

课后答案网，用心为你服务！



[大学答案](#) --- [中学答案](#) --- [考研答案](#) --- [考试答案](#)

最全最多的课后习题参考答案，尽在课后答案网（www.khdaw.com）！

Khdaw团队一直秉承用心为大家服务的宗旨，以关注学生的学习生活为出发点，

旨在为广大学生朋友的自主学习提供一个分享和交流的平台。

爱校园（www.aixiaoyuan.com） 课后答案网（www.khdaw.com） 淘答案（www.taodaan.com）

第一章 定量分析化学概论

1. 某矿石的最大颗粒直径为 10mm, 若其 k 值为 $0.1\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, 问至少应采取多少试样才具有代表性?若将该试样破碎, 缩分后全部通过 10 号筛, 应缩分几次?若要求最后获得的分析试样不超过 100 g, 应使试样通过几号筛?

解: (1) 根据经验公式 $m_Q \geq kd^2$, 故至少采取试样 $m_Q = 0.1 \times 10^2 = 10\text{kg}$

(2) 要通过 10 号筛, $d=2\text{mm}$, 应保留试样 $m_Q \geq 0.1 \times 2^2 = 0.4\text{kg}$ 将 10kg 的试样进行缩分: $10 \times (\frac{1}{2})^4 = 0.625\text{kg} > 0.4\text{kg}$ 可见需缩分 4 次方可满足要求。

(3) 要求最后获得的分析试样中不超过 100g 则 $d \leq \sqrt{\frac{m_Q}{k}} = \sqrt{\frac{0.1}{0.1}} = 1\text{mm}$

查表 1-1, 故应通过 20 号筛。

2. 用氧化还原滴定法测得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的质量分数为 20.01%, 20.03%, 20.04%, 20.05%。

计算: a. 平均值; b. 中位数; c. 单次测量值的平均偏差; d. 相对平均偏差; e. 极差; f. 相对极差。

a. 平均值 $\bar{x} = (20.01 + 20.03 + 20.04 + 20.05)\% \div 4 = 20.03\%$

b. 中位数 20.04%

c. 单次测量值的平均偏差 $\bar{d} = (|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|) / 4 = 0.012\%$

d. 相对平均偏差 $\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.012}{20.03} \times 100\% = 0.06\%$

e. 极差 $R = x_{\max} - x_{\min} = 20.05\% - 20.01\% = 0.04\%$

f. 相对极差 $\frac{0.04}{20.03} \times 100\% = 0.2\%$

解:

3. 用沉淀滴定法测定纯 NaCl 中氯的质量分数, 得到下列结果: 59.82%, 60.06%, 60.46%, 59.86%, 60.24%。计算: a. 平均结果; b. 平均结果的绝对误差; c. 相对误差; d. 中位数; e. 平均偏差; f. 相对平均偏差。

解:

$$\text{a. } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 60.09\%$$

$$\text{b. 纯 NaCl 中 Cl}\% = \frac{35.45}{58.44} \times 100\% = 60.66\%$$

\therefore 平均结果的绝对误差 $60.09\% - 60.66\% = -0.57\%$

$$\text{c. 相对误差} = \frac{-0.57}{60.66} \times 100\% = -0.94\%$$

d. 中位数 60.06

$$\text{e. 平均偏差 } \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = 0.21\%$$

$$\text{f. 相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.21}{60.09} \times 100\% = 0.35\%$$

4. 按照有效数字运算规则, 计算下列算式:

$$\text{a. } 213.64 + 4.402 + 0.3244 \quad \text{b. } \frac{0.1000 \times (25.00 - 1.52) \times 246.47}{1.000 \times 1000};$$

$$\text{c. } \frac{1.50 \times 10^{-5} \times 6.11 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}}; \quad \text{d. pH} = 0.03, \text{ 求 } H^+ \text{ 浓度。}$$

解: a. 原式 $= 213.64 + 4.40 + 0.32 = 218.36$

$$\text{b. 原式} = \frac{0.1000 \times 23.48 \times 246.47}{1.000 \times 1000} = 0.5788$$

$$\text{c. 原式} = \frac{1.5 \times 6.1 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-5}} = 2.8 \times 10^{-8}$$

$$\text{d. } \because \text{pH} = 0.03 \text{ 为两位有效数字 } \therefore [H^+] = 10^{-0.03} = 0.93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. 某试样中含 MgO 约 30%, 用重量法测定时, Fe^{3+} 产生共沉淀, 设试液中的 Fe^{3+} 有 1% 进入沉淀。若要求测定结果的相对误差小于 0.1%, 求试样中 Fe_2O_3 允许的最高质量分数为多少?

解: 设试样 Fe_2O_3 中允许的最高质量分数为 $x\%$

$$\frac{x\% \times 1\%}{30\%} \leq 0.1\%$$

$$\text{解之, } x\% \leq 3\%$$

6. 某含 Cl^- 试样中含有 0.10% Br^- , 用 $AgNO_3$ 进行滴定时, Br^- 与 Cl^- 同时被滴定, 若全部以 Cl^- 计算, 则结果为 20.0%。求称取的试样为下列质量时, Cl^- 分析结果的绝对误差及相对误差。: a. 0.1000

g;b.0.500 0 g;c.1.000 0 g。

解:

$$\text{绝对误差} = \frac{m_{\text{试}} \times 0.10 \times \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Br}}}}{m_{\text{试}}} \times 100\% = 0.10 \times \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Br}}} = 0.10\% \times \frac{35.45}{79.9} = 0.044\%$$

$$\text{相对误差} = \frac{0.044}{20.0 - 0.044} \times 100\% = 0.22\%, \text{该题计算与称量质量无关。}$$

7. 某试样中含有约 5%的S, 将S氧化为 SO_4^{2-} , 然后沉淀为 BaSO_4 。若要求在一台灵敏度为 0.1mg 的天平上称量 BaSO_4 的质量时可疑值不超过 0.1%, 问必须称取试样多少克?

解:

因称取 1 份试样要两次读取平衡点, 所以灵敏度为 0.1mg 的天平称量的极值误差应为 0.2mg, 故应至少得到 BaSO_4 的质量为:

$$m_{\text{BaSO}_4} = \frac{0.2 \times 10^{-3}}{0.1\%} = 0.2\text{g}$$

$$\therefore m_{\text{样}} = 0.2 \times \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \times \frac{100}{5} = 0.2 \times \frac{32.07 \times 100}{233.4 \times 5} = 0.55 \approx 0.6\text{g}$$

8. 用标记为 $0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液标定 NaOH 溶液, 求得浓度为 $0.101\ 8\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知 HCl 溶液的真实浓度为 $0.099\ 9\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 标定过程中其他误差均较小, 可以不计, 求 NaOH 溶液的真实浓度。

$$\text{解: } c_{\text{NaOH}} = \frac{0.0999}{0.100} \times 0.1018 = 0.1017\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9. 称取纯金属锌 0.325 0 g, 溶于 HCl 后, 稀释到 250mL 容量瓶中。计算 Zn^{2+} 溶液的浓度。

$$\text{解: } c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{Zn}} \times 1000}{M_{\text{Zn}} \times 250} = \frac{0.3250 \times 1000}{65.39 \times 250} = 0.01988\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10. 有 $0.098\ 2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480mL, 现欲使其浓度增至 $0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问应加入 $0.500\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

解: 设应加入 $0.5000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 $V\text{mL}$

$$0.0982 \times 480 + 0.5000 \times V = 0.1000 \times (480 + V)$$

解之, $V = 2.15\text{ mL}$

11. 在 500mL 溶液中, 含有 $9.21\text{ g K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。计算该溶液的浓度及在以下反应中对 Zn^{2+} 的

滴定度: $3\text{Zn}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{K}^+ \longrightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

$$\text{解: (1) } c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{9.21 \times 1000}{368.4 \times 500} = 0.0500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 根据反应式可知 $n_{\text{Zn}} : n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = 3 : 2$

$$\therefore T_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{Zn}} = \frac{c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \times 100 \times M_{\text{Zn}} \times 3}{2 \times 1000} = \frac{0.05 \times 65.39 \times 3}{2 \times 1000} = 4.90\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

12. 要求在滴定时消耗 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 $25 \sim 30\text{mL}$ 。问

应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)多少克? 如果改作 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质, 又应称取多少克?

解: (1) 应称基准试剂 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ($M_r = 204.2$)

$$\frac{0.2 \times 25 \times 204.2}{100} \text{g} \sim \frac{0.2 \times 30 \times 204.2}{100} \text{g}, \text{ 即 } 1.0 \sim 1.2\text{g}$$

(2) 应称基准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 126.07$)

$$\frac{0.2 \times 25 \times \frac{1}{2} \times 126.07}{1000} \text{g} \sim \frac{0.2 \times 30 \times \frac{1}{2} \times 126.07}{1000} \text{g}, \text{ 即 } 0.3 \sim 0.4\text{ g}$$

13. 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用于在酸性介质中标定 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 若要使标定时, 两种溶液消耗的体积相近。问应配制多大浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液? 配制 100mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?

解: (1) 该反应为: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

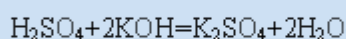
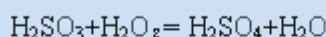
$$\text{则: } C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}, \text{ 要使 } V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$\therefore C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = C_{\text{MnO}_4^-} \times 5/2 = 0.02 \times 5/2 = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 配制 100mL 这种溶液称取 $m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.05 \times 0.1 \times 126.07 \approx 7\text{g}$

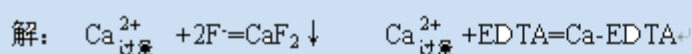
14. 含S有机试样 0.471 g , 在氧气中燃烧, 使S氧化为 SO_2 , 用预中和过的 H_2O_2 将 SO_2 吸收。全部转化为 H_2SO_4 , 以 $0.108\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 标准溶液滴定至化学计量点, 消耗 28.2mL 。求试样中S的质量分数。

解：该题中的反应为： $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$



$$\therefore S\% = \frac{0.108 \times 28.2 \times \frac{M_s}{2}}{0.471 \times 1000} \times 100\% = 10.3\%$$

15. 将 50.00mL 0.100 0mol · L⁻¹Ca(NO₃)₂溶液加入到 1.000 g含NaF的试样溶液中，过滤、洗涤。滤液及洗液中剩余的Ca²⁺用 0.050 0 mol · L⁻¹EDTA滴定，消耗 24.20mL。计算试样中NaF的质量分数。



$$\therefore \text{NaF}\% = \frac{(0.1000 \times 50.00 - 0.0500 \times 24.20) \times 2 \times M_{\text{NaF}}}{1.000 \times 1000} \times 100\% = 31.84\%$$

16. 0.250 0 g 不纯 CaCO₃试样中不含干扰测定的组分。加入 25.00mL 0.260 0mol · L⁻¹HCl溶解，煮沸除去 CO₂，用 0.245 0 mol · L⁻¹NaOH 溶液返滴过量酸，消耗 6.50mL。计算试样中 CaCO₃的质量分数。

解： $\text{CaCO}_3\% = \frac{(0.2600 \times 25.00 - 0.2450 \times 6.50) \times \frac{1}{2} \times M_{\text{CaCO}_3}}{0.2500 \times 1000} \times 100\% = 98.24\%$

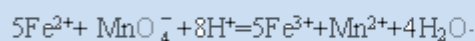
17. 今有 MgSO₄ · 7H₂O 纯试剂一瓶，设不含其它杂质，但有部分失水变为 MgSO₄ · 6H₂O，测定其中 Mg 含量后，全部按 MgSO₄ · 7H₂O 计算，得质量分数为 100.96%。试计算试剂中 MgSO₄ · 6H₂O 的质量分数。

解： 设试剂中 MgSO₄ · 6H₂O 的质量分数(%)为 x，根据题意，应

$$(100-x) + x \frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} = 100.96$$
$$(100-x) + x \frac{246.5}{228.5} = 100.96 \text{ 解之 } x = 12.18\%$$

18. 不纯Sb₂S₃ 0.251 3 g，将其在氧气流中灼烧，产生的SO₂通入FeCl₃溶液中，使Fe³⁺还原至Fe²⁺，然后用 0.020 00mol · L⁻¹ KMnO₄标准溶液滴定Fe²⁺，消耗KMnO₄溶液 31.80mL。计算试样中Sb₂S₃的质量分数，若以Sb计，质量分数又为多少？

解: (1) $\text{Sb}_2\text{S}_3 \xrightarrow{\text{通O}_2} 3\text{SO}_3 \xrightarrow{6\text{Fe}^{2+}} 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Fe}^{3+}$



故 Sb_2S_3 与 KMnO_4 的计量关系为: $n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{6}{5} n_{\text{KMnO}_4}$

$$\therefore \text{Sb}_2\text{S}_3\% = \frac{0.0200 \times 31.80 \times \frac{6}{5} \times 339.7}{0.2513 \times 1000} \times 100\% = 71.64\%$$

$$(2) \text{Sb}\% = 71.64\% \times \frac{2M_{\text{Sb}}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}} = 71.64\% \times \frac{2 \times 121.76}{339.7} = 51.35\%$$

19. 已知在酸性溶液中, Fe^{2+} 与 KMnO_4 反应时, 1.00mL KMnO_4 溶液相当于 0.1117g Fe, 而 1.00mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在酸性介质中恰好与 0.20mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。问需要多少毫升 0.2000mol · L⁻¹NaOH 溶液才能与上述 1.00mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

解: 从 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 反应可知, $n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+}}$

$$\therefore c_{\text{MnO}_4^-} = \frac{0.1117 \times 1000}{55.85 \times 1.00} \times \frac{1}{5} = 0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

从 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ 反应可知:

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} \quad \therefore n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{4} n_{\text{KMnO}_4}$$

$$\therefore c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0.4000 \times 0.20 \times \frac{5}{4}}{1.00} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

从 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{OH}^- = \text{K}^+ + 4\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应可知: $n_{\text{NaOH}} = 3n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

\therefore 中和 1.00mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液需 NaOH 溶液

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.1000 \times 1.00 \times 3}{0.2000} = 1.50 \text{ mL}$$

20. 用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度。若 0.2112g As_2O_3 在酸性溶液中恰好与 36.42 mL KMnO_4 反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

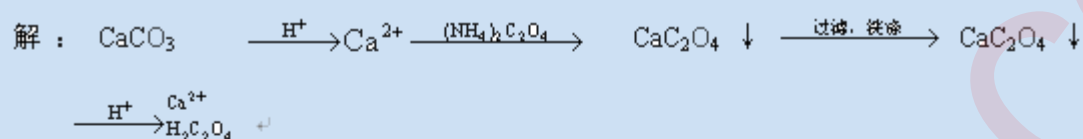
解: 标定反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{AsO}_3^{3-} + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$

题中的化学计量关系为 $1\text{As}_2\text{O}_3 \sim 2\text{AsO}_3^{3-} \sim \frac{4}{5}\text{KMnO}_4$ 则, $n_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} n_{\text{As}_2\text{O}_3}$

$$\therefore c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{M_{\text{As}_2\text{O}_3}} \times \frac{4}{5}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{\frac{0.2112 \times 1000}{197.8} \times \frac{4}{5}}{36.42} = 0.02346 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore NH_3\% = \frac{(0.1020 \times 40.00 - 0.09600 \times 17.00) \times 17.01}{1.6160 \times \frac{1}{10} \times 1000} \times 100\% = 25.77\%$$

22. 称取大理石试样 0.2303 g, 溶于酸中, 调节酸度后加入过量 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液, 使 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 。过滤、洗净, 将沉淀溶于稀 H_2SO_4 中。溶解后的溶液用 $c(\frac{1}{5}KMnO_4)=0.2012 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $KMnO_4$ 标准溶液滴定, 消耗 22.30mL, 计算大理石中 $CaCO_3$ 的质量分数。



滴定反应为 $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

$$\therefore n_{CaCO_3} = n_{C_2O_4^{2-}} = \frac{1}{2} n_{(1/5KMnO_4)}$$

$$\therefore CaCO_3\% = \frac{0.2012 \times 22.30 \times \frac{1}{2} \times 100.1}{0.2303 \times 1000} \times 100\% = 97.50\%$$

第二章 酸碱平衡和酸碱滴定法

1. 计算下列各溶液的 pH

a. $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$; b. $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$; c. $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;

d. $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺; e. $5 \times 10^{-8} 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

解: a. H_3PO_4 为三元酸,

$\therefore 2K_{a2} / \sqrt{K_{a1}c} < 0.05$, \therefore 可作一元酸处理。

又 $\therefore cK_{a1} > 20K_w$, 但 $c / K_{a1} < 500$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}(c - [\text{H}^+])} = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c}}{2} = 3.54 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH} = 1.45$$

b. H_3BO_3 为一元弱酸, $K_{a1} = 5.8 \times 10^{-10}$

$\therefore cK_{a1} > 20K_w$, $c / K_{a1} > 500$ $\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}c} = 7.62 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH} = 5.12$

c. H_2SO_4 第一级全部离解, 第二离解其 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$, 其 PBE 为

$$[\text{H}^+] = c + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \therefore [\text{OH}^-] \text{ 可忽略}$$

$\therefore [\text{H}^+] \approx c + [\text{SO}_4^{2-}] = c + K_{a2}c / ([\text{H}^+] + K_{a2})$ 整理并解方程得:

$$[\text{H}^+] = \frac{(c - K_{a_2}) + \sqrt{(c - K_{a_2})^2 + 4 \times 2K_{a_2}c}}{2} = 0.1084 \quad \text{pH} = 0.96$$

d. 三乙醇胺为一元弱碱，其 $K_b = 5.8 \times 10^{-7}$

$\therefore cK_b = 5.8 \times 10^{-8} > 20K_w$, $\frac{c}{K_b} > 500$ \therefore 可用最简式:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = 2.4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pOH} = 3.62 \quad \text{pH} = 10.38$$

e. $\therefore c_a < 20 [\text{OH}^-]$

\therefore 应该用精确式: $[\text{H}^+] = c_a + [\text{OH}^-] = c_a + K_w / [\text{H}^+]$

$[\text{H}^+]^2 - c_a [\text{H}^+] - K_w = 0$, 将 $c_a = 5.0 \times 10^{-8}$ 及 K_w 代入并解方程得:

$$[\text{H}^+] = 1.28 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 6.89$$

2. 计算下列各溶液的 pH

a. $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ b. $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3$; c. $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CN}$;

d. $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$; e. $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸; f. $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$;

g. $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液; h. $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ 和 $0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液;

i. 含有 $C_{\text{HA}} = C_{\text{HB}} = 0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液 ($\text{p}K_{\text{HA}} = 5.0, \text{p}K_{\text{HB}} = 9.0$)

解: a. NaAc 为一元弱碱, 其 $K_b = K_w / K_{\text{HAc}} = 5.6 \times 10^{-10}$,

$$\therefore cK_b > 20K_w, \quad c / K_a \gg 500$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = 5.29 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pOH}=5.28 \quad \text{pH}=8.72$$

b. NH_4NO_3 为一元弱酸 NH_4^+ 的溶液, $c \text{ NH}_4^+ = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{NH}_4^+ \text{ 的 } K_a = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$\therefore cK_a = 2.75 \times 10^{-11} > 20K_w, \quad \frac{c}{K_a} > 500 \quad \therefore \text{可用最简式}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = 5.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH}=5.28$$

c. NH_4CN 为弱酸弱碱盐, HCN 的 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ NH_4^+ 的 $K_a = 5.5 \times 10^{-10}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HCN}}(K_{\text{NH}_4^+}c + K_w)}{c + K_{\text{HCN}}}}$$

$$\therefore K_{\text{NH}_4^+}c = 5.5 \times 10^{-11} > 20K_w, \quad c > 20K_{\text{HCN}} \quad \therefore \text{可用最简式}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HCN}}K_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 5.5 \times 10^{-10}} = 5.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH}=9.23$$

d. K_2HPO_4 为两性物质, 其精确算式为 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}c + K_w)}{(c + K_{a_2})}}$

$$\therefore K_{a_3}c < 20K_w, \therefore K_w \text{ 不能忽略, 又 } \therefore c \gg 20K_{a_2} \quad \therefore c + K_{a_2} \approx c$$

$$\therefore [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a2}(K_{a3}c + K_w)}{c}} = 2.08 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH}=9.68$$

e. 氨基乙酸是两性物质, 其 $K_{a1}=4.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=2.5 \times 10^{-10}$,

$\therefore K_{a2}c > 20K_w$, 但 $c < 20K_{a1}$,

$$\therefore [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{(c + K_{a1})}} = 1.02 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH}=5.99$$

f. Na_2S 为二元弱碱, 其 $K_{b1}=K_w/K_{a2}=1.41$, $K_{b2}=K_w/K_{a1}=7.69 \times 10^{-8}$

因为 $2K_{b2}/\sqrt{K_{b1}c} < 0.05$, 故可作一元弱碱处理。

又 $cK_{b1} > 20K_w$, 但 $c/K_{b1} < 500$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}(c - [\text{OH}^-])} = \frac{-K_{b1} + \sqrt{K_{b1}^2 + 4K_{b1}c}}{2} = 0.094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

pH=12.97

g. H_2O_2 为一元弱酸, $K_a=1.8 \times 10^{-12}$, $\therefore cK_a < 20K_w$, $c/K_a > 500$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_a c + K_w} = 1.67 \times 10^{-7} \quad \text{pH}=6.78$$

h. 此为两种弱酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (设为 HA) 和 NH_4^+ (设为 HB) 的混合溶液。

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}[HA] + K_{HB}[HB] + K_w}$$

$$K_{HA} = K_w / K_b = 2.38 \times 10^{-11}, K_{HB} = K_w / K_b = 5.6 \times 10^{-10}, c_{HA} = c_{HB} = 0.0500$$

$$\because K_{HA} \text{ 和 } K_{HB} \text{ 均很小 } \therefore [HA] \approx c_{HA}, [HB] \approx c_{HB}$$

$$\text{又 } (K_{HA}c_{HA} + K_{HB}c_{HB}) > 20K_w \quad K_w \text{ 可忽略}$$

$$\therefore [H^+] \approx \sqrt{K_{HA}c_{HA} + K_{HB}c_{HB}} = 5.40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 5.27$$

i. 此为弱酸混合液, \therefore 两种酸都比较弱 $\therefore [HA] \approx c_{HA} \quad [HB] \approx c_{HB}$

$$\text{又 } \because c_{HA}K_{HA} \gg c_{HB}K_{HB} \quad \therefore \text{可用最简式}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 3.00$$

3. 计算 pH 为 8.0 和 12.0 时 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCN 溶液中 CN⁻ 的浓度。

解: HCN 的 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$

$$(1) \text{ pH} = 8.0 \text{ 时 } \delta_{\text{CN}^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{6.2 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-8} + 6.2 \times 10^{-10}} = 0.058$$

$$\therefore [\text{CN}^-] = c \cdot \delta_{\text{CN}^-} = 5.8 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(2) \text{ pH} = 12 \text{ 时, } \delta_{\text{CN}^-} = \frac{6.2 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-12} + 6.2 \times 10^{-10}} \approx 1.0,$$

$$\therefore [\text{CN}^-] = c \cdot \delta_{\text{CN}^-} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. 含有 $c_{\text{HCl}}=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{NaHSO}_4}=2.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{HAc}}=2.0\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液。

a. 计算此混合溶液的 pH。 b. 加入等体积 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液, 计算溶液的 pH。

解: a. 此为强酸弱酸混合液, 且 $c_{\text{HCl}}\gg c_{\text{HSO}_4^-}$ $c_{\text{HCl}}\gg c_{\text{HAc}}$

$$\therefore [\text{H}^+] \approx c_{\text{HCl}}=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH}=1.00$$

b. 加入等体积 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液后, HCl 恰被完全中和, 此时的溶液组成为

$c_{\text{NaHSO}_4}=1.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{HAc}}=1.0\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合液

$\therefore c_{\text{HSO}_4^-}K_{\text{HSO}_4^-} \gg c_{\text{HAc}}K_{\text{HAc}}$, \therefore 可忽略 HAc 的离解

$\therefore c_{\text{HSO}_4^-}K_{\text{HSO}_4^-} \gg 20K_w$, \therefore 可忽略水的离解

$$\therefore \frac{c_{\text{HSO}_4^-}}{K_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{1.0\times 10^{-4}}{1.0\times 10^{-2}} < 500, \therefore \text{只能用近似式计算 } [\text{H}^+]$$

$$\begin{aligned}\therefore [\text{H}^+] &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} \\ &= \frac{-1.0\times 10^{-2} + \sqrt{(1.0\times 10^{-2})^2 + 4\times 1.0\times 10^{-2} \times 1.0\times 10^{-4}}}{2} \\ &= \frac{-1.0\times 10^{-2} + 1.02\times 10^{-2}}{2} = 1.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH}=4.00$$

5. 将 $0.12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯乙酸钠($\text{ClCH}_2\text{COONa}$)溶液等体积混合, 计算 pH。

解: 混合时发生如下化学反应 $\text{HCl}+\text{ClCH}_2\text{COONa}=\text{ClCH}_2\text{COOH}+\text{NaCl}$

\therefore 混合后为 $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 与 $0.050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HB}$ (氯乙酸)的混合液。

$$K_{\text{HB}}=1.4 \times 10^{-3} \quad [\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$$

忽略 $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_{\text{HB}}[\text{HB}]}{[\text{H}^+]}$, \therefore 有 HCl 存在且 c_{HCl} 较大,

$$\therefore [\text{HB}] \approx c_{\text{HB}}, \quad \text{代入上式得, } [\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}}[\text{H}^+] - K_{\text{HB}}c_{\text{HB}} = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] &= \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_{\text{HB}}c_{\text{HB}}}}{2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-2} + \sqrt{(1.0 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 1.4 \times 10^{-3} \times 0.050}}{2} = 1.47 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH}=1.83$$

6. 欲使 $100\text{mL} 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液的 pH 从 1.00 增加至 4.44, 需加入固体 NaAc 多少克(忽略溶液体积的变化)?

解: $\text{HCl}+\text{NaAc}=\text{HAc}+\text{NaCl}$

pH=4.44 时, 为 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, $c_{\text{HAc}}=0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.10 \frac{0.10}{c_{\text{Ac}^-}} = 10^{-4.44}$$

解得 $c_{\text{Ac}^-} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$m_{\text{NaAc}} = (c_{\text{HAc}} + c_{\text{Ac}^-})V \cdot M_{\text{NaAc}} = (0.10 + 0.050) \times 0.10 \times 82.03 = 1.23 \text{ g}$$

7. 今由某弱酸 HB 及其盐配制缓冲溶液，其中 HB 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于此 100 mL 缓冲溶液中加入 200 mg NaOH (忽略溶液体积的变化)，所得溶液的 pH 为 5.60。问原来所配制的缓冲溶液的 pH 为多少？(设 HB 的 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$)

解：加入的 NaOH 浓度 $c_{\text{NaOH}} = \frac{0.2000}{40.00 \times 0.1000} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

设原缓冲溶液中 B⁻ 的浓度为 x，则加入 NaOH 后

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}} = 5.0 \times 10^{-6} \times \frac{0.25 - 0.050}{x + 0.050} = 10^{-5.60}, \text{ 解此方程得：} x = 0.35$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{0.25}{0.35} = 5.45$$

8. 欲配制 pH 为 3.0 和 4.0 的 HCOOH-HCOONa 缓冲溶液，应分别往 200 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中加入多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液？

解：HCOOH 以 HB 表示，其 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

(1) 设配制 pH=3.0 缓冲溶液, 应加入 x mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 加入 NaOH 后,

$$c_{\text{NaB}} = \frac{1.0x}{200+x} \quad c_{\text{HB}} = \frac{0.20 \times 200 - 1.0x}{200+x} = \frac{40.0-x}{200+x}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{NaB}}} = 1.8 \times 10^{-4} \times \frac{40.0-x}{x} = 10^{-3.0}$$

解此方程得 $x=6.1 \text{ mL}$

(2) pH=4.0 时 同(1)可列方程

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-4} \times \frac{40.0-x}{x} = 10^{-4.0}$$

解此方程得 $x=25.7 \text{ mL}$

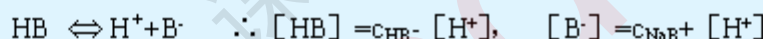
9. 某人称取 CCl_3COOH 16.34g 和 NaOH 2.0g, 溶解于 1L 水中, 欲以此液配 pH=0.64 的缓冲溶液。问: a. 实际所配制缓冲溶液的 pH 为多少? b. 要配制 pH=0.64 的缓冲溶液, 需加入多少摩强酸?

解: (1) 以 HB 表示三氯乙酸 CCl_3COOH , $M_{\text{HB}}=163.4$, 其 $K_a=0.23$

$$\text{实际所配缓冲溶液中, } n_{\text{HB}} = \frac{16.34}{163.4} = 0.100 \text{ mol} \quad n_{\text{NaOH}} = \frac{2.0}{40.0} = 0.050 \text{ mol}$$

$$\therefore c_{\text{HB}} = 0.100 - 0.050 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c_{\text{NaB}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\therefore HB 的 K_a 较大, 即 HB 的酸性较强, 其离解程度较大



$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} = 0.23 \times \frac{0.050 - [\text{H}^+]}{0.050 + [\text{H}^+]}$$

$$\text{整理得} \quad [\text{H}^+]^2 + 0.28 [\text{H}^+] - 0.0115 = 0$$

$$\text{解方程得} \quad [\text{H}^+] = 0.036 \quad \text{pH} = 1.44$$

- (2) 要配制 pH=0.64 的缓冲溶液, 需向其中加强酸, 设需加强酸 HCl x mol (忽略体积变化)

$$\text{pH}=0.64 \text{ 时, } [\text{H}^+] = 0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时的 $[\text{H}^+]$ 已经大于 $c_{\text{HB}} + c_{\text{B}^-}$, 也就是说, 所有的 HB 全部离解也不能使 $[\text{H}^+] = 0.23$, 所以必须加入过量的 HCl, 此时为 HCl 与 HB 的混合溶液

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{B}^-] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_a c_{\text{HB}}}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\therefore c_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] - \frac{K_a c_{\text{HB}}}{[\text{H}^+] + K_a} = 0.23 - \frac{0.23 \times 0.10}{0.23 + 0.23} = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\therefore 要配 pH=0.64 的缓冲溶液, 不应向 HB 中加 NaOH, 而应加 HCl, 加入的 $n_{\text{HCl}} = cV = 0.18 \text{ mol}$ 。 (但用加过 NaOH 的缓冲溶液再配 pH=0.64 的缓冲溶液, 需加入 n_{HCl}

$$=0.18+\frac{2.0}{40.0}=0.23\text{mol})$$

10. 配制氨基乙酸总浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液($\text{pH}=2.0$)100mL 需氨基乙酸多少克?还需加多少毫升 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸或碱, 为什么?

解: 氨基乙酸(以 HB 表示)的 $K_{a1}=4.5\times 10^{-3}$, $K_{a2}=2.5\times 10^{-10}$

已知 $[\text{HB}] + [\text{B}^-] = c = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$(1) m_{\text{HB}} = cVM = 0.100 \times 0.100 \times 75.06 = 0.75\text{g}$$

$$(2) \because \text{pH} = 2.00 < \text{p}K_{a1} = 2.35$$

\therefore 要配 $\text{pH}=2.00$ 的缓冲溶液需向 HB 中加酸以构成 $\text{H}_2\text{B}^+ \cdot \text{HB}$ 缓冲体系:

设需加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 强酸 $x\text{ml}$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{H}_2\text{B}^+} = \frac{x \times 1}{100} = 0.01x\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad c_{\text{HB}} = 0.10 - c_{\text{H}_2\text{B}^+} = (0.10 - 0.01x)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\because \text{H}_2\text{B}^+$ 的 K_{a1} 较大, 其离解不可忽略, $\therefore [\text{H}_2\text{B}^+] = c_{\text{H}_2\text{B}^+} - [\text{H}^+] = 0.01x - 10^{-2}$

$$[\text{HB}] = c_{\text{HB}} + [\text{H}^+] = 0.10 - 0.01x + 10^{-2}$$

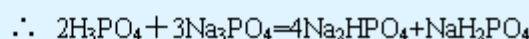
$$\frac{[\text{H}_2\text{B}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{0.01x - 10^{-2}}{0.10 - 0.01x + 10^{-2}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-2}}{4.5 \times 10^{-3}}$$

解此方程得 $x=7.9 \text{ mL}$

11. $25.0 \text{ mL } 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 与 $30.0 \text{ mL } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ 溶液相混合, 然后稀释至 100.0 mL , 计算此缓冲溶液的 pH 和缓冲指数。若准确移取上述混合溶液 25.0 mL , 需加入多少毫升 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液后, 才能使混合溶液的 pH 等于 9.00。

解: (1) 溶液形成 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 体系:

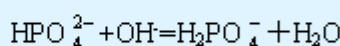
$$\therefore \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}} = \frac{0.400 \times 25.00}{0.500 \times 30.00} = \frac{2}{3}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) = 7.20 + \lg 4 = 7.80$$

$$(2) \beta = 2.303c \cdot \delta_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot \delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = 2.303 \times 0.25 \times 0.2 \times 0.8 = 0.092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) 设需加入 $x \text{ mL NaOH}$, 加入 NaOH 后, 则发生反应



$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{0.2 \times 0.25 \times 25.0 - x}{0.8 \times 0.25 \times 25.0 + x} = \frac{1.25 - x}{5.0 + x} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-9.00}}{10^{-7.20}} = 0.016$$

解得 $x=1.15 \text{ mL}$

12. 20 g 六亚甲基四胺, 加浓 HCl (按 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计) 4.0 mL , 稀释至 100 mL , 溶液的 pH 是多少? 此溶液是否是缓冲溶液?

解: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 是一元弱碱, 以 B 表示, 其 $K_b = 1.4 \times 10^{-9}$, 其共轭酸 HB^+ 的 $K_a = 7.1 \times 10^{-6}$, 加入 HCl 后, $\text{B} + \text{HCl} = \text{HB}^+ + \text{Cl}^-$

$$\therefore n_{\text{HCl}} = 12 \times 4.0 = 48 \text{ mmol}, \text{ 而 } n_{\text{B}}^0 = m_{\text{B}}/M_{\text{B}} = \frac{20 \times 1000}{140} = 143 \text{ mmol}$$

$$\therefore \text{反应后 } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} \approx K_a \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{B}}} = 7.1 \times 10^{-6} \times \frac{48}{143 - 48} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pH}=5.45$, 是缓冲溶液

13. 计算下列标准缓冲溶液的 pH (考虑离子强度的影响), 并与标准值相比较:

- 饱和酒石酸氢钾 ($0.0340 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾 (用 KHP 表示);
- $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂。

解: a. 酒石酸为二元酸, 以 H_2B 表示, 其 $\text{p}K_{a1}^0 = 3.04, \text{p}K_{a2}^0 = 4.37$, 对于 KHB 溶液

$$\therefore K_{a2} \cdot c > 20K_w \text{ 且 } c > 20K_{a2}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{B}^{2-}}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{H}^+}} \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{\text{B}^{2-}}}}$$

$$\therefore \alpha_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{\text{B}^{2-}}}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{K}^+} + c_{\text{HB}^-}) = \frac{1}{2} (0.0340 + 0.0340) = 0.0340$$

$$-\lg \gamma_{\text{B}^{2-}} = \frac{0.512 \times 2^2 \times \sqrt{0.0340}}{(1 + 0.00328 \times 400 \times \sqrt{0.0340})} = 0.304$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1}^0 + \text{p}K_{a2}^0 + \lg \gamma_{\text{B}^{2-}}) = \frac{1}{2} (3.04 + 4.37 - 0.304) = 3.55$$

计算结果与标准值一致。

b. KHP 是两性物质，其 $\text{p}K_{a1}=2.95, \text{p}K_{a2}=5.41$ ，两者比较接近，有一定缓冲能力。

因 $cK_{a2} > 20K_w$ ， $c > 20K_{a1}$ ，所以可用最简式计算：

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (2.95 + 5.41) = 4.18$$

计算结果与标准值有很大差别，这是因为计算中忽略了离子强度的影响，标准值是实验测定的，其 $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$ ，而计算的 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ；另外，计算时是把活度常数 K_a^0 作为浓度常数 K_a 来对待的。

若考虑离子强度的影响，则：

$$[\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2} = \left(\frac{K_{a1}^0}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HB}^-}} \cdot \frac{K_{a2}^0 \gamma_{\text{HP}^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{P}^{2-}}} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{P}^{2-}}}}$$

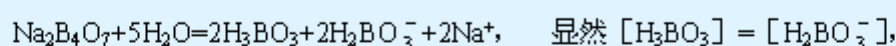
$$\alpha_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{\text{P}^{2-}}}}$$

$$\text{由 } I = \frac{1}{2} (0.050 \times 1^2 + 0.050 \times 1^2) = 0.050, \text{查表得: } \gamma_{\text{P}^{2-}} = 0.45$$

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}_1}^0 + \text{p}K_{\text{a}_2}^0 + \lg \gamma_{\text{P}^{2-}}) = \frac{1}{2} (2.95 + 5.41 + \lg 0.45) = 4.01$$

计算结果与标准值一致。

c. 硼砂在水中离解构成 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{BO}_3^-$ 缓冲溶液



$$K_{\text{a}}^0 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}{\alpha_{\text{H}_3\text{BO}_3}}, \quad \alpha_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{a}}^0 [\text{H}_3\text{BO}_3] \gamma_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-] \gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}} = \frac{K_{\text{a}}^0}{\gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} \cdot 1^2 + c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0.0200 + 0.0200) = 0.0200$$

$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = 0.512 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.0200}}{1 + 0.00328 \times 400 \times \sqrt{0.0200}} = 0.061$$

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = \text{p}K_{\text{a}}^0 + \lg \gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = 9.24 - 0.061 = 9.18 \quad \text{与标准值一致。}$$

14. 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 至化学计量点时, 溶液的 pH 等于多少?

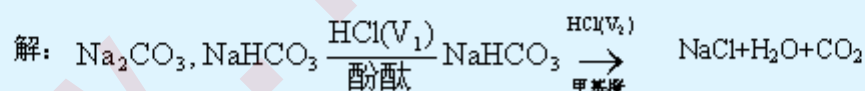
解: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HAc} = \text{Ba}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ SP 时, 为 $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 溶液

$$c_{\text{Ac}^-} = 0.10001 + 14 = 0.0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{Ac}^- \text{ 的 } K_{\text{b}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{\text{b}}} = \sqrt{0.0800 \times 5.5 \times 10^{-10}} = 6.63 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5.18 \quad \text{pH} = 8.82$$

15. 某试样含有 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 称取 0.3010 g , 用酚酞作指示剂, 滴定时用去 $0.1060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 20.10 mL , 继用甲基橙作指示剂, 共用去 HCl 47.70 mL 。计算试样中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的质量分数。



$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} 2V_1 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{0.1060 \times 20.10 \times 10^{-3} \times 106.0}{0.3010} \times 100\% = 75.03\%$$

$$w_{\text{NaHCO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} (V_E - 2V_F) M_{\text{NaHCO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{0.1060 \times (47.70 - 20.10 \times 2) \times 10^{-3} \times 84.01}{0.3010} \times 100\% = 22.19\%$$

16. 二元弱酸 H_2B , 已知 $\text{pH}=1.92$ 时, $\delta_{\text{H}_2\text{B}}=\delta_{\text{HB}^-}$; $\text{pH}=6.22$ 时, $\delta_{\text{HB}^-}=\delta_{\text{B}^{2-}}$ 。计算:

a. H_2B 的 K_{a1} 和 K_{a2} ; b. 主要以 HB^- 形式存在时的 pH 为多少?

c. 若用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2B , 滴定至第一和第二化学计量点时, 溶液的 pH 各为多少? 各选用何种指示剂?

解: a. $\because K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]}, K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]},$

$$\therefore \text{当 } \delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-} \text{ 时, } [\text{H}_2\text{B}] = [\text{HB}^-] \quad K_{a1} = [\text{H}^+] = 10^{-1.92} = 1.2 \times 10^{-2},$$

$$\text{当 } \delta_{\text{HB}^-} = \delta_{\text{B}^{2-}} \text{ 时, } [\text{HB}^-] = [\text{B}^{2-}] \text{ 时} \quad K_{a2} = [\text{H}^+] = 10^{-6.22} = 6.02 \times 10^{-7}$$

b. 以 HB^- 形式存在时,

∵没有给出浓度, ∴按最简式计算 $[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2}(1.92 + 6.22) = 4.07$$

c. sp_1 时组成为 HB^- , $c_{HB^-} = 0.0500 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

∵ $cK_{a_2} > 20K_w$, ∴ 水的离解可忽略, 又 ∵ $c = 0.0500 < 20K_{a_1} = 0.24$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} c}{(c + K_{a_1})}} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{-7} \times 0.0500}{0.0500 + 1.2 \times 10^{-2}}} = 7.63 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = 4.12$$

sp_2 时, 组成为 B^{2-} , $c_{B^{2-}} = \frac{0.1000}{3}$, 此为二元弱碱, 其 $pK_{b_1} = 14.0 - 6.22 = 7.78$

∵ $cK_{b_1} > 20K_w$, $\frac{c}{K_{b_1}} > 500$

∴可用最简式 $[OH^-] = \sqrt{cK_{b_1}}$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_{b_1} - \lg c) = 4.63 \quad pH = 9.37$$

17. 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 一元弱酸的 HB 的 $pH = 3.0$, 问其等浓度的共轭碱 NaB 的 pH 为多少?

(已知: $K_a c > 20K_w$ 且 $\frac{c}{K_{a1}} > 500$)。

解: \because 已知 $K_a c > 20K_w$, 且 $\frac{c}{K_{a1}} > 500$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{cK_a}, \quad K_a = \frac{[H^+]^2}{c} = \frac{10^{-6}}{0.1} = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore B \text{ 的 } K_b = K_w / K_a = 1.0 \times 10^{-9} \quad c_B = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_B \cdot K_b > 20K_w \quad \frac{c_B}{K_b} > 500$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{cK_b} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 9.0$$

18. 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中, 使其总浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该溶液的 pH? ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4: \text{p}K_{a1}=1.20, \text{p}K_{a2}=4.20; \text{H}_2\text{CO}_3: \text{p}K_{a1}=6.40, \text{p}K_{a2}=10.20$)

解: 因为相对于 H_2CO_3 而言, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 K_{a1} 和 K_{a2} 均较大, 其酸性较强, 所以, 加到 Na_2CO_3 中后发生如下反应: $2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{HCO}_3^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{CO}_3^{2-}] = 0.10 - 0.040 = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时构成了 $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 缓冲体系

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{-10.20} \times \frac{0.040}{0.060} = 10^{-10.38} \quad \text{pH} = 10.38$$

19. 称取 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合试样 0.6850 g , 溶于适量水中。以甲基橙为指示剂, 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定至终点时, 消耗 50.0 mL 。如改用酚酞为指示剂, 用上述 HCl 溶液滴定至终点时, 需消耗多少毫升?

解: 设试样中含 $\text{Na}_2\text{CO}_3 x \text{ g}$, 则依题意列方程得:

$$\frac{2x}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} + \frac{0.6850 - x}{M_{\text{NaHCO}_3}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}, \quad \frac{2x}{106.0} + \frac{0.6850 - x}{84.01} = 0.200 \times 50.00$$

解方程得 $x = 0.265 \text{ g}$

当用酚酞作指示剂时, $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}}$,

$$\therefore V_{\text{HCl}} = \frac{0.265 \times 1000}{106.0 \times 0.200} = 12.5 (\text{mL})$$

20. 称取纯一元弱酸 HB 0.8150 g , 溶于适量水中。以酚酞为指示剂, 用 $0.1100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定至终点时, 消耗 24.60 mL 。在滴定过程中, 当加入 NaOH 溶液 11.00 mL 时, 溶液的 $\text{pH} = 4.80$ 。计算该弱酸 HB 的 $\text{p}K_a$ 值。

解: \because sp 时耗 $V_{\text{NaOH}} = 24.60 \text{ mL}$

∴ 当 $V_{\text{NaOH}}=11.00 \text{ mL}$ 时, 溶液组成为 $\text{HB} \rightleftharpoons \text{NaB}$, 且 $\frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \approx \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{NaB}}} = \frac{24.60-11.00}{11.00}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{10^{-4.89} \times 11.00}{24.60 - 11.00} = 10^{-4.89} \quad \text{p}K_a = 4.89$$

21. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 至 $\text{pH}=8.00$, 计算终点误差。

解: $\text{pH}=8.00$ 时, $\delta_{\text{HAc}} = \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+) + K_a} = 5 \times 10^{-4}$

$$E_t = \left(\frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HAc}}^{\text{ep}}} - \delta_{\text{HAc}}^{\text{ep}} \right) \times 100\% = \left(\frac{10^{-6} - 10^{-8}}{0.05} - 5 \times 10^{-4} \right) \times 100\% = -0.05\%$$

22. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液至 $\text{pH}=4.0$, 计算终点误差。

解: $\delta_{\text{epNH}_3} = K_a [\text{H}^+] + K_a = 5.6 \times 10^{-10} 10^{-4} + 5.6 \times 10^{-10} = 5.6 \times 10^{-6}$

$$E_t = \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{OH}^-]_{\text{ep}}}{c_{\text{NH}_3}^{\text{ep}}} - \delta_{\text{NH}_3}^{\text{ep}} \right) \times 100\% = \left(\frac{10^{-4} - 10^{-10}}{0.05} - 5 \times 10^{-6} \right) \times 100\% = +0.20\%$$

23. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 至第一化学计量点, 若终点 pH 较化学计量点 pH 高 0.5 单位。计算终点误差。

解: $\Delta \text{pH}=0.5$, 据(2-51)式

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\left(\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{10^{0.5} - 10^{-0.5}}{\left(\frac{7.6 \times 10^{-3}}{6.3 \times 10^{-8}}\right)^{\frac{1}{2}}} = 0.0082 = 0.82\%$$

24. 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 羟胺盐酸盐($\text{NH}_3^+\text{OH} \cdot \text{Cl}^-$)和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液。问:a.化学计量点时溶液的 pH 为多少?b.在化学计量点有百分之几的 NH_4Cl 参加了反应?

解: a. 当滴定到化学计量点时, 溶液为一元弱酸 NH_4Cl 和一元弱碱 NH_2OH 的混合溶液, 其 $[\text{H}^+]$ 计算可按弱酸、弱碱混合液 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ 处理, 精确公式为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_3^+\text{OH}} (K_{\text{NH}_4^+} c + K_w)}{c + K_{\text{NH}_3^+\text{OH}}}} \quad \because K_{\text{NH}_4^+} > 20K_w, \quad c > 20 K_{\text{NH}_3\text{OH}}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_3^+\text{OH}} K_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{10^{-5.96} \cdot 10^{-9.26}} = 10^{-7.61} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 7.61$$

$$\text{b. 计量点时, } \delta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}^+] + K_{\text{NH}_4^+}} = \frac{10^{-9.26}}{10^{-7.61} + 10^{-9.26}} = 0.022$$

即计量点时有 2.2% 的 NH_4Cl 参加反应转变为 NH_3 。

25. 称取一元弱酸 HA 试样 1.000 g, 溶于 60.0mL 水中, 用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定。

已知中和 HA 至 50%时,溶液的 pH=5.00;当滴定至化学计量点时, pH=9.00。计算试样中 HA 的质量分数为多少?(假设 HA 的摩尔质量为 82.00g · mol⁻¹)

解: 中和到一半时, $\text{pH}=\text{pK}_a+\lg\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\Rightarrow\text{pK}_a=5.00 \quad \therefore K_a=1.0\times 10^{-5}$

设中和到计量点时用去 Vml NaOH, 则 $c_{\text{NaA}}=0.2500\times V/(60+V)$

由 $[\text{OH}^-]=\sqrt{K_b c_{\text{NaA}}}$, 得 $c_{\text{NaA}}=[\text{OH}^-]^2/K_b=(10^{-5})^2/10^{-9}=0.1000$

代入上式, 解得 $V=40.00\text{ml}$

$$\text{HA}\%=\frac{0.2500\times 40.00\times 82.00}{1.000\times 1000}\times 100\%=82.00\%$$

26. 称取钢样 1.000g, 溶解后, 将其中的磷沉淀为磷钼酸铵。用 0.100 0mol · L⁻¹NaOH20.00mL 溶解沉淀, 过量的 NaOH 用 0.200mol · L⁻¹HNO₃7.50mL 滴定至酚酞刚好褪色。计算钢中 P 和 P₂O₅ 的质量分数。

解: 因为 $1\text{P}\sim 1(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{MoO}_3\sim 24\text{NaOH}$

$$\text{p}\%=\frac{\frac{1}{24}(0.100\times 20.00-0.2000\times 7.50)\times 30.98}{1.000\times 1000}\times 100\%=0.065\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = 0.065\% \times \frac{141.94}{2\times 30.98} = 0.149\%$$

27. 在纯水中, 甲基橙的理论变色点 pH=3.4, 今向溶液中加入 NaCl 溶液, 使其浓度达到 0.10mol · L⁻¹。问甲基橙的理论变色点 pH 又为多少?

解: 甲基橙在纯水中, $\text{HIn}\rightleftharpoons \text{H}^++\text{In}^-$

$$K_a^\ominus=\frac{\alpha_{\text{H}^+}[\text{In}^-]\gamma_{\text{In}^-}}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{加入 NaCl 后, } I=\frac{1}{2}\sum c_i Z_i^2=\frac{1}{2}(c_{\text{Na}^+}+c_{\text{Cl}^-})=0.10$$

变色点时 $[\text{HIn}]=[\text{In}^-]$,

$$\text{pH}=-\lg \alpha_{\text{H}^+}=\text{pK}_a^\ominus+\lg \gamma_{\text{In}^-}=\text{pK}_a^\ominus-0.5Z^2\sqrt{I}=3.4-0.5\sqrt{0.10}=3.24$$

28. 标定甲醇钠溶液时, 称取苯甲酸 0.468 0 g, 消耗甲醇钠溶液 25.50mL, 求甲醇钠的浓度。

解: $\text{CH}_3\text{ONa}+\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$

$$\frac{0.4680\times 1000}{122.13}=c\times 25.50 \quad \therefore c_{\text{甲醇钠}}=0.1503\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

第三章 络合滴定法

1. 从不同资料上查得到 Cu(II) 络合物的常数如下。

Cu-柠檬酸 $K_{\text{稳}} = 6.3 \times 10^{-15}$

Cu-乙酰丙酮 $\beta_1 = 1.86 \times 10^3$ $\beta_2 = 2.19 \times 10^{15}$

Cu-乙二胺 逐级稳定常数为: $K_1 = 4.7 \times 10^{10}$, $K_2 = 2.1 \times 10^9$

Cu-磺基水杨酸 $\lg \beta_2 = 16.45$

Cu-酒石酸 $\lg K_1 = 3.2$, $\lg K_2 = 1.9$, $\lg K_3 = -0.33$, $\lg K_4 = 1.73$

Cu-EDTA $\lg K_{\text{稳}} = 18.80$

Cu-EDTP $\text{p}K_{\text{稳}} = 15.4$

试按总稳定常数 ($\lg K_{\text{稳}}$) 从大到小, 把它们排列起来。

解: Cu-柠檬酸 $\lg K_{\text{稳}} = \text{p}K_{\text{稳}} = 14.2$

Cu-乙酰丙酮 $\lg K_{\text{稳}} = \lg \beta_2 = 16.34$

Cu-乙二胺 $\lg K_{\text{稳}} = \lg (K_1 K_2) = 19.99$

Cu-磺基水杨酸 $\lg K_{\text{稳}} = \lg \beta_2 = 16.45$

Cu-酒石酸 $\lg K_{\text{稳}} = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4 = 6.5$

Cu-EDTA $\lg K_{\text{稳}} = 18.80$

Cu-EDTP $\lg K_{\text{稳}} = \text{p}K_{\text{稳}} = 15.4$

∴ 按 $\lg K_{\text{稳}}$ 从大到小, 它们的排列顺序为:

乙二胺>EDTA>磺基水杨酸>乙酰丙酮>EDTP>柠檬酸>酒石酸

2. 在 $\text{pH}=9.26$ 的氨性缓冲液中, 除氨络合物外的缓冲剂总浓度为 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 游离 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度为 0.10mol 计算 Cu^{2+} 的 α_{Cu} 已知 $\text{Cu}(\text{II})-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 络合物的 $\lg \beta_1=4.5$, $\lg \beta_2=8.9$; $\text{Cu}(\text{II})-\text{OH}$ 络合物的 $\lg \beta_1=6.0$ 。

解: 在此溶液中能与 Cu^{2+} 络合的其它配位剂有 NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 OH^-

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} + \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} - 2$$

$$\text{pH}=9.26=\text{pK}_{\text{a}}^+ \quad [\text{NH}_3] = \delta_{\text{NH}_3} \cdot c = 0.5 \times 0.20 = 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_5 [\text{NH}_3]^5 = 10^{9.36}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 1 + \beta_1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 = 1 + 10^{4.5} \times 0.1 + 10^{8.9} \times 0.1^2 = 10^{6.9}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] = 1 + 10^6 \times 10^{-4.74} = 10^{1.26}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = 10^{9.36} + 10^{6.9} + 10^{1.26} - 2 = 10^{9.36}$$

3. 铬黑 T (EBT) 是一种有机弱酸, 它的 $\lg K_1^H = 11.6$, $\lg K_2^H = 6.3$, Mg-EBT 的 $\lg K_{\text{Mg,EBT}} = 7.0$, 计算在 $\text{pH}=10$ 的 $\lg K'_{\text{Mg,EBT}}$ 值。

$$\text{解: } \lg K_1^H = \text{pK}_{\text{a}2} = 11.6 \quad K_1^H = 10^{11.6} \quad \lg K_2^H = \text{pK}_{\text{a}1} = 6.3 \quad K_2^H = 10^{6.3}$$

$$\beta_1^H = K_1^H = 10^{11.6} \quad \beta_2^H = K_1^H \cdot K_2^H = 10^{17.9}$$

$$\text{pH}=10 \text{ 时, } \alpha_{\text{EBT}(\text{H})} = 1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 = 10^{1.6}$$

$$\lg K'_{\text{Mg,EBT}} = \lg K_{\text{Mg,EBT}} - \lg \alpha_{\text{EBT}(\text{H})} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

$$\delta_{Ag(L)^+} = \frac{\beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} = 0.909$$

$$C_L = [L] + [AgL^+] + 2 [Ag(L)_2^+]$$

$$= 0.01 + 0.091 \times 0.10 + 2 \times 0.909 \times 0.10 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. 在 $\text{pH}=6.0$ 的溶液中, 含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$, 游离酒石酸根 (Tart) 浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等体积的 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, 计算 $\lg K'_{\text{CdY}}$ 和 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 值。已知 Cd^{2+} -Tart 的 $\lg \beta_1 = 2.8$, Zn^{2+} 的 $\lg \beta_1 = 2.4$, $\lg \beta_2 = 8.32$, 酒石酸在 $\text{pH}=6.0$ 时的酸效应可忽略不计。

解: 查表 $\text{pH}=6.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 4.65$, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的羟基络合效应均可忽略。加入等体积 EDTA 后, $[\text{Tart}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 求 $\lg K'_{\text{CdY}}$ 此时是把 Cd^{2+} 与 Y 的反应作主反应, Cd^{2+} 有酒石酸的络合效应, Y 有酸效应和 Zn^{2+} 产生离子效应。而 Zn^{2+} 也有与酒石酸的络合效应。

$$\alpha_{\text{Cd(Tart)}} = 1 + \beta_1 [\text{Tart}] = 1 + 10^{2.8} \times 0.10 = 10^{1.81}$$

$$\alpha_{\text{Zn(Tart)}} = 1 + \beta_1 [\text{Tart}] + \beta_2 [\text{Tart}]^2 = 1 + 10^{2.4} \times 0.10 + 10^{8.32} \times 0.10^2 = 106.32$$

$$\alpha_{\text{(Y)}} = 1 + K_{\text{ZnY}} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\alpha_{\text{Zn(Tart)}}} = 1 + 10^{16.5} \times \frac{0.01}{10^{6.32}} = 10^{8.18}$$

$$\alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{(Y)}} - 1 = 10^{4.65} + 10^{8.18} - 1 = 10^{8.18}$$

$$\lg K'_{\text{CdY}} = \lg K_{\text{CdY}} - \lg \alpha_{\text{Cd}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.46 - 1.81 - 8.18 = 6.47$$

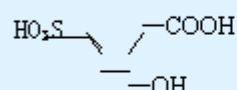
(2) 求 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 同样道理求得:

$$\alpha_{\text{Cd}} = 1 + K_{\text{Cd}} [\text{Cd}^{2+}] = 1 + K_{\text{Cd}} \frac{[\text{Cd}']}{\alpha_{\text{Cd}}(\text{Total})} = 1 + 10^{16.46} \times \frac{0.010}{10^{18.1}} = 10^{12.65}$$

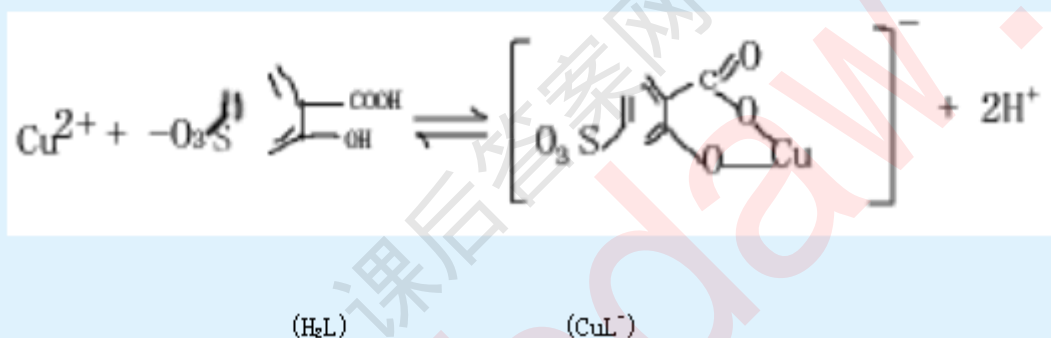
$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}} + \alpha_{\text{Cd}} - 1 = 10^{4.65} + 10^{12.65} - 1 = 10^{12.65}$$

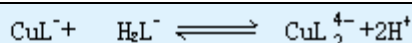
$$\lg K'_{\text{Zn}} = \lg K_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Cd}} = 16.50 - 6.32 - 12.65 = -2.47$$

8. 应用 Bjerrum 半值点法测定 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的稳定常数。5-磺基水杨酸结构式为



为三元酸， $\lg K'_1 = 11.6$ ， $\lg K'_2 = 2.6$ 按酸碱滴定准确滴定判别式和分别滴定判别式别，以 NaOH 滴定 5-磺基水杨酸，且只有一个 pH 突跃。当在 5-磺基水杨酸溶中加入适量的 Cu^{2+} ，随着 NaOH 增加增大，溶液 pH 的增大，发生





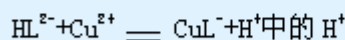
当 $K_{c,1}$ 和 $K_{c,2}$ 都较大, 且 $K_{c,1}/K_{c,2} \geq 10^{2.2}$ (若比 $10^{2.2}$ 小一些时也可测定, 但误差稍大) 时, 可认为平均配位数 $\bar{n}=0.50$ 时, $\lg K_{c,1} = p[L]$; $\bar{n}=1.50$ 时, $\lg K_{c,2} = p[L]$ 。

现有甲、乙两溶液各 50.00mL。甲溶液中含有 5.00mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸, 20.00mL $0.200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 及水; 乙溶液中含有 5.00mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸、20.00mL $0.200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 、10.00mL $0.01000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 及水。

当用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别滴定甲、乙溶液至 $\text{pH}=4.30$ 时, 甲溶液消耗 NaOH 溶液 9.77mL, 乙消耗 10.27mL。当滴到 $\text{pH}6.60$ 时, 甲溶液消耗 10.05mL, 乙溶液消耗 11.55mL。试问

- 乙溶液被滴到 $\text{pH} 4.30$ 和 6.60 时, 所形成的 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的平均配位体数各为多少?
- 乙溶液在 $\text{pH}4.30$ 时, Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的 $K'_{\text{f},1}$ 为多大?
- 计算 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸的 $K_{c,1}$ 和 $K_{c,2}$ 值。

解: a. 当 $\text{pH}=4.30$ 时, 乙溶液比甲溶液多消耗的 NaOH 用于中和反应



\therefore 多消耗 $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}^+} = n_{\text{CuL}^+}$

$$\text{此时 } \bar{n} = \frac{n_{\text{CuL}^+}}{n_{\text{Cu}^{2+}}(\text{总})} = \frac{0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{0.01000 \times 10.00} = 0.50$$

当 $\text{pH}=6.60$ 时, 乙溶液比甲溶液多消耗的 NaOH 的物质的量就等于形成配合物的配位体的物质的量。

$$\text{此时 } \bar{n} = \frac{0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{0.0100 \times 10.00} = 1.50$$

b. 当 pH=4.30 时, $n=0.50$, 所以 $[Cu^{2+}] = [CuL^-]$

$$[L'] = \frac{0.1000 \times 5.00 - 0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{50.00 + 10.27} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore K'_{CuL} = \frac{[CuL^-]}{[Cu^{2+}][L]} = \frac{1}{7.5 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^2$$

c. 当 pH=4.30 时, $[Cu^{2+}] = [CuL^-]$

$$[L] = \delta_1 [L'] = \frac{7.5 \times 10^{-3}}{1 + K_1^H [H^+] + K_1^H K_2^H [H^+]^2} = \frac{10^{-2.1}}{1 + 10^{7.3} + 10^{5.6}} = 10^{-9.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore K'_{CuL} = \frac{[CuL^-]}{[CuL][L]} = 10^{9.4}$$

pH=6.6 时, $\bar{n}=1.50$, 即 $[CuL_2] = [CuL]$

$$[L'] = \frac{0.1000 \times 5.00 - 0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{50.00 + 10.27} = 10 \times 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[L] = \delta_1 [L'] = \frac{10^{-2.2}}{1 + 10^{11.6} \times 10^{-6.6} + 10^{14.2} \times 10^{-13.2}} = 10^{-7.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore K_{CuL_2} = \frac{[CuL_2]}{[CuL][L]} = \frac{1}{10^{-7.2}} = 10^{7.2}$$

9. 浓度均为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} , Cd^{2+} 混合溶液, 加入过量 KI, 使终点时游离 I^- 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 5.0 时, 以二甲酚橙作指示剂, 用等浓度的 EDTA 滴定其中的 Zn^{2+} , 计算终点误差。

解: 此题条件下 Zn^{2+} 无副反应, Y 有酸效应和 Cd^{2+} 产生的共存离子效应, 而 Cd^{2+} 又与 I^- 结合。

$$[I^-]_{\text{ep}} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(I)} = 1 + \beta_1 [I^-] + \dots + \beta_4 [I^-]^4 = 10^{5.46}$$

$$[Cd^{2+}] = [Cd'] / \alpha_{\text{Cd}(I)} = 0.00500 / 10^{5.46} = 10^{-7.76}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(OH)} = 1 + K_{\text{Cd}1} [Cd^{2+}] = 1 + 10^{16.46} \times 10^{-7.76} = 10^{8.70}$$

$$\text{pH} = 5.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{Cd}(OH)} = 6.45$$

$$\alpha_{\text{Cd}} = \alpha_{\text{Cd}(I)} + \alpha_{\text{Cd}(OH)} - 1 = 10^{8.70}$$

$$\lg K'_{\text{Zn}} = \lg K_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Cd}} = 16.50 - 8.70 = 7.80$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = 1/2 (\lg K'_{\text{Zn}} + \text{pc}_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = 1/2 (7.80 + 2.30) = 5.05$$

$$\text{pH} = 5.0, \text{ 以二甲酚橙作指示剂时, } \text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} = 4.8$$

$$\Delta \text{pZn}' = 4.80 - 5.05 = -0.25$$

$$\text{TE} = \frac{10^{-0.25} - 10^{0.25}}{\sqrt{0.00500 \times 10^{7.80}}} \times 100\% = -0.22\%$$

10. 欲要求 $E_t \leq \pm 0.2\%$, 实验检测终点时, $\Delta \text{pM} = 0.38$, 用 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定等浓度的 Bi^{3+} , 允许的 pH 为多少? 若检测终点时, $\Delta \text{pM} = 1.0$, 则最低允许的 pH 又为多少?

解: (1) 据准确滴定的判别式 $\lg K'_{\text{MY}} c_M^{\text{sp}} \geq 2\text{pT} + 2\lg f$

$$f = |10^{-4.44} - 10^{-4.44}| = |10^{0.38} - 10^{-0.38}| = 2.40 - 0.42 = 1.98$$

$$\lg K'_{\text{BiY}} c_{\text{Bi}}^{\text{sp}} \geq -2\lg 0.2\% + 2\lg 1.98 = 5.4 + 0.6 = 6.0$$

$$c_{\text{Zn}}^{\text{sp}} = 0.010, \lg K'_{\text{Zn}} \geq 6 + 2 = 8$$

$$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = \lg K_{\text{ZnY}} - 8 = 27.94 - 8 = 19.94 \text{ 查表 } \text{pH} = 0.63, \text{ 此即最低 pH}$$

(2) 当 $\Delta \text{pM} = 1.0$, $\text{TE} \leq 0.2\%$ 时, 同理可得

$$f = |10^{1.0} - 10^{-1.0}| = 10.0 - 0.1 = 9.9 \quad \lg f \approx 1.0$$

$$\lg K'_{\text{Zn}} c_{\text{Zn}}^{\text{sp}} = 2\text{pT} + 2\lg f = 5.4 + 2.0 = 7.4 \quad \lg K'_{\text{Zn}} = 9.4$$

$$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 27.9 - 9.4 = 18.5 \text{ 查表对应 } \text{pH} = 0.90$$

11. 用返滴定法测定铝时, 首先在 $\text{pH} \approx 3.5$ 左右加入过量的 EDTA 溶液, 使 Al^{3+} 络合, 试用计算方法说明选 pH 的理由, 假定 Al^{3+} 的浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解: (1) 求 EDTA 滴定 Al^{3+} 的最高酸度, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = \lg K_{\text{AlY}} - 8 = 16.3 - 8 = 8.3$

查表得: $\text{pH} \approx 4$

$$(2) [\text{OH}^-] \leq \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SPAl}(\text{OH})_3}}{[\text{Al}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1.3 \times 10^{-33}}{0.010}} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pOH} = 10.3 \quad \text{pH} = 3.7$, 即 EDTA 滴定 Al^{3+} 的最低酸度为 $\text{pH} = 3.7$

若 $\text{pH} > 3.7$ 时, Al^{3+} 将水解沉淀, 计算表明, 如果 $\text{pH} < 4$ 时, 又不能准确滴定, 因此在 $\text{pH} \approx 3.5$ 时, 加过 EDTA, 以保证 Al^{3+} 完全反应, 剩余的 EDTA 再用 Zn^{2+} 或 Cu^{2+} 等标准溶液在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时滴定。

12. 浓度均为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} , Hg^{2+} 混合溶液, 欲在 $\text{pH} = 6.0$ 时, 用等浓度的 EDTA 滴定其中的 Cd^{2+} ,

a. 用 KI 掩蔽其中的 Hg^{2+} , 使终点时 I^- 游离浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能否完全掩蔽? $\lg K'_{\text{CdI}_2}$ 为多大?

b. 已知二甲酚橙与 Cd^{2+} , Hg^{2+} 都显色, 在 $\text{pH} = 6.0$ 时, $\lg K'_{\text{CdX}} = 5.5$, $\lg K'_{\text{HgX}} = 9.0$, 能否用二甲

$$\lg K'_{\text{PbT}} = \lg K_{\text{PbT}} - \lg \alpha_{\text{T(II)}} - \lg \alpha_{\text{Pb}} = 18.04 - 6.45 - 2.41 = 9.18$$

$$\text{pPb}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{PbT}} + \text{pC}_{\text{sp}}) = 6.09 \approx 6.10$$

$$\text{pPb}_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{PbT}} = 7.0, \text{pPb}'_{\text{ep}} = 7.0 - 2.41 = 4.59$$

$$\Delta \text{pPb}' = 4.59 - 6.10 = -1.51$$

$$\text{TE}\% = \frac{10^{-1.51} - 10^{1.51}}{\sqrt{10^{-3} \times 10^{9.18}}} \times 100\% = -2.6\%$$

b. 此时 Pb^{2+} 无副反应 $\lg K'_{\text{PbT}} = 18.04 - 6.45 = 11.59$

$$\text{pPb}_{\text{sp}} = 12 (\text{pC}_{\text{sp}} + \lg K'_{\text{PbT}}) = \frac{1}{2} (3.00 + 11.59) = 7.30 \quad \Delta \text{pPb} = 7.0 - 7.3 = -0.3$$

$$\text{TE}\% = \frac{10^{-0.3} - 10^{0.3}}{\sqrt{10^{-3} \times 10^{11.50}}} \times 100\% = -0.0075\%$$

14. 在 $\text{pH} = 10.00$ 的氨性缓冲溶液中含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, 若以 PAN 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EI}$ 至终点, 计算终点误差。(终点时, 游离氨以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pC}_{\text{ep}} = 13.8$)

解: $\lg \beta_1 - \lg \beta_5$ 分别为: 4.31, 7.98, 11.02, 13.32, 12.86 $[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\alpha_{\text{Cu(II)}} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \cdots + \beta_5 [\text{NH}_3]^5 = 1 + 10^{4.31} + 10^{5.98} + 10^{8.02} + 10^{9.32} + 10^{7.86} \approx 10^{9.36}$$

$$\text{pH} = 10.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{Cu(OH)}} = 1.74 \quad \therefore \alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu(II)}} + \alpha_{\text{Cu(OH)}} - 1 = 10^{9.36}$$

$$\lg \alpha_{\text{T(II)}} = 0.45 \therefore \lg K'_{\text{CuT}} = \lg K_{\text{CuT}} - \lg \alpha_{\text{Cu}} - \lg \alpha_{\text{T}} = 18.80 - 9.36 - 0.45 = 9.0$$

$$\text{PCu}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\text{pC}_{\text{Cu}}^{\text{sp}} + \lg K'_{\text{CuT}}) = \frac{1}{2} (2.0 + 9.0) = 5.5$$

$$pCu'_{sp} = pCu_{sp} + \lg \alpha_{Cu(OH)} = 13.8 - 9.36 = 4.44$$

$$\Delta pCu = pCu'_{sp} - pCu'_{ep} = -1.06$$

$$TE = \frac{10^{-1.06} - 10^{1.06}}{\sqrt{0.010 \times 10^{9.0}}} = -0.0035 = -0.35\%$$

15. 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 滴定浓度 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{La}^{3+}$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 混合溶液中的 La^{3+} ，设 $\Delta pLa' = 1$ 单位，欲要求 $E_t \leq 0.3\%$ 时，则适宜酸度范围为多少？若指示剂不与 Mg^{2+} 显色，则适宜酸度范围又为多少？以二甲酚橙作指示剂， $\alpha_{La(OH)} = 0.1 \alpha_{La(OH)}$ 时，滴定 La^{3+} 的终点误差为多少？已知 $\lg K'_{LaY}$ 在 $\text{pH} = 4.5, 5.5, 6.0$ 时分别为 $4.0, 4.5, 5.0, 5.6$ ，且 Mg^{2+} 与二甲酚橙不显色， $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = 10^{-18.5}$ 。

解：a. 求最高酸度

$$E_t = \frac{10^{\Delta PM} - 10^{-\Delta PM}}{\sqrt{c_M^{sp} K'_{MY}}} \quad \Delta PM = 0.2 \quad E_t \leq 0.3\% = 0.003$$

$$\therefore c_M^{sp} K'_{MY} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.03} \right)^2 = 1.0 \times 10^5$$

$$\therefore c_M^{sp} = 0.010 \quad \therefore K'_{LaY} \geq 10^7$$

$$\lg \alpha_{La(OH)} = \lg K_{LaY} - \lg K'_{LaY} = 15.5 - 7 = 8.5 \text{ 查表得: } \text{pH} = 4.0$$

b. 求滴定 La 的最低酸度

$$\alpha_{La(OH)} = \frac{K_{MY} C_{Mg}^{sp}}{10} = \frac{10^{8.7} \times 0.025}{10} = 10^{6.1} \quad \lg \alpha_{La(OH)} = 6.1 \text{ 查表 } \text{pH} \approx 5.2$$

∴适宜酸度范围为 4.0~5.2

c. 若指示剂不与 Mg^{2+} 显色, 最高酸度同 (1), $pH=4.0$, 最低酸度也同单一离子滴定

$$[OH^-] \leq \sqrt[3]{\frac{K_{spLa(OH)_3}}{[La^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{0.020}} = 10^{-5.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad pOH=5.7 \quad pH=8.3$$

即适宜酸度范围为 $pH 4.0 \sim 8.3$

$$(3) \alpha_{\text{Th}^{4+}} = 1 + K_{a1} [\text{H}^+] = 1 + 10^{8.7} \times 0.025 = 10^{7.1}$$

$$\therefore \alpha_{\text{Th}^{4+}} = 0.1 \alpha_{\text{Th}^{4+}} = 10^{6.1} \text{ 查表, } pH=5.2$$

$$\text{当 } pH=5.2 \text{ 时, } \lg K'_{La} = pLa_{sp} = 4.7$$

$$\alpha_r = \alpha_{\text{Th}^{4+}} + \alpha_{\text{Th}^{4+}} - 1 = 10^{7.1}$$

$$\lg K'_{La} = \lg K_{La} - \lg \alpha_r = 15.5 - 7.1 = 8.4$$

$$pLa'_{sp} = \frac{1}{2} (pc_{La}^{sp} + \lg K'_{La}) = 5.2$$

$$\Delta pLa' = pLa_{sp} - pLa'_{sp} = 4.7 - 5.2 = -0.5$$

$$\therefore TE = \frac{10^{-0.5} - 10^{0.5}}{\sqrt{0.010 \times 10^{8.4}}} = -0.0018 \approx -0.2\%$$

16. 溶液中含有 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Th}(\text{IV})$, La^{3+} , 用 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 试设计以二甲酚橙作指示剂测定方法。已知 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 的 $K_{sp} = 10^{-44.39}$, $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = 10^{-18.8}$, 二甲酚橙与 La^{3+} 及 $\text{Th}(\text{IV})$ 的 $\lg K'$ 如下:

pH	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

$\lg K'_{La}$ 不显色 4.0 4.5 5.0 5.5

$\lg K'_{nL}$ 3.6 4.9 6.3

解: (1) 分析问题

已知 $\lg K_{Th}=23.2$ $\lg K_{La}=15.5$ $C_{Th(IV)}=C_{La^{3+}}=2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\therefore \Delta \lg cK > 5$ \therefore 可利用控制酸度选择滴定 Th(IV)

① 滴定 Th(IV) 的 pH

$\lg \alpha_{Th(IV)} = \lg K_{Th} - 8 = 15.2$ $\text{pH} \approx 1.6$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[4]{\frac{K_{Th(\text{OH})_4}}{[\text{Th(IV)}]}} = \sqrt[4]{\frac{10^{-44.89}}{2 \times 10^{-2}}} = 10^{-10.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pOH} = 10.8 \quad \text{pH} = 3.2$$

\therefore 适宜 pH 范围为 $\text{pH} 1.6 \sim 3.2$

又 \therefore 在 $\text{pH} 1.2 \sim 2.5$ 之间 La 与二甲酚橙不显色;

\therefore 实际上可用 $\text{pH} 2 \sim 2.5$

据 $\lg K'_{nL} = \lg K_{nL} - \lg \alpha_{L(IV)}$ $\text{pH} = 2$ 时, $\lg \alpha_{L(IV)} = 13.51$ $\lg K'_{nL} = 9.7$

$$\text{pTh}_{sp} = \frac{1}{2} (\text{pc} + \lg K') = 5.8$$

$$\Delta \text{pTh} = 4.9 - 5.8 = -0.9$$

经计算 $E_t = 0.0011 \approx 0.1\%$

\therefore 可用 $\text{pH} = 2$

② 滴定 La^{3+} 的 pH

$$\lg \alpha_{\text{La}^{3+}} = \lg K_{\text{La}^{3+}} - 8 = 7.5 \quad \text{pH} = 4.5$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{La}(\text{OH})_3}}{[\text{La}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{2 \times 10^{-2}}} = 10^{-5.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pOH} = 5.7 \quad \text{pH} = 8.3 \quad \therefore$ 滴定 La^{3+} 的适宜 pH 为 4.5~8.3

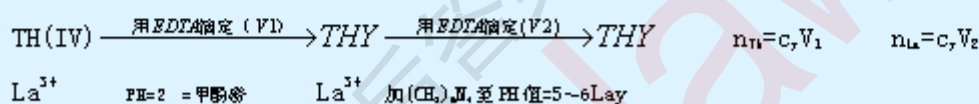
$$\text{据 } \lg K'_{\text{La}} = \lg K_{\text{La}} - \lg \alpha_{\text{La}^{3+}} \text{ 及 } \text{pLa}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\text{pc}_{\text{La}}^{3+} + \lg \alpha_{\text{La}^{3+}}) \quad \text{pLa}_{\text{sp}} = \lg K'_{\text{La}}$$

$$\text{Et} = \frac{10^{\Delta \text{pM}} - 10^{-\Delta \text{pM}}}{\sqrt{c_M^{3+} K_{\text{MY}}'}}$$

pH	$\lg \alpha_{\text{La}^{3+}}$	$\lg K'_{\text{La}}$	pLa_{sp}	pLa_{sp}	TE
5.0	6.45	9.05	5.5	4.5	-0.3%
5.5	5.51	10.0	6.0	5.0	-0.1%
6.0	4.65	10.85	6.4	5.5	-0.03%

显然选 pH 5.5~6.0 合适

(2) 据以上分析, 测定方法设计如下:

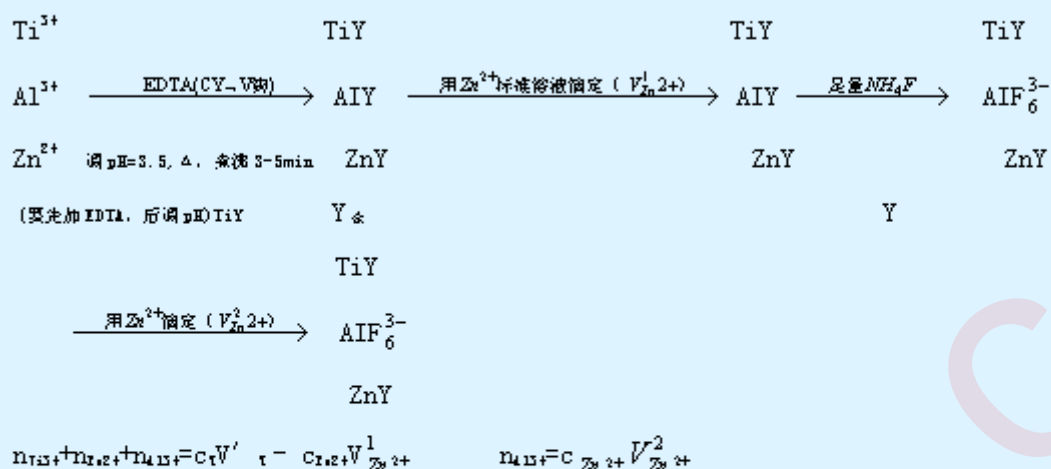


17. 利用掩蔽剂定性设计在 pH=5~6 时测定 Zn^{2+} , Ti(III) , Al^{3+} 混合溶液中各组分浓度的方法 (以二甲酚橙示剂)。

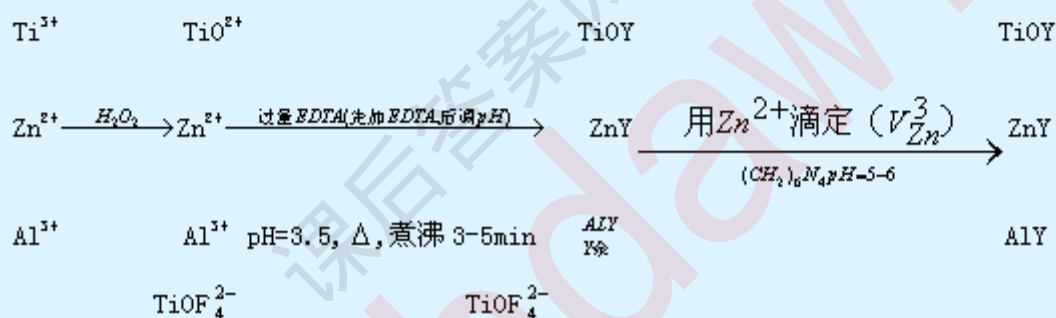
解: 查表得 $\lg K_{\text{Ti(III)}} = 21.3 \quad \lg K_{\text{Zn}} = 17.3 \quad \lg K_{\text{Al}} = 16.5 \quad \lg K_{\text{La}} = 16.3$

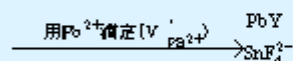
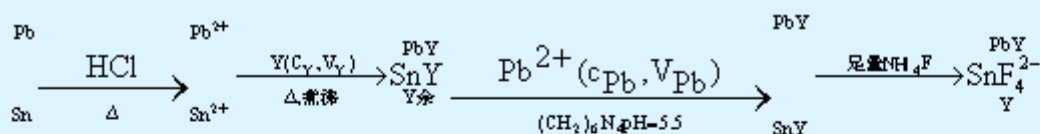
测定方法设计如下:

(1) 取一份试液



(2) 另取相同量试液





$$\therefore n_{\text{Pb}} + n_{\text{S}_2} = c_Y V_Y - c_{\text{Pb}^{2+}} V_{\text{Pb}^{2+}} \quad n_{\text{S}_2} = c_{\text{Pb}^{2+}} V'_{\text{Pb}^{2+}}$$

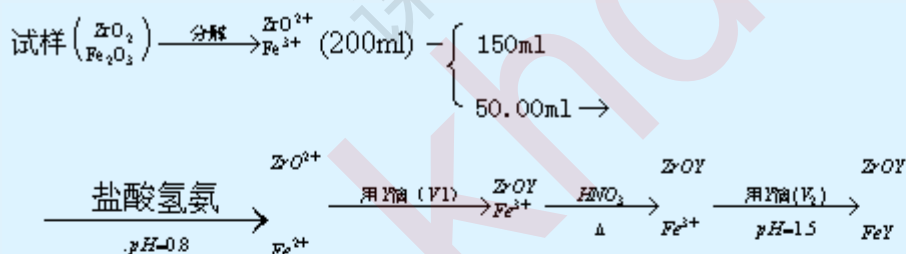
$$\therefore w_{\text{S}_2} = \frac{c_{\text{Pb}^{2+}} V'_{\text{Pb}^{2+}} \times M_{\text{Sn}}}{m_s} = \frac{0.03000 \times 35.00 \times 10^{-3} \times 118.71}{0.2000} = 0.6232 = 62.32\%$$

$$w_{\text{Pb}} = \frac{[c_Y V_Y - c_{\text{Pb}^{2+}} + (V_{\text{Pb}^{2+}} + V'_{\text{Pb}^{2+}})] M_{\text{Pb}}}{m_s} = \frac{[0.0300 \times 50.00 - 0.03000 \times (3.00 + 35.00)] \times \frac{207.2}{1000}}{0.2000}$$

$$= 0.3730 = 37.30\%$$

20. 测定锆英石中 ZrO_2 , Fe_2O_3 含量时, 称取 1.000g 试样, 以适当的熔样方法制成 200.0mL 试样溶液。移取 50 试液, 调至 $\text{pH}=0.8$, 加入盐酸羟胺还原 Fe^{3+} , 以二甲酚橙为指示剂, 用 $1.000 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定去 10.00mL。加入浓硝酸, 加热, 使 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 将溶液调至 $\text{pH} \sim 1.5$, 以磺基水杨酸作指示剂, 上述 EDTA 溶液滴定, 用去 20.00mL。计算试样中 ZrO_2 和 Fe_2O_3 的质量分数。

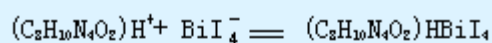
解: 测定步骤可用如下简图表示:



$$w_{\text{ZrO}_2} = \frac{c_Y V_1 M_{\text{ZrO}_2}}{m_s \times \frac{50.00}{200.00}} = \frac{1.000 \times 10^{-2} \times 10.00 \times \frac{123.22}{1000}}{1.000 \times \frac{50.00}{200.0}} = 0.0493 = 4.93\%$$

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_Y V_2 \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_s \times \frac{50.00}{200.00}} = \frac{\frac{1}{2} 1.000 \times 10^{-2} \times 20.00 \times 10^{-3} \times 159.69}{1.000 \times \frac{50.00}{200.0}} = 0.0639 = 6.39\%$$

21. 某退热止痛剂为咖啡因、盐酸喹啉和安替比林的混合物, 为测定其中咖啡因的含量, 称取试样 0.50 移入 50mL 容量瓶中, 加入 30mL 水、10mL $0.35 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四碘合汞酸钾溶液和 1mL 浓盐酸, 此时喹啉和安替比林与四碘合汞酸根生成沉淀, 以水稀至刻度, 摇匀。将试液干过滤, 移取 20.00mL 滤液于干燥的锥形瓶中, 加入 5.00mL $0.3000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBiI_4 溶液, 此时质子化的咖啡因与 BiI_4^- 反应:



干过滤，取 10.00mL 滤液，在 pH3~4 的 HAc—NaAc 缓冲液中，以 0.0500mol·L⁻¹ EDTA 滴至 BiI₄⁻ 的黄色为终点，用去 6.00mL EDTA 溶液。计算试样中咖啡因(C₈H₁₀N₄O₂)的质量分数。(M 咖啡因=194.16g·mol⁻¹)

$$\text{解: } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\% = \frac{(0.3000 \times 5.00 \times \frac{10}{25} - 0.0500 \times 6.00)10^{-3} \times 194.2}{0.5000 \times \frac{20}{50} \times \frac{10}{25}} \times 100\% = 72.82\%$$

(根据武汉大学第四版教材各章习题内容撰写,仅供参考)

第五章 重量分析和沉淀滴定法

1. 已知 $\beta = \frac{[\text{CaSO}_4]_{\text{未}}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 200$, 忽略离子强度的影响, 计算 CaSO_4 的固有溶解度, 并计算

饱和 CaSO_4 溶液中, 非离解形式 Ca^{2+} 的百分数。

解: $S^0 = [\text{CaSO}_4]_{\text{未}} = 200 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$

$$= 200 K_{sp} = 200 \times 9.1 \times 10^{-6} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{sp} = 3.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{CaSO}_4]_{\text{未}}}{[\text{CaSO}_4]_{\text{未}} + [\text{Ca}^{2+}]} \times 100\% = \frac{1.82 \times 10^{-3}}{1.82 \times 10^{-3} + 3.02 \times 10^{-3}} \times 100\% = 37.5\%$$

2. 已知某金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp} = 4 \times 10^{-5}$, 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{M}^{2+}$ 溶液中加入 NaOH , 忽略体积变化和各種氢氧基络合物, 计算下列不同情况生成沉淀时的 pH 。

a. M^{2+} 有 1% 沉淀; b. M^{2+} 有 50% 沉淀; c. M^{2+} 有 99% 的沉淀。

$$\text{解: } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{M}^{2+}]}} \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{sp} + \lg [\text{M}^{2+}]) \quad \text{p}K_{sp} = 15 - \lg 4 = 14.4$$

$$\text{a. } [\text{M}^{2+}] = 0.10 (1 - 1\%) = 0.099 \quad \text{pOH} = 12 (14.4 + \lg 0.099) = 6.7 \quad \text{pH} = 7.3$$

$$\text{b. } [\text{M}^{2+}] = 0.10 (1 - 50\%) = 0.050 \quad \text{pOH} = 12 (14.4 + \lg 0.05) = 6.55 \quad \text{pH} = 7.45$$

$$\text{c. } [\text{M}^{2+}] = 0.10 (1 - 99\%) = 0.0010 \quad \text{pOH} = 12 (14.4 + \lg 0.0010) = 5.7 \quad \text{pH} = 8.3$$

3. 考虑盐效应，计算下列微溶化合物的溶解度。

a. BaSO_4 在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液中； b. BaSO_4 在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 溶液中。

解：(1) $I = \frac{1}{2} (c_{\text{Ba}^{2+}} \times 1^2 + c_{\text{Cl}^-} \times 1^2) = 0.10$

由 $-\lg \gamma_i = 0.512Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}}$ 计算得： $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38$ $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.355$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{\frac{K_{sp}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.38 \times 0.355}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) $I = \frac{1}{2} (c_{\text{Ba}^{2+}} \times 2^2 + c_{\text{Cl}^-} \times 1^2) = 0.3$

由 $-\lg \gamma_i = 0.512Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}}$ 计算得： $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.256$ $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.223$

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.256 \times 0.223} = 1.9 \times 10^{-9}$$

$$S = [\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp} [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.9 \times 10^{-9}}{0.10} = 1.9 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. 考虑酸效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

a. CaF_2 在 $\text{pH}=2.0$ 的溶液中; b. BaSO_4 在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中;

c. PbSO_4 在 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 中; d. CuS 在 $\text{pH}=0.5$ 的饱和 H_2S 溶液中 ($[\text{H}_2\text{S}] \approx 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

解: 按题意, 只考虑酸效应, 忽略盐效应, 取 $K_{sp} \approx K_{sp}^\circ$ (实际上, 该题中离子强度都较大, 因此计算结果将会与实验有一定出入)。

(1) CaF_2 在 $\text{pH}=2.0$ 的溶液中, $K_{sp}=2.7 \times 10^{-11}$, $[\text{Ca}^{2+}] = S$, $[\text{F}'] = 2S$

$$\delta_{\text{F}'} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} = \frac{6.6 \times 10^{-4}}{10^{-2} + 6.6 \times 10^{-4}} = 6.19 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad [\text{F}'] = \delta_{\text{F}'} [\text{F}'] = \delta_{\text{F}'} \cdot 2S \quad K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}']^2 = S (\delta_{\text{F}'} 2S)^2 = 4 \delta_{\text{F}'}^2 S^3$$

$$\therefore S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4 \delta_{\text{F}'}^2}} = \sqrt[3]{\frac{2.7 \times 10^{-11}}{4 \times (6.19 \times 10^{-2})^2}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) BaSO_4 在 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中

$$\delta_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{2.0 + 1.0 \times 10^{-2}} = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \delta_{\text{SO}_4^{2-}} S \quad K_{sp} = S \cdot \delta_{\text{SO}_4^{2-}} S = S^2 \delta_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\therefore S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-3}}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) PbSO_4 在 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 中 $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$

$$\delta_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.10 + 1.0 \times 10^{-2}} = 0.091$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot \delta_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot S = S^2 \cdot \delta_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-8}}{0.091}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(4) CuS 在 $\text{pH}=0.5$ 的饱和 H_2S 溶液中 ($\text{H}_2\text{S} \approx 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $[\text{Cu}^{2+}] = S$

$$\therefore \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a_1} K_{a_2} \quad [\text{H}^+] = 10^{-0.5} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 9.23 \times 10^{-22}$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}] = K_{sp} / [\text{S}^{2-}] = \frac{6 \times 10^{-36}}{9.23 \times 10^{-22}} = 6.5 \times 10^{-15} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. 计算 BaSO_4 在 $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ - $0.070\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶解度。

解：此题需同时考虑盐效应、酸效应和同离子效应： $[\text{SO}_4^{2-}] = S$

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = 0.010 \quad c_{\text{Cl}^-} = 0.070 + 0.020 = 0.090 \quad c_{\text{H}^+} = 0.070$$

$$I = 1/2 (c_{\text{Ba}^{2+}} \times 2^2 + c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{H}^+}) = 0.10$$

由德-休公式计算得： $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38 \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.355$

$$\delta_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.070 + 1.0 \times 10^{-2}} = 0.125$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} + \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} = 8.15 \times 10^{-10} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \delta_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot S = K_{sp} [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\therefore S = \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{2+}] \delta_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{8.15 \times 10^{-10}}{0.010 \times 0.125} = 6.5 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. 考虑 S^{2-} 的水解，计算下列硫化物在水中的溶解度。a. CuS ; b. MnS 。

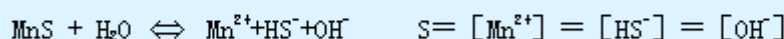
解：(a) $S = [\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$

$$\delta_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} = 4 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = S \cdot \delta_{\text{S}^{2-}} \cdot S = S^2 \cdot \delta_{\text{S}^{2-}}$$

$$\therefore S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-36}}{4 \times 10^{-8}}} = 1.2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(b) MnS (参见课本 P181 例 4)



$$K = [\text{Mn}^{2+}] [\text{HS}^-] [\text{OH}^-] = S^3 = \frac{K_{sp} \cdot K_w}{K_{a_1}}$$

$$S = \sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{\frac{2.0 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-5}}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. 将固体 AgBr 和 AgCl 加入到 50.0mL 纯水中, 不断搅拌使其达到平衡。计算溶液中 Ag^+ 的浓度。

$$\text{解: } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp} \cdot \text{AgCl}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp} \cdot \text{AgBr}}{[\text{Br}^-]} \quad \text{令 } [\text{Cl}^-] = x, [\text{Br}^-] = y, \text{ 列方程得}$$

$$\begin{cases} \frac{x}{y} = \frac{K_{sp} \cdot \text{AgCl}}{K_{sp} \cdot \text{AgBr}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-13}} \\ x + y = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp} \cdot \text{AgCl}}{x} \end{cases}$$

$$\frac{1.8 \times 10^{-10}}{x} \text{ 解此方程组得}$$

$$\begin{cases} x = 1.34 \times 10^{-5} \\ y = 3.72 \times 10^{-8} \end{cases}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = x + y \approx 1.34 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

8. 计算 CaC_2O_4 在下列溶液中的溶解度。

a. pH=4.0 的 HCl 溶液中;

b. pH=3.0 含有草酸总浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中。

$$\text{解: a. } [\text{Ca}^{2+}] = S, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \quad K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} S$$

$$\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} = 0.39$$

$$S = \sqrt{K_{sp} / \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = 7.2 \times 10^{-5}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} / \delta_{\text{CaO}_4^{2-}}} = 7.2 \times 10^{-5}$$

b. $\delta_{\text{CaO}_4^{2-}} = 0.058$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{sp}}{\delta_{\text{CaO}_4^{2-}} \times 0.010} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9. 计算 CaCO_3 在纯水中的溶解度和平衡时溶液的 pH。

解: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = S$

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] = \frac{K_{sp} K_w}{K_{a_2}} = S^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp} K_w}{K_{a_2}}} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pOH} = 4.10 \quad \text{pH} = 9.90$$

(此题参见课本 P181 例 4)

10. 为了防止 AgCl 从含有 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中析出沉淀, 应加入氨的总浓度为多少 (忽略溶液体积变化)?

解: 为防止 AgCl 析出, 加入氨的总浓度较高, 此时 Ag^+ 主要以 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 形式存在

$$[\text{Ag}^+] \leq K_{sp} [\text{Cl}^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{Ag^{+}} = \frac{c_{Ag^{+}}}{[Ag^{+}]} = 5.6 \times 10^5$$

$$\alpha_{Ag^{+}} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 1 + 10^{3.24} [NH_3] + 10^{7.05} [NH_3]^2 \approx 10^{7.05} [NH_3]^2$$

$$\therefore [NH_3] = \sqrt{\frac{\alpha_{Ag(NH_3)_2^{+}}}{10^{7.05}}} = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{加入的 } c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^{+}] + 2 [Ag(NH_3)_2^{+}]$$

$$\approx [NH_3] + 2 [Ag(NH_3)_2^{+}] = 0.22 + 2 \times 0.010 = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

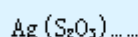
11. 计算 AgI 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KI$ 溶液中的溶解度。

解: $AgI \rightleftharpoons Ag^{+} + I^{-}$

$$[I^{-}] \approx 0.010$$



$$[S_2O_3^{2-}] \approx 0.010$$



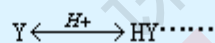
$$\alpha_{Ag^{+}} = \alpha_{Ag(S_2O_3)_2^{2-}} = 1 + \beta_1 [S_2O_3^{2-}] + \beta_2 [S_2O_3^{2-}]^2 = 3.02 \times 10^9$$

$$S = [Ag^{+}] = \alpha_{Ag^{+}} [Ag^{+}] = \frac{\alpha_{Ag} K_{sp}}{[I^{-}]} = \frac{3.02 \times 10^9 \times 9.3 \times 10^{-17}}{0.010} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

12. 今有 $pH=3.0$ 含有 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} EDTA$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HF$ 及 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CaCl_2$ 的溶液。问:

a. $EDTA$ 对沉淀的络合效应是否可以忽略? b. 能否生成 CaF_2 沉淀?

解: $CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^{-}$



$$\text{a. } pH=3.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{Y(H)} = 10.60 \quad [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.010}{10^{10.60}} = 10^{-12.60}$$

$\therefore \alpha_{Ca(Y)} = 1 + K_{CaY} [Y] = 1 + 10^{10.69} \cdot 10^{-12.60} \approx 1 \quad \therefore EDTA$ 对沉淀的络合效应可以忽略。

$$\text{b. } [F^{-}] = \delta^{-}, c = \frac{K_a c}{[H^{+}] + K_a} = \frac{6.6 \times 10^{-4} \times 0.010}{10^{-3} + 6.6 \times 10^{-4}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Ca^{2+}] [F^{-}]^2 = 0.010 \times (4.0 \times 10^{-3})^2 = 1.6 \times 10^{-7} > K_{sp} \therefore \text{能生成 } CaF_2 \text{ 沉淀}$$

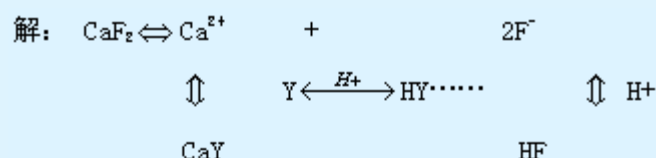
13. 于 100 mL 含 0.1000 g Ba^{2+} 的溶液中, 加入 $50 \text{ mL } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液。问溶液中还剩留多少克的 Ba^{2+} ? 如沉淀用 100 mL 纯水或 $100 \text{ mL } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 洗涤, 假设洗涤时达到了沉淀平衡, 问各损失 $BaSO_4$ 多少毫克?

$$\text{解: (1) 沉淀前, } n_{Ba^{2+}} = \frac{0.1000}{137.3} = 7.286 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad n_{SO_4^{2-}} = 0.010 \times 0.050 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

沉淀后, 溶液中还剩留的 m_{Ba} 为

$$m_{Ba} = (n_{Ba^{2+}} - n_{SO_4^{2-}}) M_{Ba} = 31.3 (\text{mg})$$

(2) 用 100 mL 纯水洗涤沉淀时, 溶解损失为:



$$\text{a. pH}=3.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{Y(H)}}=10.60 \quad [\text{Y}'] = \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y(H)}}} = \frac{0.010}{10^{10.60}} = 10^{-12.60}$$

$\therefore \alpha_{\text{Ca(Y)}} = 1 + K_{\text{CaY}} [\text{Y}] = 1 + 10^{10.69} \cdot 10^{-12.60} \approx 1 \quad \therefore \text{EDTA 对沉淀的络合效应可以忽略。}$

$$\text{b. } [\text{F}^-] = \delta_{\text{F}^-} c = \frac{K_a c}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{6.6 \times 10^{-4} \times 0.010}{10^{-3} + 6.6 \times 10^{-4}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 0.010 \times (4.0 \times 10^{-3})^2 = 1.6 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}} \therefore \text{能生成 CaF}_2 \text{ 沉淀}$$

13. 于 100mL 含 0.1000gBa²⁺的溶液中, 加入 50mL0.010mol · L⁻¹H₂SO₄溶液。问溶液中还剩留多少克的 Ba²⁺?如沉淀用 100mL 纯水或 100mL0.010mol · L⁻¹H₂SO₄洗涤, 假设洗涤时达到了沉淀平衡, 问各损失 BaSO₄多少毫克?

$$\text{解: (1) 沉淀前, } n_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0.1000}{137.3} = 7.286 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad n_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.010 \times 0.050 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{沉淀后, 溶液中还剩留的 } m_{\text{Ba}} \text{ 为 } m_{\text{Ba}} = (n_{\text{Ba}^{2+}} - n_{\text{SO}_4^{2-}}) M_{\text{Ba}} = 31.3 (\text{mg})$$

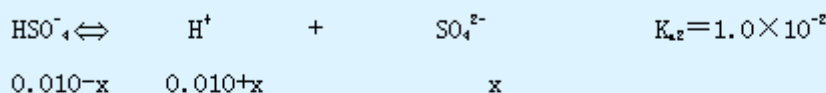
(2) 用 100ml 纯水洗涤沉淀时, 溶解损失为:

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{\text{BaSO}_4} = SVM_{\text{BaSO}_4} = 0.245 \text{ (mg)}$$

(3) 用 100ml 0.010 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 洗涤时

$$S = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \quad 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 中 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 的浓度为 } x$$



$$\frac{(0.010 + x) \cdot x}{0.010 - x} = 1.0 \times 10^{-2} \quad \text{解之 } [\text{SO}_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore S = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{4.1 \times 10^{-3}} = 2.68 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{BaSO}_4 \text{ 溶解损失 } m = 2.68 \times 10^{-8} \times 100 \times 233.4 = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mg}$$

14. 考虑络合效应，计算下列微溶化合物的溶解度。

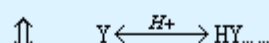
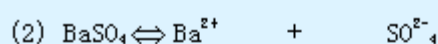
a. AgBr 在 2.0 mol · L⁻¹ NH₃ 溶液中； b. BaSO₄ 在 pH=8.0 的 0.010 mol · L⁻¹ EDTA 溶液中。

解： (1) [NH₃] = 2.0 时

$$\alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 = 1 + 10^{3.24} \times 2 + 10^{7.05} \times 2^2 = 4.5 \times 10^7$$

$$S = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^{++}] = \alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}} \cdot [\text{Ag}^+] \quad K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = \frac{S^2}{\alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}}}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{Ag(NH_3)}} = \sqrt{5.0 \times 10^{-13} \times 4.5 \times 10^{-7}} = 4.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$c_{\text{Ba}^{2+}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaY}] = S \quad [\text{SO}_4^{2-}] = S$$

$$\text{pH}=8.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{Y(H)} = 2.27 \quad \alpha_{Y(H)} = 10^{2.27} \quad [Y'] = 0.010 - [\text{BaY}] \approx 0.010 - S$$

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} \therefore [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.010 - S}{10^{2.27}}$$

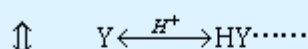
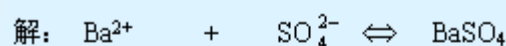
$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{S}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1 + K_{\text{BaY}} [Y] \quad [\text{Ba}^{2+}] = \frac{S}{\alpha_{\text{Ba}^{2+}}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{S \cdot S}{\alpha_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{S^2}{1 + K_{\text{BaY}} \times \frac{0.010 - S}{10^{2.27}}} = \frac{S^2}{1 + 10^{7.86} \times \frac{0.010 - S}{10^{2.27}}} = K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$\text{整理得: } s^2 + 1.1 \times 10^{-4.41} s - 1.1 \times 10^{-6.41} = 0 \quad \text{解此方程得: } s = 6.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. 某溶液含有 Ba^{2+} , EDTA 和 SO_4^{2-} 。已知其分析浓度分别为 $c_{\text{Ba}^{2+}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_Y = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。欲利用 EDTA 的酸效应阻止 BaSO_4 沉淀生成, 则溶液的 pH 至少应大于多少? 已知 BaSO_4 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{\text{BaY}} = 10^{7.8}$, pH 与 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 的有关数据如下:

pH	8.9	9.7	9.3	9.5	9.7	10.0
$\lg \alpha_{Y(H)}$	1.38	1.2	1.0	0.80	0.70	0.45



$$\text{BaY} \quad \alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]}$$

$\because c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4}$, 其值很小, 可忽略 SO_4^{2-} 酸效应, $[\text{SO}_4^{2-}] \approx c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

要阻 BaSO_4 沉淀生成, $[\text{Ba}^{2+}] < K_{\text{sp}} [\text{SO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{BaY}] = c_{\text{Ba}^{2+}} - [\text{Ba}^{2+}] \approx 0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\because K_{\text{BaY}} = \frac{[\text{BaY}]}{[\text{Ba}^{2+}][Y]} \quad \therefore [Y] > \frac{[\text{BaY}]}{[\text{Ba}^{2+}]K_{\text{BaY}}} = \frac{0.10}{1.1 \times 10^{-6} \times 10^{7.8}} = 10^{-2.8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Y'] = c_Y - [\text{BaY}] = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \therefore \alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} < \frac{0.01}{10^{-2.8}} = 10^{0.8} \quad \therefore \text{pH} > 9.5$$

16. 下列情况下有无沉淀生成?

a. $0.001 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液等体积相混合;

b. $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液与 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液等体积相混合;

c. $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液与 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ - $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液等体积相混合。

解: a. $\text{NH}_4\text{HF}_2 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HF} + \text{F}^-$

$$\text{沉淀前: } [\text{F}^-] \approx \frac{0.010}{2} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.001}{2} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1.25 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}, \text{CaF}_2}$ \therefore 有沉淀生成。

b. 沉淀前 $[\text{Cl}^-] = 0.50$, $[\text{NH}_3] = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Ag}'] = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 = 2.8 \times 10^6$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}']}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} = \frac{0.05}{2.8 \times 10^6} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 8.9 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}$ \therefore 有沉淀生成

c. 沉淀前 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{NH}_3] = 0.05$ $[\text{NH}_4^+] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\therefore K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_{\text{b}} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.62 \times 10^{-14} < K_{\text{sp}}$ \therefore 无沉淀生成

17. 计算 AgCl 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中的溶解度 (Ag^+ 消耗 NH_3 的浓度忽略不计)。

$$\text{解: } \alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}} = \frac{[\text{Ag}']}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 = 1 + 10^{3.24} \times 0.2 + 10^{7.05} \times 0.22 = 4.4 \times 10^5$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 + s \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s = [\text{Ag}'] = \alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}} \cdot [\text{Ag}^+] = \alpha_{\text{Ag(NH}_3\text{)}} \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = 7.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

18. 计算 CdS 在 pH=9.0, $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 总浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液中的溶解度(忽略离子强度和 Cd^{2+} 的羟基络合物的影响)。

$$\text{解: } [\text{NH}_3] = \frac{K_a c}{[H^+] + K_a} = \frac{5.6 \times 10^{-10} \times 0.3}{10^{-9} + 5.6 \times 10^{-10}} = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Cd}} = \alpha_{\text{Cd(NH}_3\text{)}} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \cdots + \beta_6 [\text{NH}_3]^6 = 4 \times 10^3$$

$$\delta_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+] + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} = 7 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}']}{\alpha_{\text{Cd(NH}_3\text{)}}} = \frac{s}{\alpha_{\text{Cd(NH}_3\text{)}}} \quad [\text{S}^{2-}] = \delta_{\text{S}^{2-}} \cdot s$$

$$\therefore K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = \frac{s^2 \delta_{\text{S}^{2-}}}{\alpha_{\text{Cd(NH}_3\text{)}}}$$

$$s = \sqrt{\frac{K_{sp} \alpha_{\text{Cd(NH}_3\text{)}}}{\delta_{\text{S}^{2-}}}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-27} \times 4 \times 10^3}{7 \times 10^{-6}}} = 2.14 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19. 考虑生成羟基络合物的影响, 计算 Zn(OH)_2 在 pH=10 的溶液中的溶解度。此时溶液中 Zn^{2+} 的主要存在形式是什么?

$$\text{解: } \text{pH}=10 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(OH)}} &= 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4 \\ &= 1 + 10^{4.4} \cdot 10^{-4} + 10^{10.1} \cdot 10^{-8} + 10^{14.2} \cdot 10^{-12} + 10^{15.5} \cdot 10^{-16} \\ &= 1 + 10^{0.4} + 10^{2.1} + 10^{2.2} + 10^{-0.5} = 2.8 \times 10^2 \end{aligned}$$

$$s = [\text{Zn}'] = \alpha_{\text{Zn(OH)}} [\text{Zn}^{2+}] = \frac{\alpha_{\text{Zn(OH)}} K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2.8 \times 10^2 \times 1.2 \times 10^{-17}}{10^{-8}} = 3.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由 $\alpha_{\text{Zn(OH)}}$ 计算得知溶液中 Zn^{2+} 的主要存在形式是 Zn(OH)_3^- 和 Zn(OH)_2 (水)。

20. Ag^+ 能与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀和 $\text{AgCl} \cdot \text{AgCl}_2^-$ 络合物。

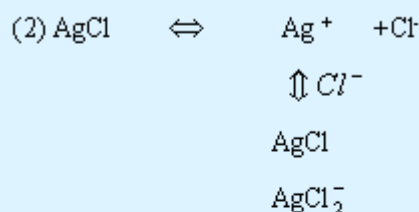
(1) 计算 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 AgCl 沉淀的溶解度。

(2) $[\text{Cl}^-]$ 多大时, AgCl 沉淀的溶解度最小?

解: (1) 当 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

$$\alpha_{\text{Ag(Cl)}} = 1 + 10^{3.04} \cdot 1 + 10^{5.04} \cdot 2 = 1.2 \times 10^3$$

$$s = \frac{K_{spAgCl} \alpha_{AgCl}}{[Cl^-]} = 2.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] = [\text{Ag}^+] (1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2)$$

$$= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2) = K_{sp} \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 + \beta_2 [\text{Cl}^-] \right)$$

$$\frac{ds}{d[\text{Cl}^-]} = K_{sp} \left(-\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = 0 \text{ 时 } s \text{ 最小}$$

$$\text{当 } [\text{Cl}^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} = 10^{-2.52} = 3.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, AgCl 的溶解度最小。}$$

21. 有 0.5000g 的纯 KIO_x ，将它还原为 I⁻后，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定，用去 23.36mL，求该化合物的分子式。

$$\text{解: } M_{\text{KIO}_x} = \frac{0.5000 \times 1000}{0.1000 \times 23.36} = 214.04$$

$$x = \frac{214.04 - 39.1 - 126.9}{16.00} = 3 \quad \therefore \text{分子式是 } \text{KIO}_3$$

22. 计算下列换算因数。

a. 根据 PbCrO_4 测定 Cr_2O_3 ; b. 根据 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

c. 根据 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 测定 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 P_2O_5 ; d. 根据 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 测定 Al_2O_3 。

$$\text{解: a. } F = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{PbCrO}_4}};$$

$$\text{b. } F = \frac{2M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}};$$

$$\text{c. } F = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}}, \quad F = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}};$$

$$\text{d. } F = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}}}.$$

23. 推导一元弱酸盐的微溶化合物 MA_2 在下列溶液中溶解度的计算公式

- a. 在强酸溶液中; b. 在酸性溶液中和过量沉淀剂 A^- 存在下;
c. 在过量 M^{2+} 存在下的酸性溶液中;
d. 在过量络合剂 L 存在下(只形成 ML 络合物)的酸性溶液中。

解: $MA_2 \rightleftharpoons M^{2+} + 2A^-$ 略写离子电荷, $K_{sp} = [M][A^-]^2$

$$a. [M] = s \quad [A^-] = 2s \quad \delta_A = \frac{[A]}{[A^-]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\therefore K_{sp} = [M][A^-]^2 = s \cdot (\delta_A [A^-])^2 = s \cdot (\delta_A \cdot 2s)^2 = s^3 (2\delta_A)^2$$

$$\therefore s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{(2\delta_A)^2}} = \sqrt[3]{K_{sp} \left(\frac{[H^+] + K_a}{2K_a} \right)^2}$$

$$b. MA_2 \rightleftharpoons M^{2+} + 2A^- \quad S = [M] \quad [A^-] = \delta_A c_A$$

$$\delta_A = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad s = [M] = \frac{K_{sp}}{[A^-]^2} = \frac{K_{sp}}{(\delta_A c_A)^2} = K_{sp} \left(\frac{[H^+] + K_a}{K_a c_A} \right)^2$$

$$c. 2s = [A^-] \quad [M] = c_M \quad [A] = \delta_A [A^-] = \delta_A \cdot 2s$$

$$\delta_A = \frac{[A]}{[A^-]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$K_{sp} = [M][A]^2 = c_M (s \cdot 2\delta_A)^2$$

$$s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{c_M (2\delta_A)^2}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{c_M}} \left(\frac{[H^+] + K_a}{2K_a} \right)$$

$$d. \quad s = c_M = \alpha_{M(L)} [M] \quad 2s = [A']$$

$$[A] = \delta_A [A'] = \delta_A \cdot 2s$$

$$\alpha_M = 1 + \beta [L] \approx \beta [L]$$

$$\therefore [M] = \frac{s}{\alpha_{M(L)}} = \frac{s}{\beta [L]} \quad \therefore K_{sp} = [M][A]^2 = s \beta [L] (\delta_A \cdot 2s)^2$$

$$\therefore s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp} \cdot \beta [L]}{(2\delta_A)^2}} = \sqrt[3]{K_{sp} \beta [L] \left(\frac{[H^+] + K_a}{2K_a} \right)^2}$$

24. 称取含砷试样 0.5000g, 溶解后在弱碱性介质中将砷处理为 AsO_4^{3-} 然后沉淀为 Ag_3AsO_4 。将沉淀过滤、洗涤, 最后将沉淀溶于酸中。以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液滴定其中的 Ag^+ 至终点, 消耗 45.45mL。计算试样中砷的质量分数。

解: $1As \sim 1Ag_3AsO_4 \sim 3Ag^+ \sim 3SCN^-$

$$\therefore As\% = \frac{\frac{1}{3} C_{SCN^-} V_{SCN^-} \cdot M_{As}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{3} \times 0.1000 \times 45.45 \times 10^{-3} \times 74.92}{0.5000} \times 100\% = 22.70\%$$

25. 称取 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 纯混合样 0.6240g, 在 500°C 下加热, 定量转化为 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 后为 0.4830g。a. 计算试样中 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 的质量分数; b. 若在 900°C 加热该混合物, 定量转化为 CaO 和 MgO 的质量为多少克?

解: CaC_2O_4 、 $CaCO_3$ 、 CaO 、 MgC_2O_4 、 $MgCO_3$ 、 MgO 的式量分别为 128.1、100.1、56.08、112.3、84.31、40.30。设试样中 $m_{CaC_2O_4} = x$, $m_{MgC_2O_4} = y$

a. 依题意列方程组:

$$\begin{cases} x + y = 0.6240 \\ \frac{100.1}{128.1} x + \frac{84.31}{112.3} y = 0.4830 \end{cases} \text{ 解方程组得 } \begin{cases} x = 0.4749 \\ y = 0.1491 \end{cases}$$

$$\therefore CaC_2O_4\% = \frac{0.4749}{0.6240} \times 100\% = 76.10\% \quad MgC_2O_4\% = 23.90\%$$

$$b. m = \frac{56.08}{128.1} x + \frac{40.30}{112.3} y \text{ 将 } x, y \text{ 值代入得 } m = 0.2614 \text{ g}$$

26. 称取纯 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 混合物 0.5622g, 在加热状态下氢气将 Fe_2O_3 还原为 Fe , 此时 Al_2O_3 不改变。冷却后称量该混合物为 0.4582g。计算试样中 Fe , Al 的质量分数。

解：设样品中 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=x$ ， $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}=y$ ，依题意列方程：

$$\begin{cases} x+y=0.5622 \\ \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} x+y=0.4582 \end{cases} \text{解方程组：} x=0.3467 \quad y=0.2155$$

$$\text{Fe}\% = \frac{0.3467 \times \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}}{0.5622} \times 100\% = 43.10\%$$

$$\text{Al}\% = \frac{0.2155 \times 2M_{\text{Al}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{0.5622} \times 100\% = 20.29\%$$

27. 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.6280g，溶解后用 AgNO_3 溶液处理，得到干燥的 AgCl 和 AgBr 沉淀 0.5064g。另称取相同质量的试样 1 份，用 $0.1050\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液滴定至终点，消耗 28.34mL。计算试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

解：设试样中 $n_{\text{NaCl}}=x$ ， $n_{\text{NaBr}}=y$ 依题意列方程组

$$\begin{cases} x+y=0.1050 \times 28.34 \times 10^{-3} \\ x \cdot M_{\text{AgCl}} + yM_{\text{AgBr}} = 0.5064 \end{cases} \text{解方程得 } x=0.001176 \quad y=0.001800$$

$$\therefore \text{NaCl}\% = \frac{x \cdot M_{\text{NaCl}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = 10.94\%$$

$$\text{NaBr}\% = \frac{y \cdot M_{\text{NaBr}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = 29.49\%$$

28. 称取纯 NaCl 0.5805g, 溶于水后用 AgNO_3 溶液处理, 定量转化后得到 AgCl 沉淀 1.4236g。计算 Na 的相对原子质量。(已知 Cl 和 Ag 的相对原子质量分别为 35.453 和 107.868)

$$\text{解: } n = \frac{1.4236}{35.453 + 107.868} = 9.9329 \times 10^{-3}$$

$$M_{\text{NaCl}} = 0.5805/n = 58.442 \quad M_{\text{Na}} = M_{\text{NaCl}} - M_{\text{Cl}} = 22.990$$

29. 称取含硫的纯有机化合物 1.0000g。首先用 Na_2O_2 熔融, 使其中的硫定量转化为 Na_2SO_4 , 然后溶解于水, 用 BaCl_2 溶液处理, 定量转化为 BaSO_4 1.0890g。计算: a. 有机化合物中硫的质量分数; b. 若有机化合物的摩尔质量为 $214.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该有机化合物中硫原子个数。

$$\text{解: a. } S\% = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{1.0890 \times \frac{32.066}{233.39}}{1.00} \times 100\% = 14.96\%$$

$$\text{b. 硫原子个数} = \frac{214.33 \times 14.96\%}{32.066} = 1$$

30. 称取 AgCl 和 AgBr 纯混合物 0.4273g, 然后用氯气处理, 使其中的 AgBr 定量转化为 AgCl 。若混合物中 AgBr 的质量分数为 0.6000, 用氯气处理后, AgCl 共多少克?

$$\text{解: } M_{\text{AgCl}} = 143.32 \quad M_{\text{AgBr}} = 187.77$$

$$0.4273 \times 40.00\% + 0.4273 \times 60.00\% \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgBr}}} = 0.3666(\text{g})$$

31. 称取某一纯铁的氧化物试样 0.5434g, 然后通入氢气将其中的氧全部还原除去后, 残留物为 0.3801g。计算该铁的氧化物的分子式。

$$\text{解: } \frac{n_{\text{(O)}}}{n_{\text{(Fe)}}} = \frac{(0.5434 - 0.3801)/15.999}{0.3801/55.847} = \frac{3}{2}$$

\therefore 此铁的氧化物的实验式为 Fe_2O_3

32. 为了测定长石中 K, Na 的含理, 称取试样 0.5034g。首先使其中的 K, Na 定量转化为 KCl 和 NaCl 0.1208g, 然后溶解于水, 再用 AgNO_3 溶液处理, 得到 AgCl 沉淀 0.2513g。计算长石中 K_2O 和 Na_2O 的质量分数。

解: 设 $m_{\text{K}_2\text{O}} = x \text{ g}$ $m_{\text{Na}_2\text{O}} = y \text{ g}$ 依题意列方程组得:

$$\begin{cases} \frac{2M_{\text{KCl}}}{M_{\text{K}_2\text{O}}} x + \frac{2M_{\text{NaCl}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} y = 0.1208 \\ \frac{2M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{K}_2\text{O}}} x + \frac{2M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} y = 0.2513 \end{cases}$$

将有关 M 值代入得:

$$\begin{cases} \frac{2 \times 74.55}{94.20} x + \frac{2 \times 58.44}{61.98} y = 0.1218 \\ \frac{2 \times 143.3}{94.20} x + \frac{2 \times 143.3}{61.98} y = 0.2513 \end{cases}$$

解方程得,

$$\begin{cases} x = 0.05353(\text{g}) \\ y = 0.01915(\text{g}) \end{cases}$$

$$\text{K}_2\text{O}\% = \frac{0.05353}{0.5034} \times 100\% = 10.63\%$$

$$\text{Na}_2\text{O}\% = \frac{0.01915}{0.5034} \times 100\% = 3.80\%$$

课后答案网

www.khdaw.com

第六章 吸光光度法

1. 计算并绘制吸光度和透射比的关系标尺。

解：见课本 P231 图 6-10

2. 根据 $A = -\lg T = K' c$ ，设 $K' = 2.5 \times 10^4$ ，今有五个标准溶液，浓度 c 分别为 4.0×10^{-6} ， 8.0×10^{-6} ， 1.2×10^{-5} ， 1.6×10^{-5} ， $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，绘制以 c 为横坐标、 T 为纵坐标的 c - T 关系曲线图。这样的曲线图能否作定量分析标准曲线用，为什么？

解：据 $A = -\lg T = K' c$ 计算后列表如下：

$c(\times 10^{-6})$	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
A	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
T	0.79	0.63	0.50	0.40	0.32

由 c - T 曲线图(略)可知，这样的曲线图不能作定量分析标准曲线用，因为 c - T 不是直线关系，而是一条曲线，这种曲线图要想作定量分析用，必须作无限多点，这在实际工作中是不可能的。

3. 某试液用 2cm 比色皿测量时， $T = 60\%$ ，若改用 1cm 或 3cm 比色皿， T 及 A 等于多少？

解： $b = 2\text{cm}$ 时， $T = 60\%$ ， $A = -\lg T = 0.22$

$b = 1\text{cm}$ 时， $A = 0.11$ ， $T = 78\%$

$b = 3\text{cm}$ 时， $A = 0.33$ ， $T = 47\%$

4. 某钢样含镍约 0.12%，用丁二酮肟光度法($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)进行测定。试样溶解后，转入 100mL 容量瓶中，显色，并加水稀释至刻度。取部分试液于波长 470nm 处用 1cm 比色皿进行测量。

如要求此时的测量误差最小，应称取试样多少克？

$$\text{解： } c = \frac{m_s \times 0.12\%}{M_{\text{Ni}} V} = \frac{A}{\epsilon b}$$

$$\therefore m_s = \frac{A \cdot M_{\text{Ni}} V}{0.12\% \cdot \epsilon b} = \frac{0.434 \times 58.69 \times 0.100}{0.12\% \times 1.3 \times 10^4 \times 1} = 0.16(\text{g})$$

5. 浓度为 $25.5 \mu\text{g}/50\text{mL}$ 的 Cu^{2+} 溶液，用双环己酮草酰二脲光度法进行测定，于波长 600nm 处用 2cm 比色皿进行测量，测得 $T=50.5\%$ ，求摩尔吸收系数 ϵ 、灵敏度指数 S 。

$$\text{解： } \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{-\lg 0.505}{2 \times \frac{25.5 \times 10^{-6} \times 1000}{50 \times 63.55}} = 1.9 \times 10^4 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$s = \frac{M}{\epsilon} = \frac{63.55}{19 \times 10^4} = 3.3 \times 10^{-3} (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$$

6. 用一般吸光光度法测量 $0.00100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌标准溶液和含锌的试液，分别测得 $A=0.700$ 和 $A=1.000$ ，两种溶液的透射比相差多少？如用 $0.00100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液作参比溶液，试液的吸光度是多少？与示差吸光光度法相比较，读数标尺放大了多少倍？

$$\text{解： 一般光度法 } c_s = 0.00100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad A_s = 0.700 \quad T_s = 10^{-A} = 0.20$$

$$A_x = 0.700 \quad T_x = 10^{-A} = 0.10 \quad \Delta T = 0.10$$

$$\text{示差光度法 } A'_s = 0, \quad T'_s = 1.00 \quad A'_x = 0.300 \quad T'_x = 0.50$$

$$\text{读数标尺放大倍数 } n = \frac{0.50}{0.10} = 5.0$$

7. 以示差吸光光度法测定高锰酸钾溶液的浓度，以含锰 $10.0\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液作参比液，其对水的透射比为 $T=20.0\%$ ，并以此调节透射比为 100% ，此时测得未知溶度高锰酸钾溶液的透射比为

$T_x=40.0\%$ ，计算高锰酸钾的质量浓度。

解：以水作参比时， $T_s=20.0\%$ $A_s=0.700$ $c_s=10.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

示差法时 $T'_x=40.0\%$ $A'_x=-\lg T=0.40$ $T'_s=1.00$ $A'_s=0$

若以水作参比时， $A_{\text{总}} = A_s + A'_x = 1.10$

$$\therefore \frac{A_x}{A_s} = \frac{c_x}{c_s} \therefore c_x = c_s \frac{A_x}{A_s} = 10.0 \times \frac{1.10}{0.70} = 15.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

8. Ti和V与 H_2O_2 作用生成有色络合物，今以50mL $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钛溶液发色后定容为100mL，25mL $6.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钒溶液发色后定容为100mL。另取20.0mL含Ti和V的未知混合液经以上相同方法发色。这三份溶液各用厚度为1cm的吸收池在415nm及455nm处测得吸光度值如下：

溶液	$A(415\text{nm})$	$A(455\text{nm})$
Ti	0.435	0.246
V	0.251	0.377
合金	0.645	0.555

求未知液中Ti和V的含量为多少？

解：由题给数据得：定容后 $c_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 5.03 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c_{\text{V}}^{\text{V}} = 1.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\varepsilon_{\text{Ti}}^{415} = \frac{0.435}{1 \times 5.03 \times 10^{-4}} = 8.6 \times 10^2 \quad \varepsilon_{\text{V}}^{415} = \frac{0.251}{1 \times 1.57 \times 10^{-3}} = 1.60 \times 10^2$$

$$\varepsilon_{\text{Ti}}^{455} = \frac{0.246}{1 \times 5.03 \times 10^{-4}} = 4.9 \times 10^2 \quad \varepsilon_{\text{V}}^{455} = \frac{0.377}{1 \times 1.57 \times 10^{-3}} = 2.4 \times 10^2$$

由样品的 A_{415} 及 A_{455} 可列方程组：

$$A_{415} = \epsilon_{\text{Ti}}^{415} b c_{\text{Ti}} + \epsilon_{\text{V}}^{415} b c_{\text{V}} = 0.645 \quad (1)$$

$$A_{455} = \epsilon_{\text{Ti}}^{455} b c_{\text{Ti}} + \epsilon_{\text{V}}^{455} b c_{\text{V}} = 0.555 \quad (2)$$

解此方程组得: $c_{\text{Ti}} = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_{\text{V}} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\therefore 原样品液中 $c_{\text{Ti}}' = 5c_{\text{Ti}} = 2.58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_{\text{V}}' = 5c_{\text{V}} = 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9. 测定纯金属钴中微量锰时, 在酸性溶液中用 KIO_4 将锰氧化为 MnO_4^- 后进行光度测定。若用标准锰溶液配制标准系列, 在绘制标准曲线及测定试样时, 应该用什么参比溶液?

解: 因样品溶液中的 Co^{2+} 与 MnO_4^- 色相近, 为消除 Co^{2+} 的影响, 应该用不加 KIO_4 (其余操作步骤同样品溶液的显色过程) 的样品溶液作参比溶液。

10. NO_2^- 在波长 355nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{355}/\epsilon_{302} = 2.50$; NO_3^- 在波长 355nm 处的吸收可忽略, 在波长 302nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。今有一含 NO_2^- 和 NO_3^- 的试液, 用 1cm 吸收池测

得 $A_{302} = 1.010$, $A_{355} = 0.730$ 。计算试液中 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度。

$$\text{解: } \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} = 23.3 \quad \epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} = \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} / 2.50 = 23.3 / 2.50 = 9.32 \quad \epsilon_{355}^{\text{NO}_3^-} = 0 \quad \epsilon_{355}^{\text{NO}_3^-} = 7.24$$

由样品溶液的吸光度列方程得,

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{355} = \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} \cdot b c_{\text{NO}_2^-} = 0.730 \quad (1) \\ A_{302} = \epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} \cdot b c_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{302}^{\text{NO}_3^-} b c_{\text{NO}_3^-} = 1.010 \quad (2) \end{array} \right.$$

由①得 $c_{\text{NO}_2^-} = 0.730 / 23.3 = 0.0313 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$\text{将 } c_{\text{NO}_2^-} \text{ 代入②, 得 } c_{\text{NO}_3^-} = \frac{1.010 - 9.32 \times 1 \times 0.0313}{1 \times 7.24} = 0.0992 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

11. 某有色络合物的 0.0010% 的水溶液在 510nm 处, 用 2cm 比色皿测得透射比为 42.0%。已知 $\varepsilon = 2.5 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。求此有色络合物的摩尔质量。

$$\text{解: } c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{-\lg 0.42}{2.5 \times 10^3 \times 2} = 7.6 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$M = \frac{0.001\% \times 1000}{c} = \frac{0.001\% \times 1000}{7.6 \times 10^{-5}} = 131.6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

12. 采用双硫腙吸光光度法测定其含铅试液, 于 520nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水作参比, 测得透射比为 8.0%。已知 $\varepsilon = 1.0 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若改用示差法测定上述试液, 问需多大浓度的 Pb^{2+} 标准作参比溶液, 才能使浓度测量的相对标准偏差最小?

$$\text{解: 用水作参比时, } T_x = 8.0\%, \quad A_x = -\lg T = 1.10$$

$$\text{改用示差法, 为使测量相对误差最小, } A_{\text{参}} = A_x - A_s = 0.434$$

$$\therefore \text{用水作参比时 } A_s = 1.10 - 0.434 = 0.666$$

$$c_s = \frac{A_s}{\varepsilon b} = \frac{0.666}{1.0 \times 10^4 \times 1} = 6.7 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

13. 某酸碱指示剂的酸式(HIn)在 610nm 处有最大吸收, 在 450nm 处稍有吸收。其碱式(In)在 450nm 处有最大吸收, 在 610nm 处稍有吸收。今配制该指示剂

$c = 1.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 分别在 pH1.00 和 9.00 的缓冲溶液中, 用 1cm 比色皿测量吸光度如下:

pH	1.00	9.00
A_{610}	1.46	0.051
A_{450}	0.070	0.760

现有该指示剂的稀溶液，将其 pH 调至 5.00，在相同条件下测得 $A_{610}=0.700$ ， $A_{450}=0.311$ 。求指示剂的理论变色点 pH。

$$\text{解: } \varepsilon_{610}^{\text{HIn}} = \frac{1.46}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 1.22 \times 10^3 \quad \varepsilon_{610}^{\text{In}^-} = \frac{0.051}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 42.5$$

$$\varepsilon_{450}^{\text{HIn}} = \frac{0.070}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 58.3 \quad \varepsilon_{450}^{\text{In}^-} = \frac{0.760}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 6.33 \times 10^2$$

$$\text{由 } A_{\lambda} = \varepsilon_{\text{HIn}}^{\lambda} b \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} + \varepsilon_{\text{In}^-}^{\lambda} b \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{列方程得}$$

$$\text{pH}=5 \quad \lambda=610\text{nm 时}$$

$$1.22 \times 10^3 \times \frac{10^{-5} \times 1.2 \times 10^{-3}}{10^{-5} + K_a} + 42.5 \times \frac{K_a \times 10^{-5} \times 1.2 \times 10^{-3}}{10^{-5} + K_a} = 0.700 \quad \text{①}$$

$$\lambda=450\text{nm 时 } 58.3 \times \frac{10^{-5} \times 1.2 \times 10^{-3}}{10^{-5} + K_a} + 6.33 \times 10^2 \times \frac{K_a \times 10^{-5} \times 1.2 \times 10^{-3}}{10^{-5} + K_a} = 0.311 \quad \text{②}$$

$$\text{解方程①得, } K_a = 1.2 \times 10^{-5} \quad \text{p}K_a = 4.92$$

$$\text{解方程②得, } K_a = 5.4 \times 10^{-6} \quad \text{p}K_a = 5.27 \quad \text{取平均值得 } \text{p}K_a = \frac{4.92 + 5.27}{2} = 5.09$$

$$\therefore \text{指示剂理论变色点 } \text{pH} = \text{p}K_a = 5.09$$

14. 为测定有机胺的摩尔质量，常将其转变为 1:1 的苦味酸胺的加合物，现称取 0.0500g 某加合物，溶于乙醇中制成 1L 溶液，以 1cm 的比色皿，在最大吸收波长 380nm 处测得吸光度 0.750，求有机胺的摩尔质量(已知 $M_{\text{苦味酸}}=299$ ， $\varepsilon=1.0 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

$$\text{解: } c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0.750}{1.0 \times 10^4 \times 1} = 7.5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M_{\text{络合物}} = \frac{m}{cV} = \frac{0.0500}{7.5 \times 10^{-5} \times 1} = 667 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{金属}} = M_{\text{络合物}} - M_{\text{非金属}} = 667 - 229 = 438 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

15. 某钢样含锰约 0.15%，溶解后锰全部转化为 MnO_4^- ，于 100mL 容量瓶中定容，用吸光光度法于 525nm 处用 1cm 比色皿进行测定， $\varepsilon = 2.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若希望仪器测量相对误差为最小，应称取试样多少克？

$$\text{解：} A = \varepsilon bc = \varepsilon b \frac{m_s \times 0.15\%}{M_{\text{Mn}} V} = 2.2 \times 10^3 \times 1 \times \frac{m_s \times 0.15\%}{54.94 \times 0.100}$$

当 $A=0.434$ 时，仪器测量相对误差最小，将 $A=0.434$ 代入上式，解得， $m_s=0.72(\text{g})$

16. 已知 ZrO^{2+} 的总浓度为 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，某显色剂的总浓度为 $2.96 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用等摩尔法测得最大吸光度 $A=0.320$ ，外推法得到 $A_{\text{max}}=0.390$ ，络合比为 1: 2，其 $\lg K_{\text{稳}}$ 值为多少？

$$\text{解：设络合物 } \text{ZrOR}_2 \text{ 的离解度为 } \alpha，\text{ 则 } \alpha = \frac{A_{\text{max}} - A}{A_{\text{max}}} = \frac{0.07}{0.39} = 0.18$$

因为是等摩尔法，加入的显色剂与溶液中 ZrO^{2+} 的量符合反应的计量关系，所以，反应平衡时，各物质间的浓度关系如下：



$$\text{总浓度 } c_{\text{ZrO}^{2+}} = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 平衡时：} [\text{ZrO}^{2+}] = \alpha c \quad [\text{R}] = 2\alpha c$$

$$\therefore K = \frac{[\text{ZrOR}_2]}{[\text{ZrO}^{2+}] [\text{R}]^2} = \frac{c(1-\alpha)}{\alpha c (2\alpha c)^2} = \frac{1-\alpha}{4c^2 \alpha^3} = \frac{1-0.18}{4 \times (1.48 \times 10^{-5})^2 \times 0.18^3} = 1.6 \times 10^{11}$$

$$\lg K = 11.2$$

17. 某有色溶液以试剂空白作参比测得 $T=0.08$ ，已知 $\varepsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，若用示差法测定上

述溶液,要使测量的相对误差最小,参比溶液的浓度为多少?

解:试剂空白作参比时(一般光度法): $T_x=0.08$ $A_x=-\lg T=1.10$

示差法时,要使测量的相对误差最小, $A_{参}=A_x-A_s=0.434$

\therefore 用一般光度法时 $A_s=A_x-0.434=0.666$

$$c_s = \frac{A_s}{\epsilon b} = \frac{0.666}{1.1 \times 10^4 \times 1} = 6.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

18. 利用二苯胺基脲比色法测定铬酸钡的溶解度时,加过量的 BaCrO_4 与水在 30°C 的恒温水浴中,让其充分平衡,吸取上层清液 10.00mL 于 25mL 比色管中,在酸性介质中以二苯胺基脲显色并定容,用 1.00cm 比色皿于 540nm 波长下,测得吸光度为 0.200 。已知 $2.00\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬(VI)标准液 10.0mL 同样发色后,

测得 $A=0.440$ 。试计算 30°C 时铬酸钡的溶度积 K_{sp} 。

解:在水溶液中铬酸钡存在如下的溶解平衡



$$\text{饱和溶液中 } c_x = \frac{c_s A_x}{A_s} = \frac{2.00 \times 0.200}{0.440} = 0.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{0.91 \times 10^{-3}}{M_{\text{Cr}}} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.75 \times 10^{-5})^2 = 3.06 \times 10^{-10}$$

19. KMnO_4 的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸收了 545nm 波长下的 25% 的入射光,计算当仪器透射比的读数误差为 ± 0.01 , KMnO_4 的浓度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,测定结果的相对误差。

解: $\therefore T_1 = 1 - 0.25 = 0.75$ $A_1 = 0.125$

$\therefore A_2 = 0.125 \times 4 = 0.50$ $T_2 = 0.32$

$$E_{\gamma} = \pm \frac{dc}{c} = \pm \frac{dT}{T \ln T} = \pm \frac{0.01}{0.32 \times 2.303 \times \lg 0.32} = \pm 2.7\%$$

20. 如图为 X 和 Y 两种吸光物质的吸收曲线，今采用双波长吸光光度法对它们进行分别测定。试用作图法选择参比波长及测量波长，并说明其理由。

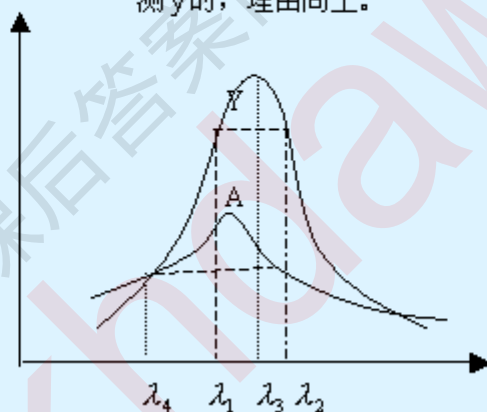
解：(1) 波长选择

	测量波长	参比波长
测 x	λ_1	λ_2
测 y	λ_3	λ_4

(2) 理由，如测 x 时， $A_{\text{相对}} = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = A_{\lambda_1}^x + A_{\lambda_1}^y - A_{\lambda_2}^x - A_{\lambda_2}^y$

$$\because A_{\lambda_1}^y = A_{\lambda_2}^y \quad \therefore A_{\text{相对}} = A_{\lambda_1}^x - A_{\lambda_2}^x = (\epsilon_{\lambda_1}^x - \epsilon_{\lambda_2}^x) \cdot b \cdot c_x$$

测 y 时，理由同上。



<![endif]>

第八章 分析化学中常用的分离和离集方法

1. $0.020\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液, 加 NaOH 进行沉淀时, 要使其沉淀达 99.99% 以上。

试问溶液中的 pH 至少应为多少? 若考虑溶液中除剩余 Fe^{2+} 外, 尚有少量 FeOH^+ ($\beta=1$

$\times 10^4$), 溶液的 pH 又至少应为多少? 已知 $K_{\text{sp}}=8 \times 10^{-16}$

解: (1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow \quad K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

要使 Fe^{2+} 沉淀达 99.99% 以上, 溶液中剩余 8×10^{-6}

$$[\text{Fe}^{2+}] \leq 0.020 \times (1 - 99.99\%) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{2.0 \times 10^{-6}}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pOH}=4.70 \quad \text{pH}=9.30$

(2) $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})}} = \frac{2.0 \times 10^{-6}}{1 + \beta[\text{OH}^-]} = \frac{2.0 \times 10^{-6}}{1 + 10^4[\text{OH}^-]}$$

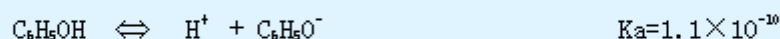
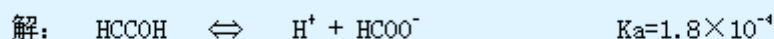
$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{8 \times 10^{-16}(1 + 10^4[\text{OH}^-])}{2.0 \times 10^{-6}}$$

整理得, $[\text{OH}^-]^2 - 4 \times 10^{-6}[\text{OH}^-] - 4 \times 10^{-10} = 0$

解之, $[\text{OH}^-] = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$pOH=4.66 \quad pH=9.34$$

2. 若以分子状态存在在 99% 以上时可通过蒸馏分离完全, 而允许误差以分子状态存在在 1% 以下, 试通过计算说明在什么酸度下可挥发分离甲酸与苯酚?



(1) 甲酸以 1% 的分子状态存在时, 溶液酸度由 $\frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = K_a$, 得

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-4} \times 0.01}{0.99} = 1.8 \times 10^{-6} \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH=5.74$$

(2) 苯酚以 99% 的分子状态存在时, 溶液的酸度由 $\frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} = K_a$, 得

$$[H^+] = \frac{1.1 \times 10^{-10} \times 0.99}{0.1} = 1.1 \times 10^{-9} \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore pH=7.96$$

可见, 分离甲酸和苯酚的酸度: pH 为 5.74~7.96。

3. 某纯的二元有机酸 H_2A , 制备为纯的钡盐, 称取 0.3460 g 盐样, 溶液溶于 100.0 mL 水中, 将溶液通过强酸性阳离子交换树脂, 并水洗, 流出液以 0.09960 mol \cdot L⁻¹ NaOH 溶液 20.20 mL 滴至终点, 求有机酸的摩尔质量。

$$\text{解: } n_{Ba^{2+}} = \frac{1}{2} n_{NaOH}$$

$$\frac{0.3460}{M_{BaA}} = \frac{1}{2} \times 0.09960 \times 20.20 \times 10^{-3}$$

$$\text{解之 } M_{BaA} = 343.96 \quad \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore M_{H_2A} = M_{BaA} - M_{Ba} + 2M_H = 343.96 - 137.33 + 2 \times 1.008 = 208.64 \quad \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 某溶液含 Fe^{3+} 10 mg, 将它萃取入某有机溶剂中时, 分配比=99。问用等体积溶剂萃取 1 次和 2 次, 剩余 Fe^{3+} 量各是多少? 若在萃取 2 次后, 分出有机层, 用等体积水洗一次, 会损失 Fe^{3+} 多少毫克?

解：（1）萃取 1 次，剩余 Fe^{3+} 的量为 m_1

$$m_1 = m_0 \frac{V_w}{DV_0 + V_w} \quad \text{已知 } V_w = V_0$$

$$\therefore m_1 = 10 \times \frac{1}{99 + 1} = 0.1 \text{ mg}$$

（2）萃取 2 次，剩余 Fe^{3+} 的量为 m_2

$$\therefore m_2 = 10 \times \left(\frac{1}{99 + 1} \right)^2 = 0.001 \text{ mg}$$

（3）有机层用水洗后，损失 Fe^{3+} 的量为 m_3

$$\therefore m_3 = (10 - 0.001) \left(\frac{1}{99 + 1} \right) = 0.1 \text{ mg}$$

5. 100 mL 含钒 $40 \mu\text{g}$ 的试液，用 10 mL 钽试剂- CHCl_3 溶液萃取，萃取率为 90%。以 1 cm 比色皿于 530 nm 波长下，测得吸光度为 0.384，求分配比及吸光物质的摩尔吸收系数。

解：（1）分配比 $D = \frac{(m_0 - m_1)/V_0}{m_1/V_w} = \frac{40 \times 90\% / 10}{(40 - 40 \times 0.90) / 100} = 90$

（2）钽在萃取剂中的浓度为 $c = \frac{40 \times 90\% \times 10^{-3}}{M_{\text{Ta}}} = 7.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\therefore A = \varepsilon bc \quad \therefore \varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.384}{1 \times 7.01 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

6. 某一金属螯合物在 $\text{pH}=3$ 时从水相萃入甲基异丁基酮中，其分配比为 5.96，现取 50.0 mL 含该金属离子的试液，每次用 25.0 mL 甲基异丁基酮于 $\text{pH}=3$ 萃取，若萃取率达 99.9%。问一共要萃取多少次？

解：设一共需萃取 n 次，水相中剩余量 $1 - 99.9\% = 0.1\% = (0.25)^n$

$$n \lg 0.25 = \lg 0.001 \quad \therefore n = \lg 0.001 / \lg 0.25 = 5$$

7. 试剂 (HR) 与某金属离子 M 形成 MR_2 后而被有机溶剂萃取，反应的平衡常数即为萃取平衡常数，已知 $K = K_0 = 0.15$ 。若 20.0 mL 金属离子的水溶液被含有 HR 为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 10.0 mL 有机溶剂萃取，计算 $\text{pH}=3.50$ 时，金属离子的萃取率。

解：萃取反应为： $m^{2+}_{\text{水}} + 2\text{HR}_{\text{有}} = \text{MR}_2_{\text{有}} + 2\text{H}^+_{\text{水}}$

$$\text{萃取平衡常数 } K = \frac{[\text{MR}_2]_{\text{有}} [\text{H}^+]_{\text{水}}^2}{[\text{HR}]_{\text{有}}^2 [\text{M}^{2+}]_{\text{水}}} = 0.15; \quad \text{分配比 } D = \frac{[\text{MR}_2]_{\text{有}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{水}}} = K \frac{[\text{HR}]_{\text{有}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{水}}^2}$$

$$\text{当 } \text{pH}=3.50, [\text{HR}]_{\text{有}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, } D = 0.15 \frac{(2.0 \times 10^{-2})^2}{(10^{-3.5})^2} = 600$$

$$\text{当 } V_w = 20.0\text{mL} \quad V_o = 10.0\text{mL} \text{ 时, } E = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_o}} \times 100\% = 99.7\%$$

8. 现有 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某有机一元弱酸(HA)10mL, 用 25.00mL 苯萃取后, 取水相 25.00mL, 用 $0.0200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 消耗 20.00mL, 计算一元弱酸在两相中的分配系数 K_D 。

$$\text{解: 萃取分离后, 水相中 } [\text{HA}]_{\text{水}} = \frac{0.02000 \times 20.00}{25.00} = 0.0160\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{有机相中 } [\text{HA}]_{\text{有}} = \frac{(0.1000 - 0.0160) \times 100}{25.00} = 0.3360\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{分配系数 } K_D = \frac{[\text{HA}]_{\text{有}}}{[\text{HA}]_{\text{水}}} = \frac{0.336}{0.0160} = 21.00$$

9. 含有纯 NaCl 和 KBr 混合物 0.2567g, 溶解后使之通过 H-型离子交换树脂, 流出液需要用 $0.1023\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点, 需用 34.56mL, 问混合物中各种盐的质分数是多少?

$$\text{解: 设混合物中含 NaCl } x \text{ g, KBr } (0.2567 - x) \text{ g} \quad n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KBr}} = n_{\text{H}^+} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\text{即: } \frac{x}{58.44} + \frac{0.2567 - x}{119.0} = 0.1023 \times 34.56 \times 10^{-3}$$

$$\text{解之, } x = 0.1582\text{g}$$

$$\therefore \text{NaCl}\% = \frac{0.1582}{0.2567} \times 100\% = 61.63\%$$

$$\text{KBr}\% = \frac{0.2567 - 0.1582}{0.2567} \times 100\% = 38.37\%$$

10. 用有机溶剂从 100mL 某溶质的水溶液中萃取两次, 每次用 20mL, 萃取率达 89%, 计算萃取体系的分配系数。假定这种溶质在两相中均只有一种存在形式, 且无其他副反应。

解: 100mL 水溶液, 每次用 20mL 有机溶剂萃取 2 次后, 水相中剩余量 $m_2 = (1 - 0.89)m_0 = 0.11$

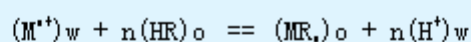
m_0

$$\therefore m_2 = m_0 \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)^2 = \frac{100}{20D + 100} = \sqrt{0.11}$$

$$\therefore D = 10.1$$

11. 螯合物萃取体系的萃取常数, 与螯合物的分配系数 $K_D(\text{MR}_n)$, 螯合剂的分配系数 $K_D(\text{HR})$, 螯合剂的解离常数 $K_a(\text{HR})$ 和螯合物稳定常数 β 有密切关系。试根据下列反应, 推

导出 K_{Φ} 与这几个常数的关系式。



$$\beta = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n}$$

$$K_a(HR) = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]}$$

$$K_b(MR_n) = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_w}$$

$$K_b(HR) = \frac{[HR]_o}{[HR]_w}$$

解: $(M^{n+})_w + n(HR)_o \rightleftharpoons (MR_n)_o + n(H^*)_w$

$$K_{\Phi} = \frac{[MR_n]_o [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HR]_o^n}$$

由 $K_b(MR_n) = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_w}$

得 $[MR_n]_o = K_b(MR_n) \cdot [MR_n]_w$

由 $\beta = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n}$

得 $\frac{[MR_n]_w}{[M^{n+}]_w} = \beta [R^-]_w^n$

将(2)代入(1), 得
$$K_{\#}=K_0(MR_n) \frac{[MR_n]_0 [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HR]_0^n}$$

将(3)代入(4), 得
$$K_{\#}=K_0(MR_n) \cdot \beta \frac{[R^-]_w [H^+]_w^n}{[HR]_0^n}$$

再由 $K_a(HR) = \frac{[H^+]_w [R^-]_w}{[HR]_w}$ 得 $[R^-]_w = K_a(HR) \frac{[HR]_w}{[H^+]_w}$

将(6)代入(5), 得
$$K_{\#}=K_0(MR_n) \cdot \beta \cdot K_a(HR) \left(\frac{[HR]_w}{[HR]_0} \right)^n$$

又 $\because K_0(HR) = \frac{[HR]_0}{[HR]_w}$

$$\therefore K_{\#}=K_0(MR_n) \cdot \beta \cdot \left(\frac{K_a(HR)}{K_0(HR)} \right)^n$$

12. 某含铜试样用二苯硫脲-CHCl₃光度法测定铜, 称取试样 0.2000 g, 溶解后定容为 100mL, 取出 10 mL 显色并定容 25mL, 用等体积的 CHCl₃萃取一次, 有机相在最大吸收波长处以 1cm 比色皿测得吸光度为 0.380, 在该波长下 $\epsilon = 3.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 若分配比 D=10, 试计算: a. 萃取百分率 E; b. 试样中铜的质量分数。(已知 $M_r(\text{Cu}) = 63.55$)

解: a. 萃取百分率
$$E = \frac{D}{D + V_w/V_0} \times 100\% = 90.9\%$$

b. 由式 $A = \epsilon bc$ 则 $c_{c_s} = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.380}{3.8 \times 10^4 \times 1} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$m_{c_s} = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{25}{10} \times \frac{100}{1000} \times 63.55 \times \frac{100}{90.9} = 1.75 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\therefore \text{Cu}\% = \frac{1.75 \times 10^{-4}}{0.2000} \times 100\% = 0.087\%$$

13. 称取 1.5 g H-型阳离子交换树脂作成交换柱, 净化后用氯化钠溶液冲洗, 至甲基橙呈橙色为止。收集流出液, 用甲基橙为指示剂, 以 0.1000 0mol · L⁻¹ NaOH 标准溶液滴定,

用去 24.51mL, 计算该树脂的交换容量 (mmol · g⁻¹)

解: 交换容量 =
$$\frac{0.1000 \times 24.51}{1.5} = 1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

14. 将 100mL 水样通过强酸性阳离子交换树脂, 流出液用 0.1042mol · L⁻¹ 的 NaOH 滴定, 用去 41.25mL, 若水样中总金属离子含量以钙离子含量表示, 求水样中含钙的质量浓度

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)?

$$\text{解: } n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}^{+}} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}}$$

$$\therefore c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0.1042 \times 41.25 \times \frac{1}{2} \times 40.08}{100} = 0.86 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 8.6 \times 10^2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. 设一含有 A、B 两组分的混合溶液, 已知 $R_{\text{f(A)}} = 0.40$, $R_{\text{f(B)}} = 0.60$, 如果色层用的滤纸条长度为 20 cm, 则 A、B 组分色层分离后的斑点中心相距最大距离为多少?

$$\text{解: 根据公式 } R_{\text{f}} = \frac{\text{斑点中心到原点的距离}}{\text{溶剂前沿到原点的距离}}$$

故 $R_{\text{f(A)}} = 0.4$, 则 A 组分到原点的距离 = $20 \times 0.40 = 8.0 \text{ cm}$

$R_{\text{f(B)}} = 0.6$, 则 B 组分到原点的距离 = $20 \times 0.60 = 12.0 \text{ cm}$

\therefore 两斑点中心相距最大距离 = $12.0 - 8.0 = 4.0 \text{ cm}$