

16. 钴和镍与某显色剂的络合物有如下数据:

$\lambda / \text{nm}$	510	656
$\kappa_{Co}/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$3.64 \times 10^4$	$1.24 \times 10^3$
$\kappa_{Ni}/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$5.52 \times 10^3$	$1.75 \times 10^4$

将 0.376g 土壤试样溶解后配成 50.00 mL 溶液, 取 25.00 mL 溶液进行处理, 以除去干扰物质, 然后加入显色剂, 将体积调至 50.00 mL。此溶液在 510 nm 处吸光度为 0.467, 在 656 nm 处吸光度为 0.374, 吸收池厚度为 1 cm。计算钴镍在土壤中的含量 (以  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  表示)。

解: 根据题意列出方程组  $A_1 = \kappa_{1x} b C_x + \kappa_{1y} b C_y$

$$A_2 = \kappa_{2x} b C_x + \kappa_{2y} b C_y$$

$$\text{已知: } A_1 = 0.476 \quad A_2 = 0.374 \quad \kappa_{1x} = 3.64 \times 10^4 \quad \kappa_{2x} = 1.24 \times 10^3$$

$$\kappa_{1y} = 5.52 \times 10^3 \quad \kappa_{2y} = 1.75 \times 10^4$$

$$\text{解得 } C_x = 0.96 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad C_y = 2.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M_x = [C_x \times 0.05 \times 2 \times 58.9332] / 0.376 = 152 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$M_y = [C_y \times 0.05 \times 2 \times 58.6934] / 0.376 = 323 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

17. 某钢样含镍为 0.12%，用丁二肟显色， $\kappa = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若钢样溶解显色以后，其溶液体积为 100.0 mL，在  $\lambda = 470 \text{ nm}$  处用 1cm 的吸收池测量，希望测量误差最小，应称取试样多少克？

解：要使测量误差最小，则  $T = e^{-\epsilon b} = 0.368 \quad \ln T = -1$

$$c = \frac{-0.434}{kb} \times \ln T = 3.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{应采取的质量 } m = \frac{3.34 \times 10^{-5} \times 0.1 \times 58.6934}{0.0012} = 0.16 \text{ g}$$

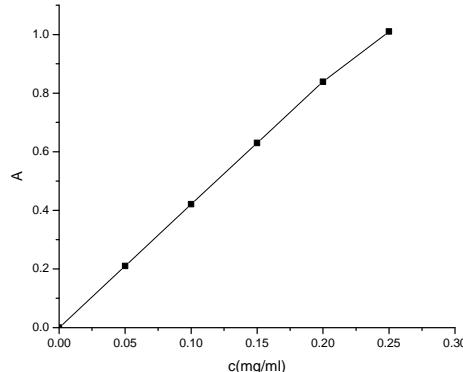
答：应采取的质量试样为 0.16g

18. 用硅钼蓝分光光度法测定硅的含量。用下列数据绘制标准曲线：

硅标准溶液的浓度/mg · mL <sup>-1</sup>	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
吸光度 (A)	0.210	0.421	0.630	0.839	1.01

测定试样时称取钢样 0.500 g，溶解后转入 50 mL 容量瓶中，与标准曲线相同的条件下测得吸光度 A=0.522。求试样中硅的质量分数。

解：根据题意得



由图得  $ab=4.200$

$$\text{硅的质量百分数 } Si\% = \frac{m}{M} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\frac{A}{\kappa b} \times V}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{0.522}{4.200} \times 50 \times 10^{-3}}{0.500} \times 100\% \\ &= 1.24\% \end{aligned}$$

答：试样中硅的质量百分数为 1.24%。

19. 钢样 0.500g 溶解后在容量瓶中配成 100 mL 溶液。分取 20.00 mL 该溶液于 50 mL 容量瓶中，其中的  $Mn^{2+}$  氧化成  $MnO_4^-$  后，稀释定容。然后在  $\lambda = 525 \text{ nm}$  处，用  $b=2 \text{ cm}$  的比色皿测得  $A=0.60$ 。已知  $k_{525}=2.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，计算钢样中 Mn 的质量分数(%)。

$$\text{解: } A = kbc \quad c = \frac{A}{kb} = \frac{0.60}{2.3 \times 10^3 \times 2} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

试样中锰的质量  $m = 1.3 \times 10^{-4} \times 0.05 \times 5 \times 54.94 = 17.86 \times 10^{-4} \text{ g}$

$$\text{Mn\%} = \frac{m}{0.500} = \frac{17.86 \times 10^{-4}}{0.500} \times 100\% = 0.36\%$$

20. 某有色溶液在 1cm 比色皿中的  $A=0.400$ 。将此溶液稀释到原浓度的一半后, 转移至 3cm 的比色皿中。计算在相同波长下的  $A$  和  $T$  值。

解: 设  $b_1=1\text{cm}$   $b_2=3\text{cm}$   $A_1=0.400$   $C_2=0.5C_1$   $A_2=?$

$$A_1 = \kappa b_1 C_1$$

$$A_2 = \kappa b_2 C_2 \quad \text{得 } A_2 = 0.60 \quad T = 10^{-A_2} = 10^{-0.6} = 25\%$$

21. 服从郎伯—比尔定律的某有色溶液, 当其浓度为  $c$  时, 透射比为  $T$ 。问当其浓度变化为  $0.5c$ 、 $1.5c$  和  $3.0c$ , 且液层的厚度不变时, 透射比分别是多少? 哪个最大?

解: 由  $A=-\lg T=\kappa bc$   $T = 10^{-\kappa bc}$

$$(1) \text{ 当 } C_2=0.5CC \quad T_2 = \sqrt{T}$$

$$(2) \text{ 当 } C_3=1.5C \text{ 时 } T_3 = \sqrt{T^3}$$

$$(3) \text{ 当 } C_4=3.0C \text{ 时 } T_4=T^3$$

$$T < 1 \quad T_2 \text{ 最大}$$

22. 已知  $\text{KMnO}_4$  的  $\kappa_{525}=2.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 采用  $b=2\text{cm}$  的比色皿, 欲将透射比  $T$  的读数范围 15%—70%, 问溶液的浓度应控制在什么范围(以  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  表示)? 若  $T$  值超出了上述范围时应采取何种措施?

解: 根据公式  $c = \frac{-0.434}{kb} \ln T$

$$T=15\% \text{ 时, } C = \frac{-0.434}{2.3 \times 10^3 \times 2} \ln 0.15 = 1.79 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\rho = 1.79 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 158.03 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \\ = 28.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T=70\% \text{ 时, } C = \frac{-0.434}{2.3 \times 10^3 \times 2} \ln 0.70 = 3.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\rho = 3.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 158.03 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 5.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

浓度应控制在  $28.3\text{--}5.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 若超过范围应适当稀释。

23. 有一浓度为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的某显色溶液, 当  $b_1=3\text{cm}$  时测得  $A_1=0.120$ 。将其稀释一倍后改用  $b_2=5\text{ cm}$  的比色皿测定, 得  $A_2=0.200$  ( $\lambda$  相同)。问此时是否服从朗伯—比尔定律?

解: 假设此时符合朗伯—比尔定律,  $A=\kappa bc$ , 则摩尔吸光系数

$$\kappa_1 = \frac{A_1}{b_1 c_1} = \frac{0.120}{3 \times 2.0 \times 10^{-4}} = 200 \quad \kappa_2 = \frac{A_2}{b_2 c_2} = \frac{0.200}{5 \times 1.0 \times 10^{-4}} = 400$$

$$\kappa_1 \neq \kappa_2$$

假设条件不成立, 即此时不符合朗伯—比尔定律

24. 某一光度计的读数误差为 0.005, 当测量的透射比分别为 9.5% 及 90% 时, 计算浓度测量的相对误差各为多少?

解: 光度计的读数误差为  $dT=0.005$ ,  $T$  为透光率。

根据朗伯-比尔定律, 浓度的相对误差

$$E_r = \frac{dC}{C} \times 100\% = \frac{0.434dT}{T \lg T} \times 100\%$$

当  $T$  为 9.5% 时

$$E_r = \frac{dC}{C} \times 100\% = \frac{0.434dT}{T \lg T} \times 100\% = \frac{0.434 \times 0.005}{9.5\% \times \lg 9.5\%} \times 100\% = -2.2\%$$

当  $T$  为 90% 时

$$E_r = \frac{dC}{C} \times 100\% = \frac{0.434dT}{T \lg T} \times 100\% = \frac{0.434 \times 0.005}{90\% \lg 90\%} \times 100\% = -5.2\%$$

答: 浓度测量的相对误差分别为 -2.2% 和 -5.2%。

25. 某吸光物质 X 的标准溶液浓度、为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其吸光度  $A=0.699$ 。一含 X 的试夜在同一条件下测量的吸光度为  $A=1.000$ 。如果以上述标准溶液作参比, 试计算:

(1) 试夜的吸光度为多少?

(2) 用两种方法测得的  $T$  值各为多少?

解: 试液的吸光度  $A_f = A_X - A_S = 1.000 - 0.699 = 0.301$

一般方法下, 测得的标准溶液  $T_s = 10^{-A} = 10^{-0.699} = 20\%$

$$T_x = 10^{-A_x} = 10^{-1} = 10\%$$

用示差法测得的  $T_s = 100\%$      $T_x = 10^{-A_f} = 10^{-0.301} = 50\%$

26. 在  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Q}^{2-} \rightarrow \text{ZnQ}_2^{2-}$  显色反应中, 融合剂浓度超过阳离子浓度 40 倍以上时, 可以认为  $\text{Zn}^{2+}$  全部生成  $\text{ZnQ}_2^{2-}$ 。当  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Q}^{2-}$  的浓度分别为  $8.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 在选定波长下用 1cm 吸收池测量的吸光度为 0.364。在同样条件下测量  $c_{\text{Zn}} = 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{Q}} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液时, 所得吸光度为 0.273。求此络合物的形成常数。

解: 依题意得; 当融合剂的浓度超过阳离子 40 倍以上时,  $\text{Zn}^{2+}$  全部转化为  $\text{ZnQ}_2^{2-}$ ,

当  $A_1 = 0.364$  时

$$\frac{C_{\text{Q}^{2-}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{4.00 \times 10^{-2}}{8.00 \times 10^{-4}} = 50 > 40$$

故在  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 8.00 \times 10^{-4}$ ,  $C_{\text{Q}^{2-}} = 4.00 \times 10^{-2}$  时,  $\text{Zn}^{2+}$  全部转化为  $\text{ZnQ}_2^{2-}$

即  $C_{\text{ZnQ}_2^{2-}} = 8.00 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$

当  $A_2 = 0.273$  时

$$\frac{C_{\text{Q}^{2-}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{2.10 \times 10^{-3}}{8.00 \times 10^{-4}} < 40$$

故  $Zn^{2+}$  未完全转化为  $ZnQ_2^{2-}$ , 根据  $A = \kappa bc$

$$\text{有 } \frac{A_1}{C_{ZnQ_2^{2-}}} = \frac{A_2}{C'_{ZnQ_2^{2-}}}$$

$$\text{即 } C'_{ZnQ_2^{2-}} = \frac{A_2}{A_1} C_{ZnQ_2^{2-}} = \frac{0.273}{0.364} \times 8.00 \times 10^{-4} = 6.00 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

则溶液中剩余的  $C_{Zn^{2+}} = 8.00 \times 10^{-4} - 6.00 \times 10^{-4} = 2.00 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$

$$C_{Q^{2-}} = 2.10 \times 10^{-3} - 2 \times 6.00 \times 10^{-4} = 9.00 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

再根据  $Zn^{2+} + 2Q^{2-} \rightleftharpoons ZnQ_2^{2-}$

$$K_{\text{平衡}} = \frac{C_{ZnQ_2^{2-}}}{C_{Zn^{2+}} C_{Q^{2-}}^2} = \frac{6.00 \times 10^{-4}}{2.00 \times 10^{-4} \times (9 \times 10^{-4})^2} = 3.70 \times 10^6$$

27. 有下列一组数据, 求未知液中 A 与 B 的浓度。

吸光物质	浓度/mol·L <sup>-1</sup>	波长/nm	吸收池厚度/cm	吸光度
A	$5.00 \times 10^{-4}$	440	1	0.683
		590	1	0.139
B	$8.00 \times 10^{-5}$	440	1	0.106
		590	1	0.470
A+B	未知	440	1	1.022
		590	1	0.414

解: 设 A、B 在 440nm 时的摩尔吸光系数分别为  $\kappa_{A_1}$ 、 $\kappa_{B_1}$

$$\kappa_{A_1} = \frac{A_{A_1}}{bc_A} = \frac{0.683}{1 \times 5.00 \times 10^{-4}} = 1.366 \times 10^3$$

$$\kappa_{B_1} = \frac{A_{B_1}}{bc_B} = \frac{0.106}{1 \times 8.00 \times 10^{-5}} = 1.325 \times 10^3$$

在  $\lambda = 590\text{nm}$  时, A、B、 $k$  的分别为  $k_{A_2}$ 、 $k_{B_2}$

$$k_{A_2} = \frac{A_{A_2}}{bc_A} = \frac{0.139}{5.00 \times 10^{-4} \times 1} = 2.78 \times 10^2 \quad k_{B_2} = \frac{A_{B_2}}{bc_B} = \frac{0.470}{1 \times 8.00 \times 10^{-5}} = 5.875 \times 10^3$$

两中溶液混合时  $A_1 = \kappa_{A_1} \times b \times c_A + \kappa_{B_1} \times b \times c_B \quad A_2 = \kappa_{A_2} \times b \times c_A + \kappa_{B_2} \times b \times c_B$

$$1.022 = 1.366 \times 10^3 \times 1 \times c_A + 1.325 \times 10^3 \times 1 \times c_B \quad 0.414 = 2.78 \times 10^2 \times 1 \times c_A + 5.875 \times 10^3 \times 1 \times c_B$$

代入以上数据, 解得  $c_A = 7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $c_B = 3.69 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

28. 2-硝基-4-氯酚为一有机弱酸, 准确称取三份相同量的该物质置于相同体积的三种不同介质中, 配制成三份试夜, 在 25°C 与 427 nm 处测量各自的吸光度。在 0.1 mol · L<sup>-1</sup>HCl 介质中该酸不解离, 其吸光度为 0.062; 在 pH=6.22 的缓冲溶液中吸光度为 0.356 在 0.01 mol · L<sup>-1</sup>NaOH 介质中该酸完全解离, 其吸光度为 0.855 计算 25°C 时该的解离常数。

解: 由酸碱解离常数公式:  $pK_a = pH + \lg \frac{A - A_{B^-}}{A_{HB} - A}$

其中,  $A_{B^-}$ 、 $A_{HB}$  分别是以  $B^-$ 、 $HB$  型体存在时的吸光度,  $A$  为在 pH 时的吸光度。在本题中:

$$A_{AB}=0.062, A_{B^-}=0.855$$

$$\text{pH 时的吸光度 } A=0.356$$

$$\begin{aligned}\therefore pK_a &= pH + \lg \frac{A - A_{B^-}}{A_{HB} - A} \\ &= 6.22 + \lg \frac{0.356 - 0.855}{0.062 - 0.356} \\ &= 6.48\end{aligned}$$

$$\text{解之得: } K_a = 3.31 \times 10^{-7}$$

29. 1、2 两种化合物的紫外吸收光谱 如图 10-13, 欲双波长分光光度法测定混合物中 1、2 两种组分的含量, 试用作图法选出相应的波长组合。

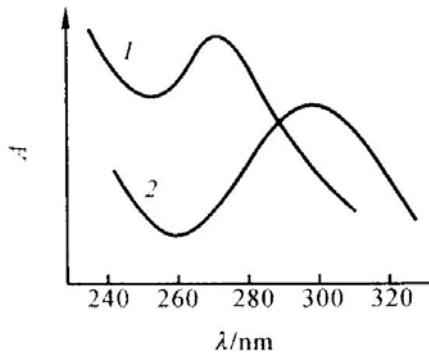
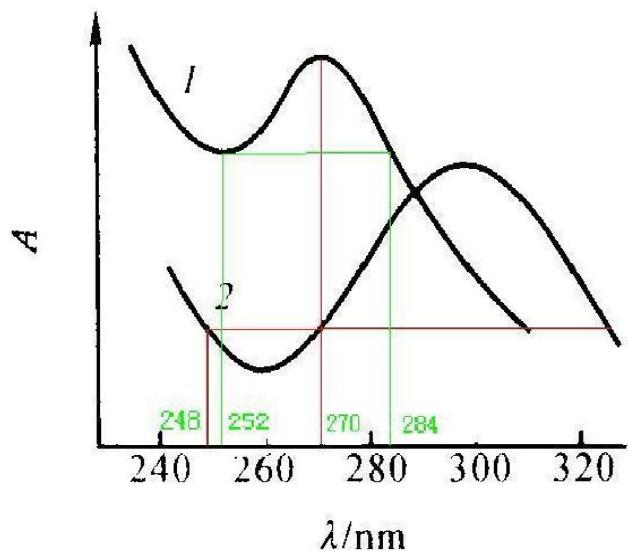


图 10-13 习题 29 的吸收光谱

解: 根据双波长组合的选择的等吸收点法应满足的两个条件: 一是干扰组分在所选的两波长处具有相同的吸光度; 二是被测组分在这两波长处具有较大的吸光度差的原则作图如下:



由图可知，在测定组分 1 时，选用的波长组合为  $\lambda_1$  为 248nm； $\lambda_2$  为 270nm。在测定组分 2 时，选用的波长组合为  $\lambda_1$  为 252nm； $\lambda_2$  为 284nm。

## 第十一章 常用的分离和富集方法

1.试说明定量分离在定量分析中的重要作用。

答: 在实际的分析工作中,遇到的样品往往含有各种组分,当进行测定时常常彼此发生干扰。不仅影响分析结果的准确度,甚至无法进行测定,为了消除干扰,较简单的方法是控制分析条件或采用适当的掩蔽剂,但在有些情况下,这些方法并不能消除干扰,因此必须把被测元素与干扰组分分离以后才能进行测定。所以,定量分离是分析化学的主要内容之一。

2.何谓回收率?在回收工作中对回收率要求如何?

答: 回收率是用来表示分离效果的物理量,回收率越大,分离效果越好,一般要求  $R_A > 90\sim 95\%$  即可。

3.何谓分离率?在分析工作中对分离率的要求如何?

答: 分离率表示干扰组分 B 与待测组分 A 的分离程度,用表示  $S_{B/A}$ ,  $S_{B/A}$  越小,则  $R_B$  越小,则 A 与 B 之间的分离就越完全,干扰就消除的越彻底。通常,对常量待测组分和常量干扰组分,分离率应在 0.1% 以下;但对微量待测组分和常量干扰组分,则要求分离率小于  $10^{-4}\%$ 。

4.有机沉淀剂和有机共沉淀剂有什么优点。

答: 优点:具有较高的选择性,沉淀的溶解度小,沉淀作用比较完全,而且得到的沉淀较纯净。沉淀通过灼烧即可除去沉淀剂而留下待测定的元素。

5.何谓分配系数、分配比?二者在什么情况下相等?

答: 分配系数:是表示在萃取过程中,物质进入有机溶剂的相对大小。

分配比:是该物质在有机溶剂中存在的各种形式的浓度之和与在水中各存在形式的浓度之和的比值,表示该物质在两相中的分配情况。

当溶质在两相中仅存在一种形态时,二者相等。

6.为什么在进行螯合物萃取时控制溶液的酸度十分重要?

答: 在萃取过程中,溶液的酸度越小,则被萃取的物质分配比越大,越有利于萃取,但酸度过低则可能引起金属离子的水解,或其他干扰反应发生,应根据不同的金属离子控制适宜的酸度。

7.解释下列各概念:交联度,交换容量,比移值。

答: 交联度:在合成离子交换树脂的过程中,将链状聚合物分子相互连接而形成网状结构的过程中,将链状聚合物分子连接而成网状结构的过程称为交联。

交换容量:表示每克干树脂所能交换的相当于一价离子的物质的量。是表征树脂交换能力大小的特征参数,通常为 3~6 mmol/g。

比较值  $R_f$ : 表示某组分再滤纸上的迁移情况。

8.在离子交换分离法中,影响离子交换亲和力的主要因素有那些?

答: 离子亲和力的大小与离子所带电荷数及它的半径有关,在交换过程中,价态愈高,亲和力越大,对于同价离子其水化半径越大,(阳离子原子序数越大)亲和力越小。

9.柱色谱、纸色谱、薄层色谱和离子交换色谱这几种色谱分离法的固定相和流动相各是什么?试比较它们分离机理的异同。

异同见表:

色谱名称	固定相	流动相	相同点	差异
柱色谱	硅胶或氧化铝等吸附剂	通常为有机溶剂		利用色谱来分离的
纸色谱	滤纸上的纤维素通常与羟基结合形成	通常为有机溶剂	都是利用当固定相和流动相一定时, $K_D$ 值大的组分在固定相中保留的时间长, 移动的速度慢不易被洗脱。	利组分在滤纸上的迁移来分离
薄层色谱	一些颗粒度更细的吸附剂	通常为有机溶剂		试样中各组分在两相间不断进行吸附和解析, 视吸附剂对不同的组分吸附力的差异得到分离。

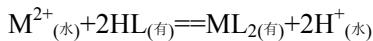
10. 溶液含  $\text{Fe}^{3+}$  10mg, 采用某种萃取剂将它萃入某种有机溶剂中。若分配比  $D=99$ , 用等体积有机溶剂分别萃取 1 次和 2 次在水溶液中各剩余  $\text{Fe}^{3+}$  多少毫克? 萃取百分率各为多少?

$$\begin{aligned} \text{解: } \therefore m_n &= m_0 \times \left( \frac{V_{\text{水}}}{D \times V_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^n \\ \therefore m_1 &= m_0 \times \left( \frac{V_{\text{水}}}{D \times V_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^1 = 0.1 \text{ mg} \\ \therefore m_2 &= m_0 \times \left( \frac{V_{\text{水}}}{D \times V_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^2 = 0.001 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$E_1 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% = 99\%$$

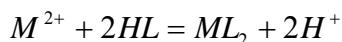
$$E_2 = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\% = 99.99\%$$

11. 将一种鳌合剂 HL 溶解在有机溶剂中, 按下面反应从水溶液中萃取金属离子  $M^{2+}$ :



反应平衡常数  $K=0.010$ 。取 10mL 水溶液, 加 10mL 含 HL 0.010mol/L 的有机溶剂萃取  $M^{2+}$ 。设水相中的 HL 有机相中的  $M^{2+}$  可以忽略不计, 且因为  $M^{2+}$  的浓度较小, HL 在有机相中的浓度基本不变。试计算: (1) 当水溶液的 pH=3.0 时, 萃取百分率等于多少? (2) 如要求  $M^{2+}$  的萃取百分率为 99.9%, 水溶液的 pH 应调至多大?

$$\text{解: } \because K = \frac{[ML_2] \cdot [H^+]^2}{[HL]^2 \cdot [M^{2+}]}$$



1	1	起始
1-X/2	1-X/2	反应
X	1-X/2	剩余

因为,  $[M^{2+}]$  很小, 故,  $1-X/2=1/2$

$$\therefore 0.010 = \frac{[ML_2] \cdot [10^{-3}]^2}{[0.010]^2 \cdot [M^{2+}]}$$

$$0.010 = \frac{\frac{1}{2} \times [10^{-3}]^2}{[0.010]^2 \cdot X}, \quad X=0.5, \text{ 萃取百分率}=50\%$$

$$2) \text{ 同理有, } 0.010 = \frac{\frac{1}{2} \times [H^+]^2}{\frac{10^{-4}}{4} \times 0.001}$$

$$\text{解得, } [H^+] = 4.47 \times 10^{-5} \text{ mol/L, } \quad \text{pH}=4.35.$$

12.用某有机溶剂从 100mL 含溶质 A 的水溶液中萃取 A。若每次用 20mL 有机溶剂, 共萃取两次, 萃取百分率可达 90.0 %, 计算该体系的分配比。

$$\text{解:} \quad \because m_n = m_0 \times \left( \frac{V_{\text{水}}}{D \times V_{\text{水}} + V_{\text{水}}} \right)^2$$

$$\therefore \text{萃取百分率} = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100\% = 90\%$$

$$\therefore 1 - \left( \frac{100}{D \times 20 + 100} \right)^2 = 0.9 \\ D = 10.8$$

13.某弱酸 HB 在水中的  $K_a = 4.2 \times 10^{-5}$ , 在水相与某有机相中的分配系数  $K_D = 44.5$ 。若将 HB 从 50.0mL 水溶液中萃取到 10.0 mL 有机溶液中, 试分别计算 pH=1.0 和 pH=5.0 时的萃取百分率 (假如 HB 在有机相中仅以 HB 一种形体存在)。

解: 依据题意有:

$$D = \frac{[HB]_{\text{有}}}{[HB]_{\text{水}} + [B]_{\text{水}}}$$

$$\text{根据弱酸电离平} \quad [B]_{\text{水}} = \frac{K_a [HB]_{\text{水}}}{[H^+]}$$

$$D = \frac{[HB]_{\text{有}}}{[HB]_{\text{水}} + \frac{Ka[HB]_{\text{水}}}{[H^+]}} = K_D \frac{[H^+]}{[H^+] + Ka}$$

$$\therefore \text{当} pH = 1.0 \text{ 时} D = 44.5 \times \frac{10^{-1}}{10^{-1} + 4.2 \times 10^{-5}} = 44.5$$

$$E_1 = (1 - m_n) \times 100\% = [1 - (\frac{50}{44.5 \times 10 + 50})] \times 100\% = 89.9\%$$

$$\text{当} pH = 5.0 \text{ 时} D = 44.5 \times \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 4.2 \times 10^{-5}} = 8.56$$

$$E_2 = (1 - m_n) \times 100\% = [1 - (\frac{50}{8.56 \times 10 + 50})] \times 100\% = 63.1\%$$

14. 称取 1.500g 氢型阳离子交换树脂, 以 0.09875mol·L<sup>-1</sup>NaOH 50.00mL 浸泡 24h, 使树脂上的 H<sup>+</sup>全部被交换到溶液中。在用 0.1024mol/LHCl 标准溶液滴定过量的 NaOH, 用去 24.50mL。试计算树脂的交换容量。

$$\text{解: 交换容量} = \frac{0.00987 \times 50 \times 10^{-3} - 0.1024 \times 24.51 \times 10^{-3}}{1.500}$$

$$= 1.619 \times 10^{-3} \text{ mol/g} = 1.619 \text{ mmol/g}$$

15. 称取 1.0g 氢型阳离子交换树脂, 加入 100mL 含有  $1.0 \times 10^{-4}$ mol/LAgNO<sub>3</sub> 的 0.010mol/LHNO<sub>3</sub> 溶液, 使交换反应达到平衡。计算 Ag<sup>+</sup>的分配系数和 Ag<sup>+</sup>被交换到树脂上的百分率各为多少? 已知 K<sub>Ag/H</sub>=6.7, 树脂的交换容量为 5.0mmol/g。

$$\text{解: 在原始溶液中} [Ag^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, [H^+] = 0.010 \text{ mol/L}$$

因为 Ag<sup>+</sup>的亲和力大于 H<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>几乎全部进入树脂相, 故有

$$[H^+]_R = \frac{5.0 \times 1.0 - 1.0 \times 10^{-4} \times 100}{1.0} = 4.99 \text{ mmol/g}$$

$$[H^+] = 0.010 + 1.0 \times 10^{-4} = 0.0101 \text{ mmol/mL} \quad \text{因为 } K_{Ag/H} = \frac{D_{Ag}}{D_H} \quad \text{所以有}$$

$$D_{Ag} = K_{Ag/H} D_H = K_{Ag/H} \frac{[H^+]_R}{[H^+]} = 6.7 \times \frac{4.99}{0.0101} = 3.3 \times 10^3$$

$$\frac{100 \text{ mL 溶液中} Ag^+ \text{ 的量}}{1.0 \text{ g 树脂中} Ag^+ \text{ 的量}} = \frac{1 \times 100}{3.3 \times 10^3 \times 1.0} = \frac{1}{33}$$

故在树脂中的 Ag<sup>+</sup>的质量分数为

$$1 - \frac{1}{33 + 1} = 0.97 = 97\%$$

16. 将 0.2548gNaCl 和 KBr 的混合物溶于水后通过强酸性阳离子交换树脂, 经充分交换后, 流出液需用 0.1012mol·L<sup>-1</sup>NaOH 35.28mL 滴定至终点。求混合物中 NaCl 和 KBr 的质量分数。

解: 设混合物中 NaCl 的物质的量为 x mol, KBr 的物质的量为 y mol。根据题意, 有,

$$58.44x + 119.00y = 0.2548 \quad (1)$$

$$x + y = 0.1012 \times 35.28 \times 10^{-3} \quad (2)$$

联立(1)(2)式,解得  $x = 2.808 \times 10^{-3}$  mol,  $y = 7.624 \times 10^{-4}$  mol 代入下式得

$$W_{NaCl} = \frac{xM_{NaCl}}{m_s} \times 100\% = \frac{58.44 \times 2.808 \times 10^{-3}}{0.2508} \times 100\% = 65.40\%$$

$$W_{KBr} = \frac{yM_{KBr}}{m_s} \times 100\% = \frac{119.00 \times 7.624 \times 10^{-4}}{0.2508} \times 100\% = 35.60\%$$

17.用纸色谱法分离混合物中的物质A和B,已知两者的比移值分别为0.45和0.67。欲使分离后两斑点中心相距3.0cm,问滤纸条至少应长多少厘米?

解:根据题意得

$$\because R_f = \frac{\text{原点至斑点中心的距离}}{\text{原点至溶剂前沿的距离}} = \frac{a}{b}$$

设,原点至斑点中心的距离y,原点至溶剂前沿的距离为x

$$\therefore 0.45 = y/x \quad (1)$$

$$0.67 = y+3/x \quad (2)$$

联立(1)(2)式:

解得:  $x = 13.6$  cm     $y = 6.1$  cm

答:滤纸条至少长14厘米。

## 第十二章 定量分析的一般步骤

1. 进行试样的采取、制备和分解应注意那些事项?

答: (1) 试样的采取: 要求所取的试样能反映整批物料的真实情况, 即组成必须能代表全部物料的平均组成。一般分为三种: A. 气体试样的采取, 取不同高度或不同区域的气体即可。B. 液体试样的采取, 取不同深度的试样, 混合后即可。C. 固体试样的采取, 对矿石可从不同部位和深度选取多个取样点, 采取的份数越多越有代表性; 对金属或金属制品, 由于比较均匀, 可用片状或丝状试样, 剪取一部分即可; 对粉末或松散物料试样, 亦比较均匀, 可用不同部位采取少量试样混匀即可。

(2) 试样的制备, 对气体和液体试样, 从采集气或液中取需要的量即可。对固体试样, 从大批物料中采取的最初试样, 然后再制备成供分析用的最终试样。A. 固体试样要经过破碎, 过筛, 混匀和缩分四个步骤。然后用四分法再进行缩分 B. 金属, 金属制品, 固其组成比较均匀, 因此对于片状试样剪取一部分, 对于一些钢样和铸铁表面和内部组成是不均匀的, 取样时应先将表面清理然后用钢样的不同部位, 不同深度钻取碎削混合均匀 C. 粉末状或松散物料试样, 其组成比较均匀, 因此可在不同部位采取少量试样混匀, 即可作分析试样。

(3) 试样的分解, A 试样分解必须完全, 处理后的溶液中不得残留原试样的细屑或粉末 B. 在试样分解过程中待测组分不应挥发损失 C. 不应引入待测组分和干扰物质。

2. 简述下列各种溶(熔)剂对试分解的作用。

盐酸,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$

答: (1)  $\text{HCl}$ : 可以溶解金属活动顺序表中氢以前的金属及其合金, 多数金属的氧化物和碳酸盐也能被分解,  $\text{Cl}^-$ 可以和许多金属离子生成稳定的氯络合物。

(2)  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HNO}_3$ 具有强的氧化性, 和浓  $\text{HCl}$ 几乎能溶解所有的金属及其合金, 但会被钝化;

(3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有强的氧化性和脱水能力, 可用于分解金属及其合金以及有机物;

(4)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 具有很强的络合能力, 可溶解其它酸不溶的矿石;

(5)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 是酸熔法的常用的试剂, 在  $300^\circ\text{C}$ 左右可以与碱性或中性氧化物发生反应, 生成可溶性硫酸盐, 常用于分解  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、钛角矿、中性或碱性耐火材料;

(6)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 应用与对酸性试样的分解, 通过使其转化或易溶于酸的氧化物或碳酸盐;

(7)  $\text{KOH}$ 是低熔点的强碱性溶剂, 常用于分解铝土矿, 硅酸盐等试样, 可以降低熔点并能提高分解试样的能力;

(8)  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 是强氧化性的碱性熔剂能分解很多难溶性物质, 把其大部元素氧化成高价态。

3. 熔融法分解试样有何优缺点?

答: 1) 优点: 因为温度低于熔点, 半熔化收缩整块, 而不是全熔。温度低, 加热的时间长, 但不易损坏坩埚。

2) 缺点: 不仅手续麻烦, 容易引入坩埚中的杂质。

4. 选择分析方法应注意那些事项?

答: 因为分析方法都是根据被测组分的某种性质而建立起来的, 因此在选择分析方法时应尽量选择共有组分不干扰或通过改变测定条件, 沉淀遮蔽等方式即能除去干扰的分析方法

5. 已知铝锌矿的  $K=0.1$ ,  $a=2$ 。

(1) 采取的原始试样最大颗粒直径为  $30\text{mm}$ 。问最少应采取多少千克试样才具有代表性?

(2) 将原始试样破碎并通过直径为  $3.36\text{mm}$  的筛孔, 再用四分法进行缩分, 最多应缩分几次?

(3) 如果要求最后所得分析试样不超过  $100\text{ g}$ , 问试样通过筛孔的直径应为毫米?

解: (1)  $K=0.1 \quad a=2 \quad m=Kd^a=0.1 \times (30)^2=0.1 \times 900=90\text{kg}$

(2)  $K=0.1 \quad a=2 \quad m=Kd^a=0.1 \times (3.36)^2=1.13\text{kg}$

$$(90/2^n) < 1.13 \quad n=6.33$$

故最少缩分 6 次。

(3)  $Kd^2 \geq 0.1 \quad d=1\text{mm}$

6. 测得长石中各组分的质量分数如下:

$\text{K}_2\text{O} 16.90\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 18.28\% \quad \text{SiO}_2 64.74\%$

求长石的分子式。

$$\text{解: } n_{\text{K}_2\text{O}} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{SiO}_2} = \frac{16.90}{94.20} : \frac{18.28}{101.96} : \frac{64.74}{60.08} = 1:1:6$$

所以长石的分子式为  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$