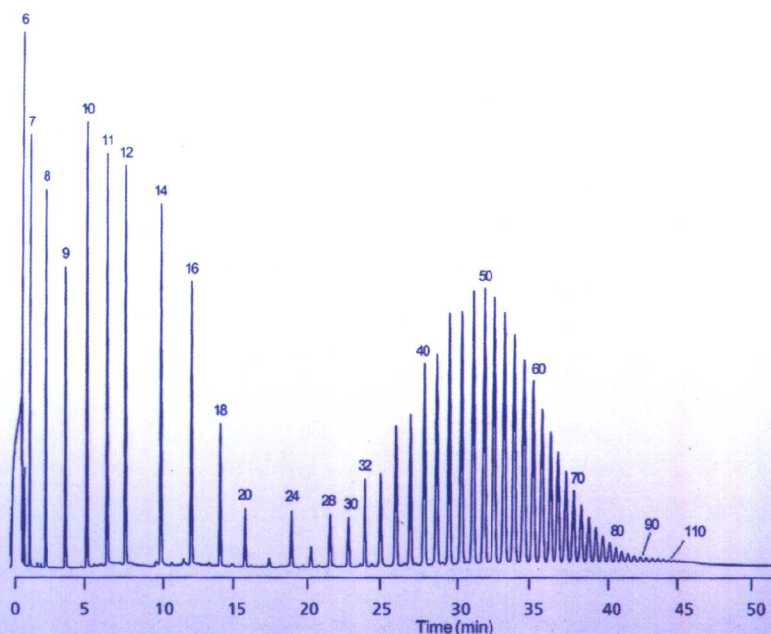


研究生入学考试

YANJIUSHENG RUXUE KAOSHI FENXI HUAXUE XUEXI ZHIDAO YU SHITI JIEDA

分析化学学习指导 与试题解答

严拯宇 倪坤仪 主编



东南大学出版社

研究生入学考试

分析化学学习指导与试题解答

主 编 严拯宇 倪坤仪
副主编 沈卫阳 钟文英

东南大学出版社
南京

内 容 提 要

为帮助广大报考研究生的考生全面系统地进行复习准备,本书紧扣本科《分析化学》教学大纲,对基本内容进行归纳与辅导,并收集了多年的全真试题,涵盖了名词、选择、计算、问答、解谱及设计等六大题型,每套题都附有解答。便于考生自学,并可通过完成全真考题取得临场实战经验,全方位检测自己的学习效果,以利于进一步提高。

本书适合要参加分析化学研究生入学考试的考生适应考试题型,提高应试水平,增强分析化学应试能力。也可作为本科生学习分析化学的主要参考书之一。

图书在版编目(CIP)数据

研究生入学考试分析化学学习指导与试题解答 / 严拯
字,倪坤仪主编. —南京:东南大学出版社,2003. 11
ISBN 7-81089-075-1

I. 研... II. ①严... ②倪... III. 分析化学—研究
生—入学考试—自学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第094907号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼2号 邮编210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 南京玉河印刷厂印刷

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:16.25 字数:395千字

2003年11月第1版 2003年11月第1次印刷

印数:1~3000册 定价:26.00元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025-3795801)

前 言

凡报考药专业研究生的考生,大多数要参加分析化学研究生入学考试。如何适应考试题型,提高应试水平,增强分析化学应试能力,成为广大考生最为关心的问题。

为此,我们组织编写了《研究生入学考试分析化学学习指导与试题解答》,以帮助广大考生全面系统地进行复习准备。本书紧扣本科《分析化学》教学大纲,对基本内容进行归纳与辅导,讲解充分,重点突出,练习丰富,并收集了多年的全真试题,涵盖了名词、选择、计算、问答、解谱及设计等六大题型,每套题都附有解答。使考生通过完成全真考题取得临场实战经验,全方位检测自己的学习效果,以利于进一步提高。此外,本书也可作为本科学生学习分析化学的主要参考书目之一。

本书由严拯宇、倪坤仪、钟文英、沈卫阳共同编写。严拯宇、沈卫阳编写 1~5 章,钟文英编写 6、7、11、13、14、15 章,沈卫阳编写 8、9、10、12、16、17、18 章,倪坤仪对 1992 年至 2003 年(攻读硕士学位)研究生入学考试分析化学试卷进行了整理和解答(编写者姓名不再在各章中一一列出)。编写者均是分析化学教研室多年研究生分析化学考前辅导的主讲教师,具有丰富的分析化学教学经验,相信本书能够使大多数考生有的放矢,提高应试水平,达到冲刺目的。

编写过程中,得到分析化学教研室全体老师的大力支持和帮助,王慧、贾沪宁、黄琦、芦小玲、王璐璐、邵秀芬、彭博、戴美玲、李臣贵、元峰等在查阅资料和试题解答方面做了大量的工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中疏漏和错误在所难免,恳请读者和专家批评指正。

编 者

2003 年 10 月

目 录

前言

第一部分 分析化学学习指导	(1)
第一章 误差和分析数据处理	(1)
第二章 酸碱滴定法	(9)
第三章 非水滴定法	(24)
第四章 络合滴定法	(30)
第五章 氧化还原滴定法	(40)
第六章 沉淀滴定法	(49)
第七章 重量分析法	(53)
第八章 电位滴定及永停滴定法	(61)
第九章 紫外-可见分光光度法	(68)
第十章 荧光分析法	(79)
第十一章 红外分光光度法	(85)
第十二章 原子吸收分光光度法	(103)
第十三章 核磁共振波谱法	(110)
第十四章 质谱法	(125)
第十五章 综合光谱解析	(141)
第十六章 经典液相色谱法	(149)
第十七章 气相色谱法	(156)
第十八章 高效液相色谱法	(166)
第二部分 研究生入学考试试题与解答	(173)
1 研究生入学考试分析化学试题	(173)
2003 年研究生入学考试分析化学试题	(173)
2002 年研究生入学考试分析化学试题	(177)
2001 年研究生入学考试分析化学试题	(181)
2000 年研究生入学考试分析化学试题	(185)

1999 年研究生入学考试分析化学试题	(188)
1998 年研究生入学考试分析化学试题	(192)
1997 年研究生入学考试分析化学试题	(196)
1996 年研究生入学考试分析化学试题	(199)
1995 年研究生入学考试分析化学试题	(202)
1994 年研究生入学考试分析化学试题	(206)
1993 年研究生入学考试分析化学试题	(209)
1992 年研究生入学考试分析化学试题	(214)
2 研究生入学考试分析化学试题解答	(216)
2003 年研究生入学考试分析化学试题解答	(216)
2002 年研究生入学考试分析化学试题解答	(219)
2001 年研究生入学考试分析化学试题解答	(223)
2000 年研究生入学考试分析化学试题解答	(227)
1999 年研究生入学考试分析化学试题解答	(230)
1998 年研究生入学考试分析化学试题解答	(234)
1997 年研究生入学考试分析化学试题解答	(237)
1996 年研究生入学考试分析化学试题解答	(240)
1995 年研究生入学考试分析化学试题解答	(243)
1994 年研究生入学考试分析化学试题解答	(245)
1993 年研究生入学考试分析化学试题解答	(249)
1992 年研究生入学考试分析化学试题解答	(250)

第一部分 分析化学学习指导

第一章 误差和分析数据处理

§ 1 基本概念

准确度(accuracy):测量值与真实值接近的程度(用误差来表示)。

精密度(precision):测定条件相同时,一组平行测定值之间相互接近的程度(用偏差来表示)。

绝对误差(absolute error):测量值与真实值之差。

相对误差(relative error):绝对误差与真实值的比值。

系统误差(systematic error):由某种确定原因引起的误差。

偶然误差(accidental error):也叫随机误差,是由于偶然的原因引起的误差。

有效数字(significant figure):指在分析工作中实际能测量到的数字(保留1位欠准数字)。

置信区间:在一定置信水平时,以测量结果为中心,包括总体均值在内的可信范围。

相关系数:描述两个变量间相关性的参数。

§ 2 基本原理

定量分析并不是一次简单的测量,而要经过许多步骤,每步测量的误差都会影响分析结果的准确性,因而在定量分析时,必须根据对分析结果准确度的要求,合理地安排实验,并要求对实验结果的可靠性作出合理的判断,并给予准确地表达。

本章主要讨论误差的来源、性质、如何减免,有效数字以及处理分析数据的方法。

一、准确度与精密度

1. 准确度

测量值与真实值接近的程度。显然,二者越接近测量结果越准确。用误差来表示准确度。

$$\text{误差} \begin{cases} \text{绝对误差: } \delta = x - \mu & (1.1) \\ \text{相对误差: } \frac{\delta}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} & (1.2) \end{cases}$$

式中, x 为测量值, μ 为真实值。

例如, 称某一物体的重量为 1.638 0 g, 该物体实际重量为 1.638 1 g, 则其绝对误差为:

$$\delta = 1.638 0 - 1.638 1 = -0.000 1 \text{ g}$$

若另一重物实际重量 0.163 7 g, 测得结果 0.163 8 g, 则其绝对误差为:

$$\delta = 0.163 7 - 0.163 8 = -0.000 1 \text{ g}$$

两物体重量相差 10 倍, 但 δ 值相同, 是否称量误差的实际效果一致呢? 显然绝对误差不能反映出误差的实际结果。而用相对误差, 能将两误差的不同反映出来。相对误差指绝对误差在真实值中所占的百分率。

$$\frac{-0.000 1}{1.638 1} \times 100\% = -0.006\%$$

$$\frac{-0.000 1}{0.168 3} \times 100\% = -0.06\%$$

绝对误差相同时, 被测量越大, 相对误差越小。

2. 精密度

在相同条件下, 一组平行测定值之间的接近程度通常用偏差表示。

(1) 偏差

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1.3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.4)$$

式中, x_i 为单个测量值, $\bar{x}$ 为一组平行测定值的平均值。

(2) 相对平均偏差

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{(\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|)/n}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.5)$$

(3) 标准偏差 (standard deviation, S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.6)$$

使用标准偏差是为了突出较大偏差的影响。

(4) 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.7)$$

实际工作中, 多数使用 RSD 表示精密度。

例 1 标定某溶液的浓度, 结果分别为 0.204 1, 0.204 9, 0.204 3 和 0.203 9 mol/L。计算测定其结果的平均值, 相对平均偏差, 标准偏差和相对标准偏差。

解: $\bar{x} = (0.204 1 + 0.204 9 + 0.204 3 + 0.203 9)/4 = 0.204 3 (\text{mol/L})$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{(0.000 2 + 0.000 6 + 0.000 0 + 0.000 4)/4}{0.204 3} \times 100\% = 0.15\%$$

$$S = \sqrt{\frac{(0.000 2)^2 + (0.000 6)^2 + (0.000 0)^2 + (0.000 4)^2}{4-1}} = 0.000 4$$

$$\text{RSD} = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

3. 准确度与精密度的关系

- (1) 精密度是保证准确度的前提。
- (2) 精密度好,不一定准确度高。

二、误差的来源与减免

1. 系统误差

由某种确定原因引入的误差,又称可定误差(determinate error)。它有固定的大小和方向,重复测定时重复出现。其来源和种类见表1-1。

表1-1 系统误差来源和种类

种 类	来 源	举 例
方法误差	实验方法设计不当	以 HCl 标准溶液滴定某弱碱性物质,选择了酚酞指示剂
仪器和试剂误差	仪器未校准,试剂不合格	砝码生锈,试剂不纯
操作误差	操作不正确(不包括过失)	滴定终点颜色判断不准

可以通过修改实验方案,校正仪器、做对照试验、空白试验、回收试验以及多加训练,规范操作等方法来减免系统误差。

2. 偶然误差

由偶然原因引入的误差。由于它的不确定性又称不可定误差(indeterminate error)。其特点体现在其测定值的无方向性,无重复性且具有随机性。

偶然误差可通过增加平行测定次数来减免。

例如,若问:消除系统误差的主要途径是什么?

回答此类问题时应注意,若仅答减免方法时得分不会高。应将系统误差的分类及来源列出,然后对应地写出减免方法,若能各举一例则会更好。

三、有效数字及其运算规则

1. 有效数字

在分析工作中实际上能测量到的数字(包括1位欠准数字)。

(1) “0”是不是有效数字,应视具体情况而定。如,在0.07630g这个数据中,3后边一个0为有效字,而7前边两个0则仅起到定位作用,不是有效数字。

(2) 在变换单位时,有效数字的位数不能改变。

(3) 很大或很小的数,用科学计数法书写。例如,0.007030可写为 7.030×10^{-3} ;又如,2500L,若要求3位有效数字,则可写为 2.50×10^3 L。

(4) pH、pK_a、pK_b等对数值,有效数字取决于小数点后边的位数。例如,pH=9.04其有效数字为2位。

2. 运算规则及数字的修约

(1) 当有效数字确定后,按“四舍六入五留双”的规则进行取舍。应说明的是,当“5”后边

还有数字时,在进行修约时,5 应进位。

例,将测定值 2.315, 2.325, 2.325 3 修约为 3 位数。则 2.315 修约为 2.32, 2.325 为 2.32, 而 2.325 3 则为 2.33。

(2) 加减运算时,其和与差的有效数字的保留,应以小数点后位数最少的数据为依据。例如, $5.1 + 1.45 + 0.5812 = 7.1$ 。

(3) 乘除运算时,积和商的有效数字保留的位数,应以有效数字最少的那个测量值为准。例如, $0.0325 \times 5.1030 \times 60.06 \div 139.8 = 0.0713$ 。

(4) 表示精密度时,多数情况只取 1 位有效数字即可,最多取 2 位有效数字。

四、统计分析

1. t 分布

有限次测量值的偶然误差分布服从 t 分布。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \quad (1.8)$$

t 是以样本标准偏差为单位的 $(\bar{x} - \mu)$ 值。 t 分布曲线随自由度 f 而改变,当 f 趋近 ∞ 时, t 分布就趋于正态分布。

2. 平均值的置信区间

用少量测定值的平均值 $\bar{x}$ 估算 μ 的范围,需计算出样本的标准偏差 S ,再根据所要求的置信度 α 和自由度 f 查出 $t_{\alpha, f}$,按下式计算置信区间。

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S / \sqrt{n} \quad (1.9)$$

即 $\bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S / \sqrt{n}$ 为置信区间,上限值为 $\bar{x} + tS / \sqrt{n}$,下限为 $\bar{x} - tS / \sqrt{n}$, $t \cdot S / \sqrt{n}$ 为置信限。

在进行置信区间的计算时应注意有单侧和双侧之分,在未指明计算在一定置信水平时,总体均值大于或小于某值外,一般置信区间求双侧。

例 2 用 8-羟基喹啉法测定 Al 的含量,9 次测定的标准偏差为 0.042%,平均值为 10.79%。估计真实值在 95% 和 99% 置信水平时应是多大?

解: (1) $p = 0.95, \alpha = 1 - p = 0.05, f = 9 - 1 = 8$

由 t 分布表, $t_{0.05, 8} = 2.306$

$$\mu = 10.79 \pm 2.306 \times 0.042 / \sqrt{9} = 10.79 \pm 0.032(\%)$$

即 95% 置信水平时,总体均值在 10.76% ~ 10.82%。

(2) $p = 0.99, \alpha = 0.01, t_{0.01, 8} = 3.355$

$$\mu = 10.79 \pm 3.355 \times 0.042 / \sqrt{9} = 10.79 \pm 0.047(\%)$$

即 99% 置信水平时,总体均值在 10.74% ~ 10.84%。

例 3 在上例中,问 Al 含量总体平均值大于何值时的概率为 95%。

解: $\alpha = 0.05, f = 8$ 时,查 t 单侧检验值: $t_{0.05, 8} = 1.860$

$$\text{则 } x = \bar{x} - t \cdot S / \sqrt{n} = 10.79 - 1.860 \times \frac{0.042}{\sqrt{9}} = 10.76(\%)$$

即总体平均值大于 10.76% 的概率为 95%。

由以上两例可以看出,增加置信水平,需扩大置信区间。

3. 显著性检验

(1) t 检验:准确度的显著性检验。

样本与标准值的 t 检验: 样本平均值与标准值的 t 检验可由下式计算 t 值。

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n} \quad (1.10)$$

求出 t 值后, 查 t 分布表得相应的 $t_{\alpha, f}$ 值; 若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 说明 $\bar{x}$ 与 μ 存在显著性差异; 若 $t < t_{\alpha, f}$, 说明二者不存在显著性差异。

两样本间均值的 t 检验, 计算公式如下:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1.11)$$

$$\text{式中 } S_R = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (1.12)$$

若 $t \geq t_{\alpha, f}$, 则两均值存在显著性差异(即两组均值间存在系统误差); 若 $t < t_{\alpha, f}$, 结论与上相反。

(2) F 检验: 精密度的差别检验。常用于两种方法测同一样本精密度的检验, 不同人用同一方法测同一样本精密度的检验。其检验步骤如下:

$$\text{① 计算: } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1 > S_2) \quad (1.13)$$

② 查 F 值得 F_{α, f_1, f_2} 值。

③ 比较: 当 $F < F_{\alpha, f_1, f_2}$ 时, 说明两组数据的精密度不存在显著性差别; 若 $F > F_{\alpha, f_1, f_2}$, 则结论相反。

此外还有 Q 检验和 G 检验, 用来检验可疑测定值是否可以舍弃。

在实际操作的过程中, 应先判断可疑值是否属于逸出值, 然后进行 F 检验, 当 F 检验无显著性差异时, 再进行 t 检验。

4. 相关与回归

相关系数: 恒量两个变量间相关性的参数。

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1.14)$$

相关系数 γ 是一个介于 0 和 ± 1 之间的数值。当 $\gamma = +1$ 或 -1 时, 表示测定值 $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots$ 处于一条直线上; 当 $\gamma = 0$ 时, 测定值呈杂乱无章的非线性关系。 $\gamma > 0$ 正相关, $\gamma < 0$ 负相关。

回归分析: 用最小二乘法求出回归系数 a 与 b , 见下。

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{及} \quad b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (1.15)$$

则回归方程为:

$$\bar{y} = a + bx \quad (1.16)$$

通常在回归分析中, $0.90 < \gamma < 0.95$ 表示一条平滑的直线; $0.95 < \gamma < 0.99$ 表示一条良好的直线; $\gamma > 0.99$ 表示线性关系很好。

§ 3 习题与解答

I. 习题

一、问答题

1. 要求分析结果达 0.1% 的准确度,问减重法称量时,至少称多少 g? 滴定时,所用体积至少要多少 mL?
2. 消除测量过程中系统误差的主要途径是什么? 消除偶然误差的主要途径是什么?
3. 请解释既然有了绝对误差的概念,为何还引入相对误差的概念来描述测定结果的准确与否?
4. 设计一种新的方法测定某物质的含量,与经典的测定方法比较,两种方法各平行测定 5 次,如何判断新方法是否可行?

二、选择题

1. 某人对试样测定 5 次,求得各次测定值 x_i 与 $\bar{x}$ 的偏差 d 分别为: +0.04, -0.02, +0.01, +0.06, -0.01。此偏差计算结果是()。
 - A. 正确的
 - B. 不正确
 - C. 说明测定误差小
 - D. 说明测定误差大
2. 为下列操作选用合适的仪器。
 - (1) 量取未知浓度的溶液作被测液();
 - (2) 配制 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液(直接法)();
 - (3) 量取浓盐酸配制盐酸的标准溶液()。
 - A. 量筒
 - B. 移液管
 - C. 容量瓶
 - D. 试剂瓶
3. 在定量分析中,精密度与准确度之间的关系是()。
 - A. 精密度高,准确度必然高
 - B. 准确度高,精密度也就高
 - C. 精密度是保证准确度的前提
 - D. 准确度是保证精密度的前提
4. 关于偶然误差叙述正确的是()。
 - A. 大小误差出现的几率相等
 - B. 正负误差出现的几率相等
 - C. 正误差出现的几率大于负误差
 - D. 负误差出现的几率大于正误差
5. 对置信区间的正确理解是()。
 - A. 一定置信度下,以真值为中心包括平均值的区间
 - B. 一定置信度下,以平均值为中心包括真值的区间
 - C. 真值落在某一可靠区间的几率
 - D. 在一定置信度下,以真值为中心的可靠范围
6. 有两组分析数据,要比较它们精密度有无显著性差异,应当用()。
 - A. F 检验
 - B. t 检验
 - C. G 检验
 - D. Q 检验
7. 实验室一般进行少量多次的平行测定,则其平均值的置信区间为()。
 - A. $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S / \sqrt{n}$
 - B. $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot S$
 - C. $\mu = \bar{x} \pm u \sigma$
 - D. $\mu = \bar{x} \pm u \cdot \sigma / \sqrt{n}$
8. 下列各数中,有效数字位数是 4 位的是()。

A. $\text{CaO}\% = 25.30$ B. $[\text{H}^+] = 0.0235 \text{ mol/L}$ C. $\text{pH} = 10.46$ D. $W = 420 \text{ kg}$

9. 若试样分析结果准确度好,但精密度不好,其原因不可能是()。

A. 试样不均匀

B. 使用试剂含有影响测定的杂质

C. 有过失操作

D. 使用的容量仪器未经校正

10. 下列情况对分析结果产生什么影响?

(1) 标定 HCl 标准溶液时,基准物 Na_2CO_3 中含少量 NaHCO_3 () ;

(2) 配制标准溶液后,溶液未摇匀() ;

(3) 将称好的基准物质倒入湿的锥形瓶中() ;

(4) 把热溶液转移至容量瓶立即稀释至刻度线,其浓度() 。

A. 正误差

B. 负误差

C. 无影响

D. 结果混乱

三、计算题

1. 计算下列各式的结果:

(1) $7.9936 \div 0.9967 - 5.02$ (2) $0.414 \div (31.3 \times 0.05307)$ (3) $(1.276 \times 4.17) + 1.7 \times 10^{-4} - (0.0021764 \times 0.0121)$ (4) $\frac{2.52 \times 4.10 \times 15.04}{6.15 \times 10^4}$ (5) $\text{pH} = 1.05, [\text{H}^+] = ?$

2. 一位气相色谱操作新手,要确定自己注射样品的精密度。他注射了 10 次,每次 $0.5 \mu\text{L}$,量得色谱峰高分别为: 142.1, 147.0, 146.2, 145.2, 143.8, 146.2, 147.3, 150.3, 145.9, 151.8 mm。

求标准偏差与相对标准偏差,并作出结论(有经验的色谱工作者,很容易达到 $\text{RSD} = 1\%$ 或更小)。

3. 对某标准溶液平行标定 6 次,其浓度分别为 0.1029, 0.1060, 0.1036, 0.1032, 0.1018 和 0.1034 mol/L,问上述 6 次测定值中,0.1060 是否为逸出值(Crubb's 检验)? 计算其平均值和 95% 置信度时平均值的置信区间。

4. 甲、乙两人,同时用同一方法测定同一试样 AR 级乙酸的含量(%)。分析结果如下:

甲: 36.40, 36.42, 36.40, 36.41, 36.42, 36.40 (%)

乙: 36.44, 36.47, 36.43, 36.46, 36.44, 36.43, 36.47, 36.41 (%)

问(1) 有无逸出值? (2) 谁的精密度好? (3) 乙测得的平均值是否高于甲?

II. 习题解答与提示

一、问答题

1. 提示:要从各仪器的准确度及相对误差的角度来分析答题。

2. 提示:回答此题应从系统误差和偶然误差的来源答起,然后对应于各不同来源,对应答出减免方法,最好各类系统误差举一例。

3. 提示:因 d 相同时,测量值大时,相对误差小;反之,相对误差大。因此,相对误差才能真正体现在具体测定结果的准确程度。

4. 提示:① 先进行 G 或 Q 检验判断有无逸出值;② 进行 F 检验看精密度有无显著差异;

③ t 检验看两种测定方法有无显著差异。

($G \rightarrow F \rightarrow t$)

二、选择题

1. B 2. B C A 3. C 4. B 5. B 6. A 7. A 8. A 9. A C 10. A D C A

三、计算题

1. (1) 3.00 (2) 0.249 (3) 5.34 (4) 2.53×10^{-3} (5) 8.9×10^{-2}

2. 146.6 mm, 2.8 mm, 1.9% (新手进样精密度较差)。

3. $G < G_{6,0.05}$, 故 0.106 0 不属于逸出值; $\bar{x} = 0.1035 \text{ mol/L}$, $\mu = 0.1035 \pm 0.015$ 。

4. (1) 无逸出值; (2) $S_{\text{甲}} < S_2$, 但因 $F < F_{0.05,7,5}$, 两人精密度无显著差异; (3) $t > t_{0.05,12}$, 说明 $\bar{x}_Z$ 明显高于 $\bar{x}_{\text{甲}}$ 。

第二章 酸碱滴定法

§ 1 基本概念

酸碱:凡能给出质子的物质是酸,能接受质子的物质是碱。

酸的浓度:在一定体积的溶液中含某种酸溶质的量为酸的浓度。

酸度:溶液中氢离子的浓度,严格讲是氢离子活度,用 pH 表示。

溶剂的质子自递反应 (autoprotolysis reaction):在溶剂分子间发生的质子转移反应称为溶剂的质子自递反应。

分布系数:溶液中某种酸碱组分的平衡浓度占其总浓度的分数。

质子条件式 (proton balance equation):酸碱反应达到平衡时,酸失去的质子数等于碱得到的质子数。表达这种酸与碱之间质子得失的关系式为质子条件式。

酸碱指示剂 (acid-base indicator):是一些有机弱酸或弱碱,其共轭酸与其共轭碱具有不同的结构,呈现不同的颜色。

指示剂的变色范围 (colour change interval):酸碱指示剂的变色范围指酸碱指示剂发生颜色突变的 pH 范围。

酸碱滴定突跃和突跃范围:在酸碱滴定过程中,溶液 pH 值的突变称为滴定突跃;突跃所在的 pH 范围为突跃范围。

化学计量点 (stoichiometric point):当化学反应按计算关系完全作用,即滴入标准溶液物质的量与待测组分物质的量恰好符合化学反应式所表示的计量关系,称反应达到了化学计量点。

滴定终点:滴定分析中,借助指示剂变色来确定化学计量点的到达,故指示剂的变色点称为滴定终点。

滴定误差 (titration error):由滴定终点与化学计量点不相符合引起的相对误差。

§ 2 基本原理

酸碱滴定法是滴定分析中最重要的方法之一,以水溶液中的质子转移为基础,对酸、碱以及能与酸碱发生质子转移反应的物质进行定量分析,应用广泛。

一、定义与概念

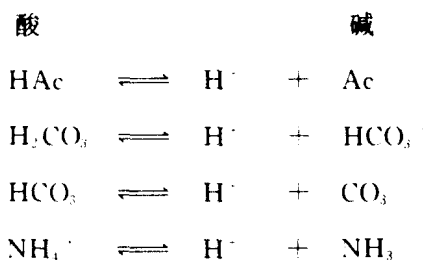
1. 酸碱定义

凡能给出质子的物质为酸;能接受质子的物质为碱。



HA 与 A⁻ 互为共轭酸碱对。

例如:



由以上几对共轭酸碱,可知:(1) 酸、碱可以是中性分子,阳离子、阴离子;(2) 酸、碱是相对的;(3) 共轭酸碱对酸越强,其共轭碱越弱,反之亦然。

2. 酸碱强度

酸碱强度用平衡常数 K_a 、 K_b 来衡量, K_a (K_b) 越大,酸(碱)越强。在水溶液中共轭酸碱对的离解常数 K_a 与 K_b 间的关系为:

$$K_a \cdot K_b = K_w \text{ 或 } pK_a + pK_b = pK_w \quad (2.1)$$

可见,酸越强,其共轭碱越弱,反应亦然。

在一系列讨论多元酸碱的问题和选择等题目中,要注意它们的多级离解过程中,酸与碱的对应关系。

例如 H_3PO_4 在水溶液中存在多个共轭酸碱对,多级离解平衡常数间的关系为:

$$K_w = K_{a_1} \cdot K_{b_1} = K_{a_2} \cdot K_{b_2} = K_{a_3} \cdot K_{b_3}$$

例1 计算 HS 的 K_b 值(已知: H_2S 的 $K_{a_1} = 5.1 \times 10^{-8}$)。

解: $HS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

$$\text{则 } K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.1 \times 10^{-8}} = 2.0 \times 10^{-7}$$

3. 分布系数

溶液中某酸碱组分的平衡浓度占其总浓度(分析浓度)的分数。

对于一元弱酸,如醋酸在溶液中以 HAc 和 Ac⁻ 两种形式出现,设 C 为 HAc 的总浓度, [HAc]、[Ac⁻] 表示 HAc 和 Ac⁻ 的平衡浓度,则各分布系数 δ 为:

$$\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{C} = \frac{[HAc]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (2.2)$$

$$\delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (2.3)$$

$$\delta_{HAc} + \delta_{Ac^-} = 1$$

对于二元酸,例如草酸,则有:

$$\begin{aligned} \delta_{H_2C_2O_4} &= \frac{[H_2C_2O_4]}{[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]} \\ &= \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\delta_{HC_2O_4^-} = \frac{K_{a_1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (2.5)$$

$$\delta_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (2.6)$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + \delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$$

可见,酸、碱某存在形式的多少取决于该酸碱物质的性质和溶液中 H^+ 的浓度,而与其总浓度无关。分布系数大小,能定量说明溶液中各种酸碱组分分布的情况。

例2 计算 $\text{pH}=5.00$ 时, HAc 和 Ac^- 的分布系数。

$$\text{解: } \delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.76 \times 10^{-5} + 1.0 \times 10^{-5}} = 0.36$$

$$\delta_{\text{Ac}^-} = 1 - \delta_{\text{HAc}} = 0.64$$

若以 pH 值为横坐标,分布系数为纵坐标,可得分布曲线图 2-1,由分布曲线可看出在不同 pH 下,各存在形式分布的多少。可见 δ_{Ac^-} 随溶液 pH 值的增大而增大, δ_{HAc} 则随溶液 pH 值的增大而减小。当 $\text{pH} = K_a (4.74)$ 时, $\delta_{\text{HAc}} = \delta_{\text{Ac}^-} = 0.50$, HAc 与 Ac^- 各占 50%; $\text{pH} < \text{p}K_a$, 主要存在形式是 HAc ; $\text{pH} > \text{p}K_a$, 主要存在形式是 Ac^- 。

对于多元酸各存在形式的分布与此类似,可类推。

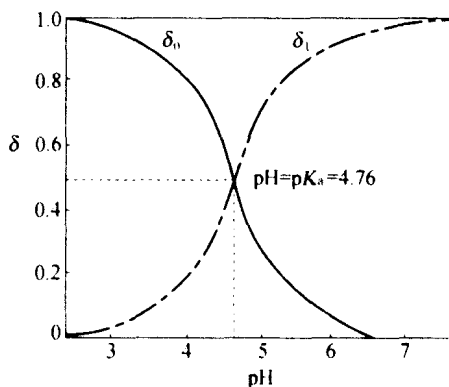


图 2-1 醋酸溶液中 HAc 、 Ac^- 分布系数与溶液 pH 值的关系曲线

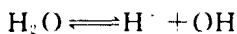
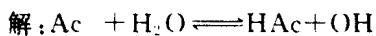
4. 溶液 pH 的计算

酸碱反应达到平衡时,酸失去的质子数应等于碱得到的质子数。这种质子等衡关系的数学表达式称为质子条件式。此式是处理酸碱平衡计算问题的基本关系式,应能熟练掌握。

(1) 质子条件式

在书写质子条件式时,简单的方法是零水准法。该方法是选择溶液中大量存在并参加质子转移的物质为“零水准”。然后根据质子转移数目相等的关系写出质子条件式。

例3 写出 NaAc 溶液的质子条件式。



零水准	得质子产物	失质子产物
Ac^-	HAc	OH^-
H_2O	H^+	OH^-

对应于零水准,质子得失均为 1,故其质子条件式(PBE)为:

$$[\text{HAc}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

例4 写出 H_2CO_3 溶液的质子条件式。

