

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.aimixiaoyuan.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 $m_Q \geq k d^2$, 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:

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

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

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

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

d. 中位数 60.06

$$e. \text{平均偏差} \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{5} = 0.21\%$$

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

4. 按照有效数字运算规则, 计算下列算式:

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

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

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

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

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

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

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%

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

解之, $x\% \leqslant 3\%$

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：

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

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

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:

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

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

8. 用标记为 $0.100\ 0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液标定 NaOH 溶液, 求得其浓度为 $0.101\ 8\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 500 mL 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： $3\text{Zn}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

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

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

$$\therefore T_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{Zn}} = \frac{c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \times 1.00 \times M_{\text{Zn}} \times 3}{2 \times 1000} = \frac{0.05 \times 65.39 \times 3}{2 \times 1000} = 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

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 100 mL 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： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

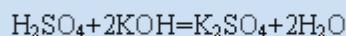
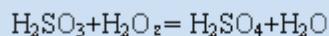
$$\text{则：} C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} C_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-}, \text{ 要使 } V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = V_{\text{MnO}_4^-}$$

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

(2) 配制 100 mL 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 28.2 mL 。求试样中S的质量分数。

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



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

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。



$$\therefore \text{NaF}\% = \frac{(0.1000 \times 50.00 - 0.500 \times 24.20) \times 2 \times M_{\text{NaF}}}{1.000 \times 1000} \times 100\% = 31.84\%$$

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。

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

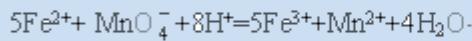
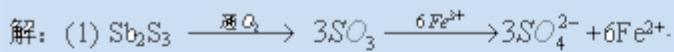
17. 今有 MgSO₄ · 7H₂O 纯试剂一瓶，设不含其它杂质，但有部分失水变为 MgSO₄ · 6H₂O，测定其中 Mg 含量后，全部按 MgSO₄ · 7H₂O 计算，得质量分数为 100.96%。试计算试剂中 MgSO₄ · 6H₂O 的质量分数。

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？



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⁻¹ NaOH 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 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{OH}^- = \text{K}^+ + 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应可知： $n_{\text{NaOH}} = 3n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

∴ 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 36.42mL KMnO_4 反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

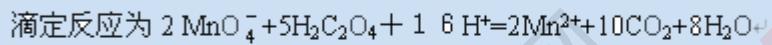
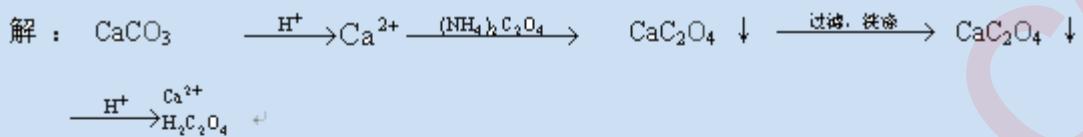
解：标定反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{AsO}_3^{3-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$

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， $n_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} n_{\text{As}_2\text{O}_3}$

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

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

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。



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

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

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. $5\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$

解: a. H_3PO_4 为三元酸,

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

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

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

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

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

c. H_2SO_4 第一级全部离解, 第二级离解其 $K_{a2}=1.0\times 10^{-2}$, 其 PBE 为

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

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

$$[\text{H}^+] = \frac{(c - K_{\text{a}_2}) + \sqrt{(c - K_{\text{a}_2})^2 + 4 \times 2K_{\text{a}_2}c}}{2} = 0.1084 \quad \text{pH}=0.96$$

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

$$\because cK_b=5.8 \times 10^{-7} > 20K_w, \quad \frac{c}{K_b} > 500 \quad \therefore \text{可用最简式:}$$

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

e. $\because c_a < 20 [\text{OH}]$

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

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

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

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($\text{pK}_{\text{HA}}=5.0, \text{pK}_{\text{HB}}=9.0$)

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

$\because cK_b > 20K_w$, $c / K_a > 500$

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

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

NH_4^+ 的 $K_a = 5.5 \times 10^{-10}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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, $K_a=1.8 \times 10^{-12}$, $\because cK_a < 20K_w$, $c / K_a >> 500$

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

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。

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

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

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

又 $(K_{HA}c_{HA}+K_{HB}c_{HB}) > 20K_w$ K_w 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, \because 两种酸都比较弱 $\therefore [HA] \approx c_{HA}, [HB] \approx c_{HB}$

又 $c_{HA}K_{HA} \gg c_{HB}K_{HB}$ \therefore 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 mol · 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 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，计算溶液的 pH。

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

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

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

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

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

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

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

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

$\therefore \text{pH}=4.00$

5. 将 $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯乙酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$)溶液等体积混合, 计算 pH。

解: 混合时发生如下化学反应 $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaCl}$

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

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

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

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

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

$$\text{pH}=1.83$$

6. 欲使 $100\text{mL} 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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: $\text{HCl} + \text{NaAc} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{NaCl}$

pH=4.44 时, 为 HAc-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 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$)

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

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 $200 \text{ mL} 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中加入多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 mol·L⁻¹ NaOH 溶液，加入 NaOH 后，

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

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

解此方程得 x=6.1mL

(2) pH=4.0 时 同(1)可列方程

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

解此方程得 x=25.7mL

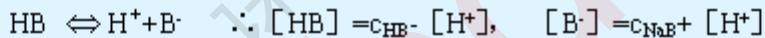
9. 某人称取 CCl₃COOH 16.34g 和 NaOH 2.0g, 溶解于 1L 水中, 欲以此液配 pH=0.64 的缓冲溶液。问: a. 实际所配制缓冲溶液的 pH 为多少? b. 要配制 pH=0.64 的缓冲溶液, 需加入多少摩强酸?

解: (1) 以 HB 表示三氯乙酸 CCl₃COOH, M_{HB}=163.4, 其 K_a=0.23

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

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

∴ HB 的 K_a 较大, 即 HB 的酸性较强, 其离解程度较大



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

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

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

(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)

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

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

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

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

∴ 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_{HCl}=cV=0.18mol。 (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 $K_{\text{a}_1}=4.5\times 10^{-3}$, $K_{\text{a}_2}=2.5\times 10^{-10}$

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

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

$$(2) \because \text{pH}=2.00 < \text{pK}_{\text{a}_1}=2.35$$

\therefore 要配 $\text{pH}=2.00$ 的缓冲溶液需向 HB 中加酸以构成 H_2B^+ - HB 缓冲体系:

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

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

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

$\therefore \text{H}_2\text{B}^+$ 的 K_{a_1} 较大, 其离解不可忽略, $\therefore [\text{H}_2\text{B}^+] = c_{\text{H}_2\text{B}^+} - [\text{H}^+] = 0.01x - 10^{-2}$

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

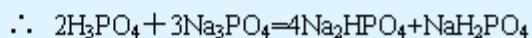
$$\frac{[\text{H}_2\text{B}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{0.01x - 10^{-2}}{0.10 - 0.10x + 10^{-2}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_1}} = \frac{10^{-2}}{4.5 \times 10^{-3}}$$

解此方程得 $x=7.9 \text{ mL}$

11. 25.0mL $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 与 30.0mL $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_3PO_4 溶液相混合, 然后稀释至 100.0mL, 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 25.0mL, 需加入多少毫升 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液后, 才能使混合溶液的 pH 等于 9.00。

解: (1) 溶液形成 H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} 体系:

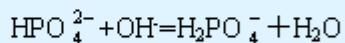
$$\therefore \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}} = \frac{0.400 \times 25.00}{0.500 \times 30.00} = \frac{2}{3}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \lg \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) = 7.20 + \lg 4 = 7.80$$

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

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



$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{0.2 \times 0.25 \times 25.0 - x}{0.8 \times 0.25 \times 25.0 + x} = \frac{1.25 - x}{5.0 + x} = \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a_2}} = \frac{10^{-9.00}}{10^{-7.20}} = 0.016$$

解得 $x=1.15 \text{ mL}$

12. 20g 六亚甲基四胺, 加浓 HCl (按 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)4.0mL, 稀释至 100mL, 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 $\text{K}_a=7.1 \times 10^{-6}$, 加入 HCl 后, $\text{B}+\text{HCl}=\text{HB}^++\text{Cl}^-$

$$\because n_{\text{HCl}}=12 \times 4.0=48 \text{ mmol}, \quad \text{而 } n_B = m_B/M_B = \frac{20 \times 1000}{140} = 143 \text{ mmol}$$

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

$\text{pH}=5.45$, 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 $\text{pK}_{a_1}^0=3.04$, $\text{pK}_{a_2}^0=4.37$, 对于 KHB 溶液

$$\therefore \text{K}_{a_2} \cdot c > 20\text{K}_w \text{ 且 } c > 20\text{K}_{a_2}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{\frac{K_{a_1}^0 \cdot K_{a_2}^0}{\gamma_{H^+}^2 \cdot \gamma_{B^{2-}}}} = \frac{1}{\gamma_{H^+}} \sqrt{\frac{K_{a_1}^0 \cdot K_{a_2}^0}{\gamma_{B^{2-}}}}$$

$$\therefore \alpha_{H^+} = [H^+] / \gamma_{H^+} = \sqrt{\frac{K_{a_1}^0 \cdot K_{a_2}^0}{\gamma_{B^{2-}}}}$$

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

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

$$\therefore pH = \lg \alpha_{H^+} = \frac{1}{2} (pK_{a_1}^0 + pK_{a_2}^0 + \lg \gamma_{B^{2-}}) = \frac{1}{2} (3.04 + 4.37 - 0.304) = 3.55$$

计算结果与标准值一致。

b. KHP 是两性物质，其 $pK_{a_1}=2.95, pK_{a_2}=5.41$ ，两者比较接近，有一定缓冲能力。

因 $cK_{a_2} > 20K_w$, $c > 20K_{a_1}$, 所以可用最简式计算：

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2} (2.95 + 5.41) = 4.18$$

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 $pH = -\lg \alpha_{H^+}$ ，而计算的 $pH = -\lg [H^+]$ ；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：

$$[H^+] = (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{1/2} = \left(\frac{K_{a_1}^0}{\gamma_{H^+} \gamma_{HB^-}} \cdot \frac{K_{a_2}^0 \gamma_{HP^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{P^{2-}}} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{K_{a_1}^0 \cdot K_{a_2}^0}{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{P^{2-}}}}$$

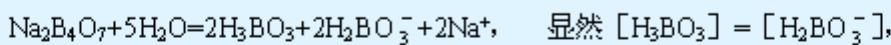
$$\alpha_{H^+} = [H^+] / \gamma_{H^+} = \sqrt{\frac{K_{a_1}^0 \cdot K_{a_2}^0}{\gamma_{P^{2-}}}}$$

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

$$pH = -\lg \alpha_{H^+} = \frac{1}{2} (pK_a^0 + pK_{a_2}^0 + \lg \gamma_{H^2O}) = \frac{1}{2} (2.95 + 5.41 + \lg 0.45) = 4.01$$

计算结果与标准值一致。

c. 硼砂在水中离解构成 H_3BO_3 - $H_2BO_3^-$ 缓冲溶液



$$K_a^0 = \frac{\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{H_2BO_3^-}}{\alpha_{H_3BO_3}}, \quad \alpha_{H^+} = \frac{K_a^0 [H_3BO_3]}{[H_2BO_3^-] \gamma_{H_2BO_3^-}} = \frac{K_a^0}{\gamma_{H_2BO_3^-}}$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} \cdot 1^2 + c_{H_2BO_3^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0.0200 + 0.0200) = 0.0200$$

$$\lg \gamma_{H_2BO_3^-} = 0.512 \times 1^2 \times \frac{\sqrt{0.0200}}{1 + 0.00328 \times 400 \times \sqrt{0.0200}} = 0.061$$

$$pH = -\lg \alpha_{H^+} = pK_a^0 + \lg \gamma_{H_2BO_3^-} = 9.24 - 0.061 = 9.18 \quad \text{与标准值一致。}$$

14. 用 $0.200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Ba(OH)_2$ 滴定 $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 至化学计量点时, 溶液的 pH 等于多少?

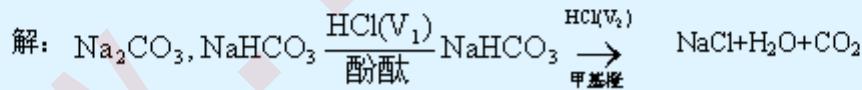
解: $Ba(OH)_2 + 2HAc \rightleftharpoons Ba(Ac)_2 + 2H_2O$ SP 时, 为 $Ba(Ac)_2$ 溶液

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

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

$$pOH = 5.18 \quad pH = 8.82$$

15. 某试样含有 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$, 称取 0.301 g , 用酚酞作指示剂, 滴定时用去 $0.106\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 20.10mL , 继用甲基橙作指示剂, 共用去 HCl 47.70mL 。计算试样中 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的质量分数。



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

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

$$w_{\text{NaHCO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} (V_A - 2V_1) M_{\text{NaHCO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

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

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

当 $\delta_{\text{HB}^-}=\delta_{\text{B}_2^-}$ 时, $[\text{HB}^-] = [\text{B}_2^-]$ 时 $K_{a2} = [\text{H}^+] = 10^{-6.22} = 6.02 \times 10^{-7}$

b. 以 HB^- 形式存在时,

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

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(1.92 + 6.22) = 4.07$$

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

$\because cK_{a2} > 20K_w$. \therefore 水的离解可忽略, 又 $\because c=0.0500 < 20K_{a1}=0.24$

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

$$pH=4.12$$

sp_2 时, 组成为 B^{2-} , $c_{B2} = \frac{0.1000}{3}$, 此为二元弱碱, 其 $pK_{b_1} = 14.0 - 6.22 = 7.78$

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

\therefore 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 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $\frac{c}{K_{a_1}} > 500$)。

解: ∵ 已知 $K_a c > 20K_w$, 且 $\frac{c}{K_{a_1}} > 500$

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

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

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

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

18. 将 $H_2C_2O_4$ 加入到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2CO_3$ 溶液中, 使其总浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该溶液的 pH? ($H_2C_2O_4$: $pK_{a1}=1.20, pK_{a2}=4.20$; H_2CO_3 : $pK_{a1}=6.40, pK_{a2}=10.20$)

解: 因为相对于 H_2CO_3 而言, $H_2C_2O_4$ 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: $2CO_3^{2-} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2HCO_3^- + C_2O_4^{2-}$

$$\therefore [HCO_3^-] = 2[C_2O_4^{2-}] = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [CO_3^{2-}] = 0.10 - 0.040 = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时构成了 $HCO_3^- - CO_3^{2-}$ 缓冲体系

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 10^{-10.20} \times \frac{0.040}{0.060} = 10^{-10.38} \quad pH = 10.38$$

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 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HCl$ 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 Na_2CO_3 $x \text{ g}$, 则依题意列方程得:

$$\frac{2x}{M_{Na_2CO_3}} + \frac{0.6850 - x}{M_{NaHCO_3}} = c_{HCl} V_{HCl}, \quad \frac{2x}{106.0} + \frac{0.6850 - x}{84.01} = 0.200 \times 50.00$$

解方程得 $x = 0.265 \text{ g}$

当用酚酞作指示剂时, $n_{Na_2CO_3} = n_{HCl}$,

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

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 $0.1100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 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 $pH=4.80$ 。计算该弱酸 HB 的 pK_a 值。

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

∴ 当 $V_{NaOH}=11.00$ mL 时, 溶液组成为 $HB \rightleftharpoons NaB$, 且 $\frac{[HB]}{[B^-]} \approx \frac{C_{HB}}{C_{NaB}} = \frac{24.60 - 10.00}{11.00}$

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

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。

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

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

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。

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

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

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

$$E_t = \frac{10^{-\Phi_H} - 10^{-\Phi_H}}{\left(\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{10^{0.5} - 10^{-0.5}}{\left(\frac{7.6 \times 10^{-3}}{6.3 \times 10^{-9}}\right)^{\frac{1}{2}}} = 0.0082 = 0.82\%$$

24. 用 $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH₄Cl 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 NH₄Cl 参加了反应?

解: a. 当滴定到化学计量点时, 溶液为一元弱酸 NH₄Cl 和一元弱碱 NH₂OH 的混合溶液, 其 $[\text{H}^+]$ 计算可按弱酸、弱碱混合液 $\text{NH}_3^+ \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ 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 NH₄Cl 参加反应转变为 NH₃。

25. 称取一元弱酸 HA 试样 1.000 g, 溶于 60.0mL 水中, 用 $0.250\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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)

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

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

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

代入上式, 解得 V=40.00ml

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

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⁻¹NaOH 20.00mL 溶解沉淀, 过量的 NaOH 用 0.200mol · L⁻¹HNO₃ 7.50mL 滴定至酚酞刚好褪色。计算钢中 P 和 P₂O₅ 的质量分数。

解: 因为 1P~1(NH₄)₂HPO₄ · 12MoO₃~24NaOH

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

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

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, HIn ⇌ H⁺+In⁻

$$K^0 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} [\text{In}^-] \gamma_{\text{H}}}{[\text{HIn}]}$$

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

变色点时 [HIn] = [In]⁻,

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

28. 标定甲醇钠溶液时, 称取苯甲酸 0.4680 g, 消耗甲醇钠溶液 25.50mL, 求甲醇钠的浓度。

解: CH₃ONa + C₆H₅COOH → CH₃OH + C₆H₅COONa

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

(根据武汉大学第四版教材各章习题内容撰写,仅供参考)

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 $K_{\text{f}} = 6.3 \times 10^{-15}$

Cu—乙酰丙酮 $\beta_1 = 1.86 \times 10^2$ $\beta_2 = 2.19 \times 10^{16}$

Cu—乙二胺 逐级稳定常数为: $K_1 = 4.7 \times 10^{-6}$, $K_2 = 2.1 \times 10^9$

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 $\lg K_{\text{f}} = 18.80$

Cu—EDTP $\text{p}K_{\text{f}} = 15.4$

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

解: Cu—柠檬酸 $\lg K_{\text{f}} = \text{p}K_{\text{f}} = 14.2$

Cu—乙酰丙酮 $\lg K_{\text{f}} = \lg \beta_2 = 16.34$

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

Cu—磺基水杨酸 $\lg K_{\text{f}} = \lg \beta_2 = 16.45$

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

Cu—EDTA $\lg K_{\text{f}} = 18.80$

Cu—EDTP $\lg K_{\text{f}} = \text{p}K_{\text{f}} = 15.4$

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

乙二胺>EDTA>碘基水杨酸>乙酰丙酮>EDTP>柠檬酸>酒石酸

2. 在 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 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。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^-

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

$$\text{pH}=9.26=\text{pK}_{\text{NH}_4^+} \quad [\text{NH}_3] = 10^{-\text{pK}_{\text{NH}_4^+}} \cdot c = 0.5 \times 0.20 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

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

$$\alpha_{\text{Cu}} = 10^{9.36} + 10^{8.9} + 10^{1.26} - 2 = 10^{9.36}$$

3. 铬黑 T(EBT) 是一种有机弱酸, 它的 $\lg K_1^H = 11.6$, $\lg K_2^H = 6.3$, $\text{Mg}-\text{EBT}$ 的 $\lg K_{\text{Mg},1} = 7.0$, 计算在 pH=10 的 $\lg K_{\text{Mg},2}^+$ 值。

$$\text{解: } \lg K_1^H = \text{pK}_{\text{H}_1} = 11.6 \quad K_1^H = 10^{11.6} \quad \lg K_2^H = \text{pK}_{\text{H}_2} = 6.3 \quad K_2^H = 10^{6.3}$$

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

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

$$\lg K_{\text{Mg},2}^+ = \lg K_{\text{Mg}-\text{EBT}} - \lg \alpha_{\text{EBT}(1)} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

$$\delta_{\text{Ag}(\text{L})_2^+} = \frac{\beta_2[\text{L}]^2}{1+\beta_1[\text{L}]+\beta_2[\text{L}]^2} = 0.909$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{AgL}^+] + 2[\text{Ag}(\text{L})_2^+]$$

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

7. 在 pH=6.0 的溶液中, 含有 0.020mol · L⁻¹Zn²⁺ 和 0.020mol · L⁻¹Cd²⁺, 游离酒石酸根(Tart)浓度为 0.20mol · L⁻¹, 加入等体积的 0.020mol · L⁻¹EDTA, 计算 lgK' _{α, Y} 和 lgK' _{z, Y} 值。已知 Cd²⁺-Tart 的 lg β₁=2.8, Zn²⁺ 的 lg β₁=2.4, lg β₂=8.32, 酒石酸在 pH=6.0 时的酸效应可忽略不计。

解: 查表 pH=6.0 时, lg α_{Y(0)}=4.65, Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 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 lgK' _{CdY} 此时是把 Cd²⁺ 与 Y 的反应作主反应, Cd²⁺ 有酒石酸的络合效应, Y 有酸效应和 Zn²⁺ 产生存离子效应。而 Zn²⁺ 也有与酒石酸的络合效应。

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

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

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

$$\alpha = \alpha_{Y(0)} + \alpha_{\alpha(\text{Zn})} - 1 = 10^{4.65} + 10^{8.18} - 1 = 10^{12.83}$$

$$\lg K'_{\alpha, Y} = \lg K_{\alpha, Y} - \lg \alpha = 16.46 - 1.81 - 8.18 = 6.47$$

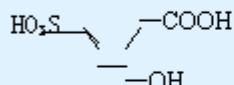
(2) 求 lgK' _{z, Y} 同样道理求得:

$$\alpha_{\text{tot}} = 1 + K_{\text{tot}} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{\alpha_{\text{Cd}(\text{Tot})}} = 1 + 10^{15.46} \times \frac{0.010}{10^{181}} = 10^{12.65}$$

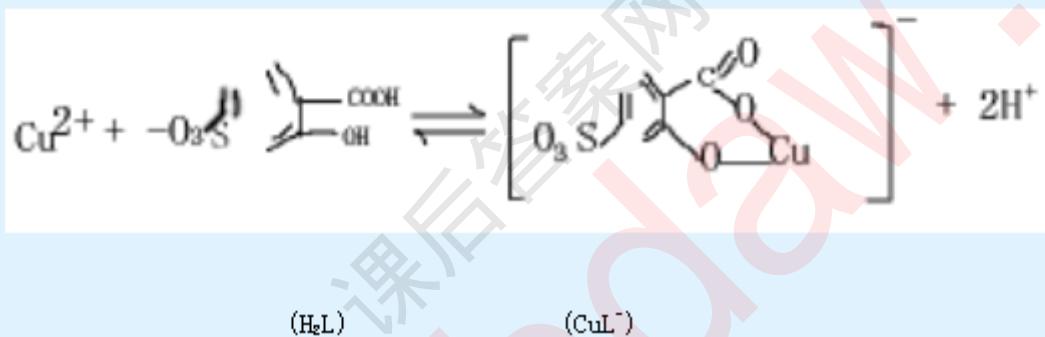
$$\alpha_{\text{f}} = \alpha_{\text{tot}} + \alpha_{\text{tot}} - 1 = 10^{12.65} + 10^{12.65} - 1 = 10^{12.65}$$

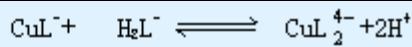
$$\lg K'_{\text{tot}} = \lg K_{\text{tot}} - \lg \alpha_{\text{tot}} = 16.50 - 6.32 - 12.65 = -2.47$$

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



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 滴定精确滴定碘酸基和羧酸基, 且只有一个 pH 突跃。当在 5-碘基水杨酸溶中加入适量的 Cu^{2+} , 随着 NaOH 浓度增大, 溶液 pH 的增大, 发生





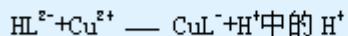
当 $K_{\text{c},1}$ 和 $K_{\text{c},2}$ 都较大，且 $K_{\text{c},1}/K_{\text{c},2} \geq 10^{2.8}$ (若比 $10^{2.8}$ 小一些时也可测定，但误差稍大) 时，可认为平均配位体数 $n=0.50$ 时， $\lg K_{\text{c},1}=p[\text{L}]$ ； $\bar{n}=1.50$ 时， $\lg K_{\text{c},2}=p[\text{L}]$ 。

现有甲、乙两溶液各 50.00mL。甲溶液中含有 5.00mL 0.1000mol·L⁻¹ 5-碘基水杨酸，20.00mL 0.200mol·L⁻¹ NaClO₄ 及水；乙溶液中含有 5.00mL 0.1000mol·L⁻¹ 5-碘基水杨酸、20.00mL 0.200mol·L⁻¹ NaCl 及 10.00mL 0.01000mol·L⁻¹ CuSO₄ 及水。

当用 0.1000mol·L⁻¹ NaOH 溶液分别滴定甲、乙溶液至 pH=4.30 时，甲溶液消耗 NaOH 溶液 9.77mL，乙溶液消耗 10.27mL。当滴到 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 pH=4.30 和 6.60 时，所形成的 Cu²⁺-5-碘基水杨酸络合物的平均配位体数各为多少？
- 乙溶液在 pH=4.30 时，Cu²⁺-5-碘基水杨酸络合物的 K'_{α_1} 为多大？
- 计算 Cu²⁺-5-碘基水杨酸的 $K_{\text{c},1}$ 和 $K_{\text{c},2}$ 值。

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



$$\therefore \text{多消耗 } n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}^+} = n_{\text{c},1}$$

$$\text{此时 } \bar{n} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{c},1(\text{乙})}} = \frac{0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{0.01000 \times 10.00} = 0.50$$

当 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, $[Cu^{2+}] = [CuL^-]$

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

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

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

$$[L'] = \frac{0.1000 \times 5.00 - 0.10000 \times (10.27 - 9.77)}{50.00 + 10.27} = 10 \times 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

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。

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

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

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

$$\alpha_{\tau(\alpha)} = 1 + K_{d,\tau} [Cd^{2+}] = 1 + 10^{16.46} \times 10^{-7.76} = 10^{8.70}$$

pH=5.0 时, $\lg \alpha_{\tau(\alpha)} = 6.45$

$$\alpha_{\tau} = \alpha_{\tau(\alpha)} + \alpha_{\tau(\alpha)} - 1 = 10^{8.70}$$

$$\lg K'_{z,r} = \lg K_{z,r} - \lg \alpha_{\tau} = 16.50 - 8.70 = 7.80$$

$$pZn'_{sp} = 1/2 (\lg K'_{z,r} + pc_{2M}^{\frac{p}{2}}) = 1/2 (7.80 + 2.30) = 5.05$$

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

$$\Delta pZn' = 4.80 - 5.05 = -0.25$$

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

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

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

$$f = |10^{4.40} - 10^{-4.40}| = |10^{0.38} - 10^{-0.38}| = 2.40 - 0.42 = 1.98$$

$$\lg K'_{MY} c_M^{\frac{p}{2}} \geq -2\lg 0.2\% + 2\lg 1.98 = 5.4 + 0.6 = 6.0$$

$$c \frac{\gamma}{\gamma} = 0.010 \therefore \lg K'_{Al} \geq 6 + 2 = 8$$

$\lg \alpha_{Al} = \lg K_{Al} - 8 = 27.94 - 8.0 = 19.94$ 查表 pH=0.63, 此即最低 pH

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

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

$$\lg K'_{Al} c \frac{\gamma}{\gamma} = 2pT + 2\lg f = 5.4 + 2.0 = 7.4 \quad \lg K'_{Al} = 9.4$$

$$\lg \alpha_{Al} = 27.9 - 9.4 = 18.5 \text{ 查表对应 pH=0.90}$$

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

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

查表得: $pH \approx 4$

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

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

若 $pH > 3.7$ 时, Al^{3+} 将水解沉淀, 计算表明, 如果 $pH < 4$ 时, 又不能准确滴定, 因此在 $pH \approx 3.5$ 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 $pH=5 \sim 6$ 时滴定。

12. 浓度均为 $0.020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 Cd^{2+} , Hg^{2+} 混合溶液, 欲在 $pH=6.0$ 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 $10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 能否完全掩蔽? $\lg K'_{Al}$ 为多大?

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

$$\lg K'_{\text{Pb}} = \lg K_{\text{Pb}^{2+}} - \lg \alpha_{\text{t}(0)} - \lg \alpha_{\text{Pb}} = 18.04 - 6.45 - 2.41 = 9.18$$

$$p\text{Pb}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{Pb}} + p\text{C}_{\text{sp}}) = 6.09 \approx 6.10$$

$$p\text{Pb}_{\text{sp}} = \lg K'_{\text{Pb}^{2+}} = 7.0 \quad p\text{Pb}'_{\text{sp}} = 7.0 - 2.41 = 4.59$$

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

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

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

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

$$\text{TE\%} = \frac{10^{-0.3} - 10^{0.3}}{\sqrt{10^{-3} \times 10^{11.59}}} \times 100\% = -0.0075\%$$

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 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 至终点, 计算终点误差。(终点时, 游离氨基以 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p\text{C}_{\text{sp}} = 13.8$)

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

$$\alpha_{\text{c},(0)} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \dots + \beta_5 [\text{NH}_3]^5 = 1 + 10^{4.31} + 10^{7.98} + 10^{11.02} + 10^{13.32} + 10^{12.86} \approx 10^{9.36}$$

$$\text{pH}=10.0 \text{ 时, } \lg \alpha_{\text{c},(0)} = 1.74 \quad \therefore \alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{c},(0)} - 1 = 10^{9.36}$$

$$\lg \alpha_{\text{t}(0)} = 0.45 \quad \therefore \lg K'_{\text{Cu}} = \lg K_{\text{Cu}} - \lg \alpha_{\text{c},(0)} - \lg \alpha_{\text{t}(0)} = 18.80 - 9.36 - 0.45 = 9.0$$

$$p\text{Cu}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (p\text{C}_{\text{Cu}} + \lg K'_{\text{Cu}}) = \frac{1}{2} (2.0 + 9.0) = 5.5$$

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

$$\Delta p\text{Cu} = p\text{Cu}'_{\text{sp}} - p\text{Cu}'_{\text{sp}} = -1.06$$

$$\text{TE} = \frac{10^{-106} - 10^{106}}{\sqrt{0.010 \times 10^{90}}} = -0.0035 = -0.35\%$$

15. 用 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 滴定浓度 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ La^{3+} 和 $0.050\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg^{2+} 混合溶液中的 La^{3+} , 设 $\Delta p\text{La}' = 1$ 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, $\alpha_{\text{La(OH)}} = 0.1 \alpha_{\text{La}}$ 时, 滴定 La^{3+} 的终点误差为多少? 已知 $\lg K'_{\text{LaY}}$ 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 $K_{\text{sp}} = 10^{-19.8}$.

解: a. 求最高酸度

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

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

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

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

b. 求滴定 La^{3+} 的最低酸度

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

∴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

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

即适宜酸度范围为 pH4.0~8.3

$$(3) \alpha_{\text{La}_{sp}} = 1 + K_{sp} [\text{Mg}^{2+}]_{sp} = 1 + 10^{8.1} \times 0.025 = 10^{7.1}$$

$$\therefore \alpha_{\text{La}_{sp}} = 0.1 \alpha_{\text{La}_{sp}} = 10^{6.1} \text{ 查表, pH=5.2}$$

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

$$\alpha_s = \alpha_{\text{La}_{sp}} + \alpha_{\text{La}_{sp}} - 1 = 10^{7.1}$$

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

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

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

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

16. 溶液中含有 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Th(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 $K_{sp} = 10^{-44.89}$, $La(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = 10^{-12.2}$, 二甲酚橙与 La^{3+} 及 Th(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

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

解：(1) 分析问题

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

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

① 滴定 Th(IV) 的 pH

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

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

\therefore 适宜 pH 范围为 pH 1.6~3.2

又 \because 在 pH 1.2~2.5 之间 La 与二甲酚橙不显色；

\therefore 实际上可用 pH 2~2.5

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

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

$\Delta pTh = 4.9 - 5.8 = -0.9$

经计算 $E_t = 0.0011 \approx 0.1\%$

\therefore 可用 pH=2

② 滴定 La³⁺ 的 pH

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

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

pOH=5.7 pH=8.3 ∴滴定 La³⁺的适宜 pH 为 4.5~8.3

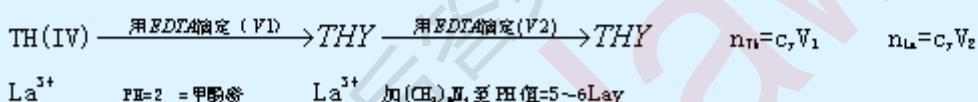
$$\text{据 } \lg K'_{\text{La}} = \lg K_{\text{La}} - \lg \alpha_{\text{La}} \text{ 及 } \text{pLa}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\text{pc}_{\text{La}} + \lg \alpha_{\text{La}}) \quad \text{pLa}_{\text{sp}} = \lg K'_{\text{La}}$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta PM} - 10^{-\Delta PM}}{\sqrt{c_M^{sp} K_{MY}}}$$

PH	$\lg \alpha_{\text{La}}$	$\lg K'_{\text{La}}$	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:

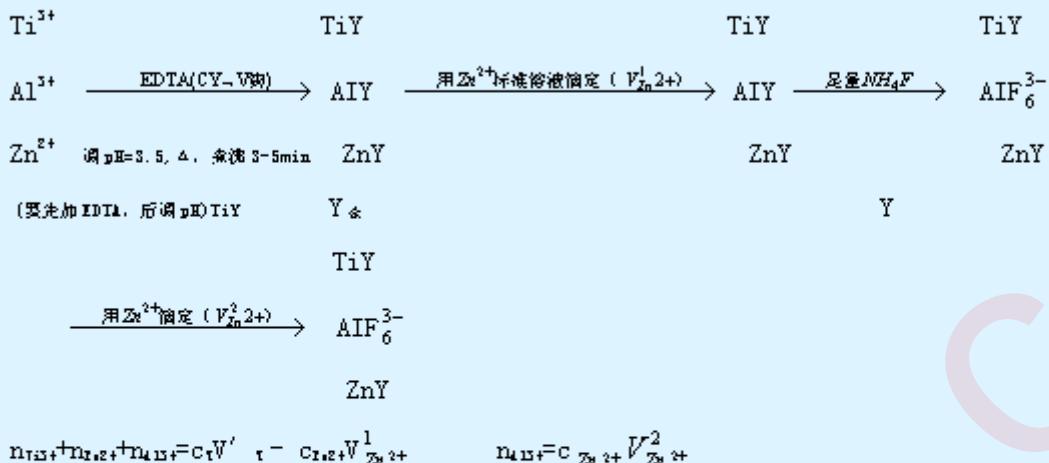


17. 利用掩蔽剂定性设计在 pH=5~6 时测定 Zn²⁺, Ti(III), Al³⁺混合溶液中各组分浓度的方法(以二甲酚橙示剂)。

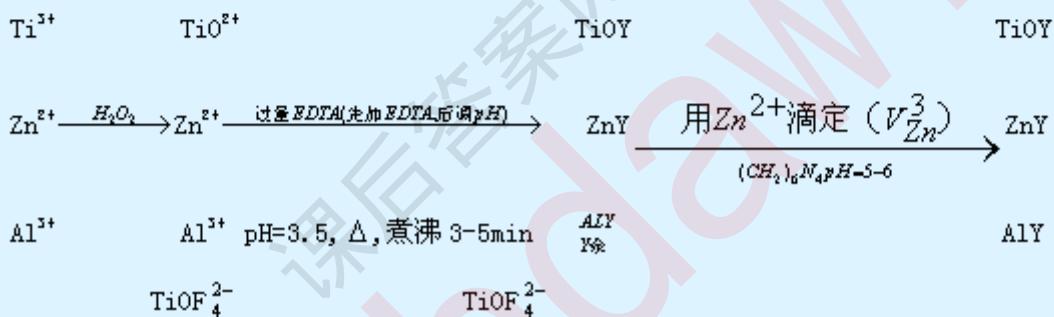
解: 查表得 $\lg K_{\text{Ti(OH)}} = 21.3$ $\lg K_{\text{TiO}} = 17.3$ $\lg K_{\text{Al(OH)}} = 16.5$ $\lg K_{\text{AlO}} = 16.3$

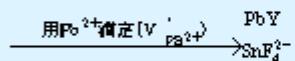
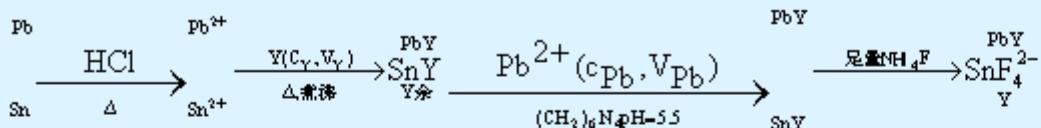
测定方法设计如下：

(1) 取一份试液



(2) 另取相同量试液





$$\therefore n_{\text{Pb}} + n_{\text{Sn}} = c_{\text{Y}} V_{\text{Y}} - c_{\text{Pb}^{2+}} V_{\text{Pb}^{2+}} \quad n_{\text{Sn}} = c_{\text{Pb}^{2+}} V'_{\text{Pb}^{2+}}$$

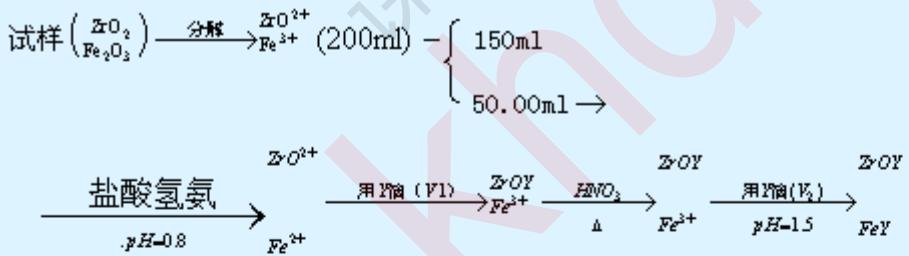
$$\therefore w_{\text{Sn}} = \frac{c_{\text{Pb}^{2+}} V'_{\text{Pb}^{2+}} \times M_{\text{Sn}}}{m_s} = \frac{0.03000 \times 35.00 \times 10^{-3} \times 118.71}{0.2000} = 0.6232 = 62.32\%$$

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

$$= 0.3730 = 37.30\%$$

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 $\text{pH} \sim 1.5$, 以碘基水杨酸作指示剂, 用 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。

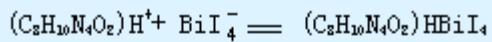
解: 测定步骤可用如下简图表示:



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

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

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 0.50g 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, 摆匀。将试液干过滤, 移取 20.00mL 滤液于干燥的锥形瓶中, 确加入 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⁻¹EDTA 滴至 BiI₄⁻的黄色为终点，用去 6.00mLEDTA 溶液。计算试样中咖啡因 (C₈H₁₀N₄O₂) 的质量分数。(M_{咖啡因}=194.16g·mol⁻¹)

$$\text{解: } C_8H_{10}N_4O_2\% = \frac{(0.3000 \times 5.00 \times \frac{10}{25} - 0.0500 \times 6.00) \times 10^{-3} \times 194.2}{0.5000 \times \frac{20}{50} \times \frac{10}{25}} \times 100\% = 72.82\%$$

(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 $\beta = \frac{[\text{CaSO}_4]_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 200$, 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: $s^0 = [\text{CaSO}_4]_{\text{sp}} = 200 [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$
 $= 200 k_{\text{sp}} = 200 \times 9.1 \times 10^{-6} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

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

2. 已知某金属氢氧化物 $M(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-5}$, 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} M^{2+}$ 溶液中加入 NaOH , 忽略体积变化和各种氢氧基络合物, 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。

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

- a. $[M^{2+}] = 0.10(1-1\%) = 0.099$ $\text{pOH} = 12(14.4 + \lg 0.099) = 6.7$ $\text{pH} = 7.3$
b. $[M^{2+}] = 0.10(1-50\%) = 0.050$ $\text{pOH} = 12(14.4 + \lg 0.05) = 6.55$ $\text{pH} = 7.45$
c. $[M^{2+}] = 0.10(1-99\%) = 0.0010$ $\text{pOH} = 12(14.4 + \lg 0.0010) = 5.7$ $\text{pH} = 8.3$

3. 考虑盐效应，计算下列微溶化合物的溶解度。

a. BaSO₄在0.1mol·L⁻¹NaCl溶液中； b. BaSO₄在0.1mol·L⁻¹BaCl₂溶液中。

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

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

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

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

由 $-\lg \gamma_i = 0.512Z^2_i$ $\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}}$ 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 $K_{sp} \approx K^*$ (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， $K_{sp}=2.7\times 10^{-11}$, $[\text{Ca}^{2+}] = S$, $[\text{F}^-] = 2S$

$$\delta_r = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{6.6 \times 10^{-4}}{10^{-2} + 6.6 \times 10^{-4}} = 6.19 \times 10^{-2}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\therefore \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{a_1} K_{a_2} \quad [H^+] = 10^{-0.5} \quad [S^{2-}] = \frac{k_{a_1} K_{a_2} [H_2S]}{[H^+]^2} = 9.23 \times 10^{-22}$$

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

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： $[\text{SO}_4^{2-}] = S$

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

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

由德一休公式计算得： $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38$ $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.355$

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

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

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

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 。

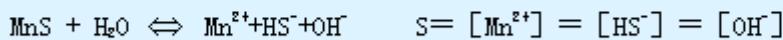
解：(a) $S = [\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$

$$\delta_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2}} = 4 \times 10^{-3}$$

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

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

(b) MnS (参见课本 P181 例 4)



$$K = [\text{Mn}^{2+}] [\text{HS}^-] [\text{OH}^-] = S^3 = \frac{K_{sp} \cdot K_w}{K_{a_2}}$$

$$S = \sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{\frac{2.0 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-15}}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 0.010mol · L⁻¹ 的溶液中。

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

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

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

$$S = \sqrt{K_{sp} / \delta_{C_2O_4^{2-}}} = 7.2 \times 10^{-5}$$

b. $\delta_{C_2O_4^{2-}} = 0.058$

$$S = [Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{K_{sp}}{\delta_{C_2O_4^{2-}} \times 0.010} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

9. 计算 $CaCO_3$ 在纯水中的溶解度和平衡时溶液的 pH。

解: $CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \quad [Ca^{2+}] = [HCO_3^-] = [OH^-] = S$

$$K = [Ca^{2+}] [HCO_3^-] [OH^-] = \frac{K_{sp} K_w}{K_{a_2}} = S^3$$

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

(此题参见课本 P181 例 4)

10. 为了防止 $AgCl$ 从含有 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} AgNO_3$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaCl$ 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 $Ag(NH_3)^+$ 形式存在

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

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

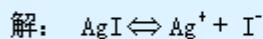
$$\alpha_{Ag^{+}} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 1 + 10^{3.24} [NH_3] + 10^{7.05} [NH_3]^2 \approx 10^{7.05} [NH_3]^2$$

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

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

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

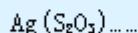
11. 计算 AgI 在 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} KI$ 溶液中的溶解度。



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



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

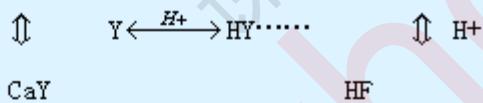
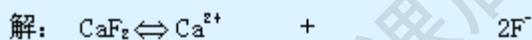


$$\alpha_{Ag} = \alpha_{Ag(S_2O_3)} = 1 + \beta_1 [S_2O_3^{2-}] + \beta_2 [S_2O_3^{2-}]^2 = 3.02 \times 10^9$$

$$S = [Ag^+] = \alpha_{Ag} [Ag^{+}] = \frac{\alpha_{Ag} K_{sp}}{[I^-]} = \frac{3.02 \times 10^9 \times 9.3 \times 10^{-7}}{0.010} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

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



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

$\therefore \alpha_{CaY} = 1 + K_{CaY} [Y] = 1 + 10^{10.60} \cdot 10^{-12.60} \approx 1 \quad \therefore$ EDTA 对沉淀的络合效应可以忽略。

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

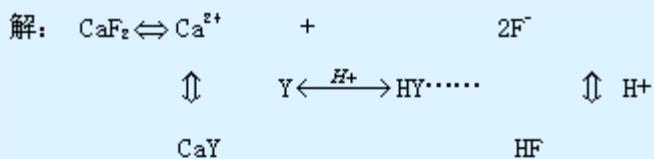
$$[Ca^{2+}] [F^-]^2 = 0.010 \times (4.0 \times 10^{-3})^2 = 1.6 \times 10^{-7} > K_{sp} \therefore \text{能生成 } CaF_2 \text{ 沉淀}$$

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

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

$$\text{沉淀后, 溶液中还剩留的 } n_{Ba^{2+}} \text{ 为 } \quad m_{Ba} = (n_{Ba^{2+}} - n_{BaSO_4}) M_{Ba} = 31.3 \text{ (mg)}$$

(2) 用 100 mL 纯水洗涤沉淀时, 溶解损失为:



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

$\because \alpha_{\text{CaY}}=1 + K_{\text{CaY}} [\text{Y}] = 1 + 10^{10.60} \cdot 10^{-12.60} \approx 1 \therefore$ EDTA 对沉淀的络合效应可以忽略。

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

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

13. 于 100mL 含 0.1000g Ba^{2+} 的溶液中, 加入 50mL 0.010mol · L⁻¹ H_2SO_4 溶液。问溶液中还剩留多少克的 Ba^{2+} ? 如沉淀用 100mL 纯水或 100mL 0.010mol · 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?

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

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

(2) 用 100mL 纯水洗涤沉淀时, 溶解损失为:

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

$$m_{BaSO_4} = S V M_{BaSO_4} = 0.245 \text{ mg}$$

(3) 用 100mL 0.010mol · L⁻¹ H₂SO₄洗涤时

$$S = \frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]} \quad \text{0.010mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{中 } SO_4^{2-} \text{ 的浓度为 } x$$



$$0.010 - x \quad 0.010 + x \quad x$$

$$\frac{(0.010 + x) \cdot x}{0.010 - x} = 1.0 \times 10^{-2} \quad \text{解之 } [SO_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$BaSO_4 \text{ 溶解损失 } m = 2.68 \times 10^{-8} \times 100 \times 233.4 = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mg}$$

14. 考虑络合效应，计算下列微溶化合物的溶解度。

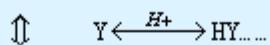
a. AgBr 在 2.0mol · L⁻¹ NH₃溶液中； b. BaSO₄在 pH=8.0 的 0.010mol · L⁻¹ EDTA 溶液中。

解：(1) [NH₃] = 2.0 时

$$\alpha_{Ag(NH_3)} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 1 + 10^{3.24} \times 2 + 10^{1.05} \times 2^2 = 4.5 \times 10^1$$

$$S = [Br^-] = [Ag^{+/-}] = \alpha_{Ag(NH_3)} \cdot [Ag^+] \quad K_{sp} = [Ag^+] [Br^-] = \frac{S^2}{\alpha_{Ag(NH_3)}}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} \alpha_{Ag(NH_3)_2}} = \sqrt{5.0 \times 10^{-13} \times 4.5 \times 10^{-7}} = 4.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$C_{tot} = [Ba^{2+}] + [BaY] = S \quad [SO_4^{2-}] = S$$

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

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]}{[Y']} \therefore [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.10 - S}{\alpha_{Y(H)}}$$

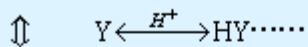
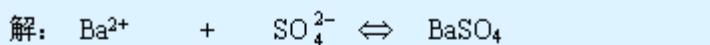
$$\alpha_{Ba(Y)} = \frac{C_{Ba^{2+}}}{[Ba^{2+}]} = \frac{S}{[Ba^{2+}]} = 1 + K_{BaY} [Y] \quad [Ba^{2+}] = \frac{S}{\alpha_{Ba(Y)}}$$

$$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = \frac{S \cdot S}{\alpha_{Ba(Y)}} = \frac{S^2}{1 + K_{BaY} \times \frac{0.010 - S}{10^{2.27}}} = \frac{S^2}{1 + 10^{7.86} \times \frac{0.010 - S}{10^{2.27}}} = K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$$

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

15. 某溶液含有 Ba^{2+} , EDTA 和 SO_4^{2-} 。已知其分析浓度分别为 $c_{Ba^{2+}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_Y = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{SO_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。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 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{BaY} = 10^{7.8}$, 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



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

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

要阻 $BaSO_4$ 沉淀生成, $[Ba^{2+}] < K_{sp}$ $[SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

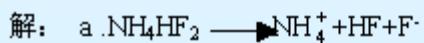
$$[BaY] = c_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\because K_{BaY} = \frac{[BaY]}{[Ba^{2+}][Y]} \quad \therefore [Y] > \frac{[BaY]}{[Ba^{2+}]K_{BaY}} = \frac{0.10}{1.1 \times 10^{-6} \times 10^{7.8}} = 10^{-28} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Y'] = c_Y \cdot [BaY] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \therefore \alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} < \frac{0.01}{10^{-28}} = 10^{29} \quad \therefore pH > 9.5$$

16. 下列情况下有无沉淀生成?

- a. $0.001 \text{ mol} \cdot L^{-1} Ca(NO_3)_2$ 溶液与 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_4HF_2$ 溶液等体积相混合;
- b. $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Ag(NH_3)_2^+$ 的 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_3$ 溶液与 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$ 溶液等体积相混合;
- c. $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1} MgCl_2$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_3$ - $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_4Cl$ 溶液等体积相混合。



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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)。

$$\text{解: } \alpha_{Ag(NH_3)} = \frac{[Ag']}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 1 + 10^{3.24} \times 0.2 + 10^{7.05} \times 0.22 = 4.4 \times 10^5$$

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

$$s = [Ag'] = \alpha_{Ag(NH_3)} \cdot [Ag^+] = \alpha_{Ag(NH_3)} \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = 7.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

18. 计算 CdS 在 pH=9.0, NH₃-NH₄⁺总浓度为 0.3 mol · L⁻¹ 的缓冲溶液中的溶解度(忽略离子强度和 Cd²⁺的氢氧基络合物的影响)。

$$\text{解: } [NH_3] = \frac{K_a c}{[H^+] + K_a} = \frac{5.6 \times 10^{-10} \times 0.3}{10^{-9} + 5.6 \times 10^{-10}} = 0.11 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\alpha_{Cd} = \alpha_{Cd(NH_3)} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \dots + \beta_6 [NH_3]^6 = 4 \times 10^3$$

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

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd']}{\alpha_{Cd(NH_3)}} = \frac{s}{\alpha_{Cd(NH_3)}} \quad [S^{2-}] = \delta_{S^2-} \cdot s$$

$$\therefore K_{sp} = [Cd^{2+}] [S^{2-}] = \frac{s^2 \delta_{S^2-}}{\alpha_{Cd(NH_3)}}$$

$$s = \sqrt{\frac{K_{sp} \alpha_{Cd(NH_3)}}{\delta_{S^2-}}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-27} \times 4 \times 10^3}{7 \times 10^{-6}}} = 2.14 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

19. 考虑生成氢氧基络合物的影响, 计算 Zn(OH)₂ 在 pH=10 的溶液中的溶解度。此时溶液中 Zn²⁺的主要存在形式是什么?

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

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

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

由 $\alpha_{Zn(OH)}$ 计算得知溶液中 Zn²⁺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 AgCl_xAgCl₂⁻ 络合物。

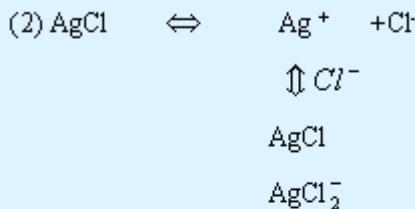
(1) 计算 [Cl⁻] = 0.1 mol · L⁻¹ 时 AgCl 沉淀的溶解度。

(2) [Cl⁻] 多大时, AgCl 沉淀的溶解度最小?

解: (1) 当 [Cl⁻] = 0.1 mol · L⁻¹ 时,

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

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



$$s = [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] = [Ag^+] (1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2)$$

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

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

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

21. 有 0.5000g 的纯 KIO_x , 将它还原为 I 后, 用 0.1000mol · L⁻¹ $AgNO_3$ 溶液滴定, 用去 23.36mL, 求该化合物的分子式。

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

$$x = \frac{214.04 - 39.1 - 126.9}{16.00} = 3 \quad \therefore \text{分子式是 } KIO_3$$

22. 计算下列换算因数。

a. 根据 $PbCrO_4$ 测定 Cr_2O_3 ; b. 根据 $Mg_2P_2O_7$ 测定 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;

c. 根据 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ 测定 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 P_2O_5 ; d. 根据 $(C_9H_8NO_1)_3Al$ 测定 Al_2O_3 。

$$\text{解: a. } F = \frac{M_{Cr_2O_3}}{2M_{PbCrO_4}}$$

$$\text{b. } F = \frac{2M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$$

$$\text{c. } F = \frac{M_{Ca_3(PO_4)_2}}{2M_{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3}}, \quad F = \frac{M_{P_2O_5}}{2M_{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3}}$$

$$\text{d. } F = \frac{M_{Al_2O_3}}{2M_{(C_9H_8NO_1)_3Al}}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $0.1000 mol \cdot L^{-1} NH_4SCN$ 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: $1As \sim 1Ag_3AsO_4 \sim 3Ag^+ \sim 3SCN^-$

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

25. 称取 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 纯混合样 0.6240g, 在 $500^\circ C$ 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 $900^\circ C$ 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. $m = \frac{56.08}{128.1}x + \frac{40.30}{112.3}y$ 将 x, y 值代入得 $m=0.2614 g$

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 $m_{Fe_2O_3}=x$, $m_{Al_2O_3}=y$, 依题意列方程：

$$\begin{cases} x+y=0.5622 \\ \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}x+y=0.4582 \end{cases}$$
 解方程组： $x=0.3467$ $y=0.2155$

$$Fe\% = \frac{0.3467 \times \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}}{0.5622} \times 100\% = 43.10\%$$

$$Al\% = \frac{0.2155 \times 2M_{Al}/M_{Al_2O_3}}{0.5622} \times 100\% = 20.29\%$$

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 $0.1050 mol \cdot L^{-1} AgNO_3$ 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 $n_{NaCl}=x$, $n_{NaBr}=y$ 依题意列方程组

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

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

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

28. 称取纯 NaCl 0.5805g, 溶于水后用 AgNO₃ 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 Na₂O₂ 熔融, 使其中的硫定量转化为 Na₂SO₄, 然后溶解于水, 用 BaCl₂ 溶液处理, 定量转化为 BaSO₄ 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 g · mol⁻¹, 求该有机化合物中硫原子个数。

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

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

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。

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

∴ 此铁的氧化物的实验式为 Fe₂O₃

32. 为了测定长石中 K, Na 的含量, 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 AgNO₃ 溶液处理, 得到 AgCl 沉淀 0.2513g。计算长石中 K₂O 和 Na₂O 的质量分数。

解: 设 m_{K2O} = x g m_{Na2O} = y 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， $\begin{cases} x=0.05353(\text{g}) \\ y=0.01915(\text{g}) \end{cases}$

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

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

(根据武汉大学第四版教材各章习题内容撰写,仅供参考)

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？

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

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

5. 浓度为 $25.5 \mu\text{g}/50\text{mL}$ 的 Cu^{2+} 溶液，用双环己酮草酰二腙光度法进行测定，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 。

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

$$S = \frac{M}{\epsilon} = \frac{63.55}{1.9 \times 10^4} = 3.3 \times 10^{-3} (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$$

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% ，此时测得未知浓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 $T'_{x,s} = 40.0\%$ $A'_{x,s} = -\lg T = 0.40$ $T'_{s,s} = 1.00$ $A'_{s,s} = 0$

若以水作参比时, $A_x = A_s + A'_{x,s} = 1.10$

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

8. Ti和V与 H_2O_2 作用生成有色络合物, 今以 $50\text{mL}1.06 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钛溶液发色后定容为 100mL ; $25\text{mL}6.28 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $c_{\text{Ti}}^{\text{B}} = 5.03 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{V}}^{\text{B}} = 1.57 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

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

由样品的 A_{415} 及 A_{455} 可列方程组:

$$A_{415} = \epsilon \frac{415}{n} b c_{Ti} + \epsilon \frac{415}{v} b c_V = 0.645 \textcircled{1}$$

$$A_{455} = \epsilon \frac{455}{n} b c_{Ti} + \epsilon \frac{455}{v} b c_V = 0.555 \textcircled{2}$$

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

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

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

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

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,

{

$$A_{355} = \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} \cdot b c_{\text{NO}_2^-} = 0.730 \quad \textcircled{1}$$

$$A_{302} = \epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} \cdot b c_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{302}^{\text{NO}_3^-} b c_{\text{NO}_3^-} = 1.010 \quad \textcircled{2}$$

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 $\epsilon = 2.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。求此有色络合物的摩尔质量。

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

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

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 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。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?

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

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

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

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

13. 某酸碱指示剂的酸式(HIn)在 610nm 处有量大吸收, 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 pH 1.00 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。

$$\text{解: } \varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{610} = \frac{1.46}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 1.22 \times 10^3 \quad \varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{610} = \frac{0.051}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 42.5$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{450} = \frac{0.070}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 58.3 \quad \varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{450} = \frac{0.760}{1 \times 1.2 \times 10^{-3}} = 6.33 \times 10^2$$

$$\text{由 } A_1 = \varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{610} b \frac{[\text{H}^+]c}{[\text{H}^+] + K_a} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{R}}^{450} b \frac{K_a c}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{列方程得}$$

pH=5 $\lambda=610\text{nm}$ 时

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

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

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

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

\therefore 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 $M_{\text{苦味酸}}=299$, $\varepsilon=1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

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

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

$$M_{\text{试样}} = M_{\text{钢样}} - M_{\text{杂质}} = 667 - 229 = 438 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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， $\epsilon = 2.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若希望仪器测量相对误差为最小，应称取试样多少克？

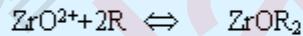
$$\text{解: } A = \epsilon bc = \epsilon b \frac{m_s \times 0.15\%}{M_{\text{Mn}} V} = 2.2 \times 10^3 \times 1 \times \frac{m_s \times 0.15\%}{54.94 \times 0.100}$$

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 $\lg K_{\text{sp}}$ 值为多少？

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

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：



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

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

$$\lg K = 11.2$$

17. 某有色溶液以试剂空白作参比测得 $T=0.08$ ，已知 $\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，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， $A_{\text{diff}}=A_x-A_s=0.434$

\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



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

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

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

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： $\because T_1=1-0.25=0.75$ $A_1=0.125$

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

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

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。

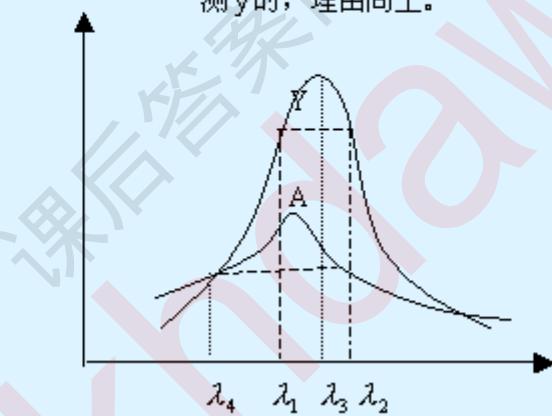
解：(1) 波长选择

	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， $A_{\text{相对}} = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = A_{\lambda_1}^x + A_{\lambda_1}^y - A_{\lambda_2}^x - A_{\lambda_2}^y$

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

测 y 时，理由同上。



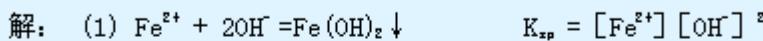
(根据武汉大学第四版教材各章习题内容撰写,仅供参考)

<![endif]>

第八章 分析化学中常用的分离和离集方法

1. $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $K_{sp}=8 \times 10^{-16}$



要使 Fe^{2+} 沉淀达 99.99%以上, 溶液中剩余 8×10^{-16}

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

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

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

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

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

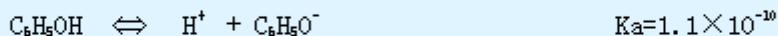
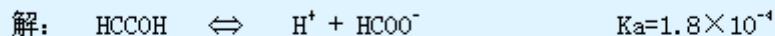
$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{8 \times 10^{-16}(1 + 10^4[\text{OH}^-])}{2.0 \times 10^{-6}}$$

$$\text{整理得, } [\text{OH}^-]^2 - 4 \times 10^{-6} [\text{OH}^-] - 4 \times 10^{-20} = 0$$

$$\text{解之, } [\text{OH}^-] = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pOH=4.66 \quad pH=9.34$$

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 $\frac{[H^+][HC{OO}^-]}{[HCOOH]} = K_a$ ，得

$$[H^+] = \frac{1.8 \times 10^{-4} \times 0.01}{0.99} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = 5.74$$

(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

$$[H^+] = \frac{1.1 \times 10^{-10} \times 0.99}{0.1} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\therefore pH = 7.96$$

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 0.346 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 0.0996 mol · L⁻¹ NaOH 溶液 20.20 mL 滴至终点，求有机酸的摩尔质量。

解： $n_{H_2A} = \frac{1}{2} n_{NaOH}$

$$\frac{0.3460}{M_{BaA}} = \frac{1}{2} \times 0.09960 \times 20.20 \times 10^{-3}$$

解之 $M_{H_2A} = 343.96 \text{ gmol} \cdot L^{-1}$

$$\therefore M_{H_2A} = M_{BaA} - M_B + 2M_i = 343.96 - 137.33 + 2 \times 1.008 = 208.64 \text{ gmol} \cdot L^{-1}$$

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10mL 钽试剂- CHCl_3 溶液萃取、萃取率为90%。以1cm比色皿于530nm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 $c = \frac{40 \times 90\% \times 10^{-3}}{M_{\text{Ta}}} = 7.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\because A = \epsilon bc \quad \therefore \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.384}{1 \times 7.01 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

6. 某一金属鳌合物在 $\text{pH}=3$ 时从水相萃入甲基异丁基酮中，其分配比为5.96，现取50.0mL含该金属离子的试液，每次用25.0mL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 $K=K_b=0.15$ 。若20.0mL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10.0mL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： $\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{MR}_2 + 2\text{H}^+$

$$\text{萃取平衡常数 } K = \frac{[\text{MR}_2]_{\text{有机}} [\text{H}^+]_{\text{水}}^2}{[\text{HR}]_{\text{有机}}^2 [\text{M}^{2+}]_{\text{水}}} = 0.15; \text{ 分配比 } D = \frac{[\text{MR}_2]_{\text{有机}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{水}}} = K \frac{[\text{HR}]_{\text{有机}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{水}}^2}$$

$$\text{当 } \text{pH}=3.50, [\text{HR}]_{\text{有机}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, } D = 0.15 \frac{(2.0 \times 10^{-2})^2}{(10^{-3.5})^2} = 600$$

$$\text{当 } V_w = 20.0 \text{ mL} \quad V_0 = 10.0 \text{ mL} \text{ 时, } E = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_0}} \times 100\% = 99.7\%$$

8. 现有 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某有机一元弱酸(HA)10mL, 用 25.00mL 苯萃取后, 取水相 25.00mL, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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

$$\text{解: 萃取分离后, 水相中 } [\text{HA}]_{\text{水}} = \frac{0.02000 \times 20.00}{25.00} = 0.0160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{有机相中 } [\text{HA}]_{\text{油}} = \frac{(0.1000 - 0.0160) \times 100}{25.00} = 0.3360 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{分配系数 } K_D = \frac{[\text{HA}]_{\text{油}}}{[\text{HA}]_{\text{水}}} = \frac{0.336}{0.0160} = 21.00$$

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?

解: 设混合物中含 NaCl x g, KBr $(0.2567-x)$ g $n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KBr}} = n_{\text{NaOH}}$

$$\text{即: } \frac{x}{58.44} + \frac{0.2567-x}{119.0} = 0.1023 \times 34.56 \times 10^{-3}$$

$$\text{解之, } x = 0.1582 \text{ g}$$

$$\therefore \text{NaCl\%} = \frac{0.1582}{0.2567} \times 100\% = 61.63\%;$$

$$\text{KBr\%} = \frac{0.2567 - 0.1582}{0.2567} \times 100\% = 38.37\%$$

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 $m_2 = (1-0.89)m_0 = 0.11m_0$

m_0

$$\because m_2 = m_0 \left(\frac{V_w}{DV_0 + V_w} \right)^2 = \frac{100}{20D + 100} = \sqrt{0.11}$$

$$\therefore D = 10.1$$

11. 色合物萃取体系的萃取常数, 与色合物的分配系数 $K_D(MRn)$, 色合剂的分配系数 $K_D(HR)$, 色合剂的解离常数 $K_a(HR)$ 和色合物稳定常数 β 有密切关系。试根据下列反应, 推

导出 K_* 与这几个常数的关系式。

$$(M^{n+})_w + n(HR)_o = (MR_n)_o + n(H^+)_w$$

$$\beta = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_w [R]_h} \quad K_* (HR) = \frac{[H^+]_w [R^-]}{[HR]}$$

$$K_b(MR_n) = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_w} \quad K_b(HR) = \frac{[HR]_o}{[HR]_w}$$

解: $(M^{n+})_w + n(HR)_o = (MR_n)_o + n(H^+)_w$ $K_* = \frac{[MR_n]_o [H^+]_w}{[M^{n+}]_w [HR]_o}$

$$\text{由 } K_b(MR_n) = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_w} \quad \text{得 } [MR_n]_o = K_b(MR_n) \cdot [MR_n]_w$$

$$\text{由 } \beta = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_w [R]_h} \quad \text{得 } \frac{[MR_n]_w}{[M^{n+}]_w} = \beta [R]_w$$

$$\text{将(2)代入(1), 得 } K_s = K_b(MR_n) \cdot \frac{[MR_n]_0 [H^+]^n_w}{[M^{n+}]_w [HR]^n_0}$$

$$\text{将(3)代入(4), 得 } K_s = K_b(MR_n) \cdot \beta \cdot \frac{[R]^n_w [H^+]^n_w}{[HR]^n_0}$$

$$\text{再由 } K_a(HR) = \frac{[H^+]_w [R^-]_w}{[HR]_w} \quad \text{得 } [R^-]_w = K_a(HR) \cdot \frac{[HR]_w}{[H^+]^n_w}$$

$$\text{将(6)代入(5), 得 } K_s = K_b(MR_n) \cdot \beta \cdot K_a(HR) \left(\frac{[HR]_w}{[HR]_0} \right).$$

$$\text{又 } K_b(HR) = \frac{[HR]_0}{[HR]_w}$$

$$\therefore K_s = K_b(MR_n) \cdot \beta \cdot \left(\frac{K_a(HR)}{K_D(HR)} \right).$$

12. 某含铜试样用二苯硫腙-CHCl₃光度法测定铜, 称取试样 0.200 0 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 Mr(Cu)=63.55)

$$\text{解: a. 萃取百分率 } E = \frac{D}{D + V_m/V_n} \times 100\% = 90.9\%$$

$$\text{b. 由式 } A = \epsilon bc \quad \text{则 } c_{Cu} = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.380}{3.8 \times 10^4 \times 1} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{Cu} = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{25}{10} \times \frac{100}{1000} \times 63.55 \times \frac{100}{90.9} = 1.75 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\therefore Cu\% = \frac{1.75 \times 10^{-4}}{0.2000} \times 100\% = 0.087\%$$

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)

$$\text{解: 交换容量} = \frac{0.1000 \times 24.51}{1.5} = 1.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

14. 将 100mL 水样通过强酸性阳离子交换树脂, 流出液用 0.104 2mol · 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

(mg · L⁻¹)?

$$\text{解: } n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} n_{\text{CuO}}$$

$$\therefore c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0.1042 \times 41.25 \times \frac{1}{2} \times 40.08}{100} = 0.86 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 8.6 \times 10^2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. 设一含有 A, B 两组分的混合溶液, 已知 $R_{f(A)} = 0.40$, $R_{f(B)} = 0.60$, 如果色层用的滤纸条长度为 20cm, 则 A, B 组分色层分离后的斑点中心相距最大距离为多少?

解: 根据公式 $R_f = \frac{\text{斑点中心到原点的距离}}{\text{溶剂前沿到原点的距离}}$

故 $R_{f(A)} = 0.4$, 则 A 组分到原点的距离 = $20 \times 0.40 = 8.0 \text{ cm}$

$R_{f(B)} = 0.6$, 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 = $12.0 - 8.0 = 4.0 \text{ cm}$