



高等学校理工类课程学习辅导丛书

分析 化学

内容精选与习题解答

陈兴国 何 疆 编
陈宏丽 陈永雷



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



013046340

高等学校理工类课程学习辅导丛书

065
107

分析化学

内容精选与习题解答

Fenxi Huaxue Neirong Jingxuan yu Xiti Jieda



陈兴国 何 疆 编
陈宏丽 陈永雷



北航

C1652716



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

065
107

013048240

内容提要

本书是陈兴国等编《分析化学》的配套学习参考书。全书章序设置与主教材一致,包括绪论、定量分析概论、分析化学中的误差和数据处理、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、吸光光度法、分析化学中的分离方法和富集技术、复杂物质分析。各章设内容简介和思考题、习题详解两部分。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类专业本科生学习分析化学课程和考研复习时的参考书,也可供从事化学及相关专业教学和科研工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学内容精选与习题解答 / 陈兴国等编. --北京:高等教育出版社, 2013. 6
ISBN 978-7-04-037216-8

I. ①分… II. ①陈… III. ①分析化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 072884 号

策划编辑 鲍浩波	责任编辑 鲍浩波	封面设计 李卫青	插图绘制 宗小梅
版式设计 王艳红	责任校对 刘丽娟	责任印制 毛斯璐	

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 国防工业出版社印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 14
字 数 250 千字
购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2013 年 6 月第 1 版
印 次 2013 年 6 月第 1 次印刷
定 价 20.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 37216-00

前 言

分析化学是一门充满活力、蓬勃发展的经典学科。近年来,随着分析化学基本理论和应用的发展,高等学校分析化学的教学体系和教学内容发生了巨大变化,并面临着新的问题,这主要表现在分析化学的新理论和应用需要及时介绍给学生,但教学学时数有了一定的减少。为此,广大教师和学生迫切需要一本既能反映分析化学的新进展又与所用教材紧密联系的习题解答参考书。为此,我们编写了这本《分析化学内容精选与习题解答》。

本书根据兰州大学陈兴国等编的《分析化学》安排内容,章序与教材同步,共分十章,分别是:绪论、定量分析概论、分析化学中的误差和数据处理、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、吸光光度法、分析化学中的分离方法和富集技术、复杂物质分析。本书每章首先对其内容进行了简要介绍,然后对思考题和习题进行了尽可能详细的解答。

编者建议读者在使用本书时,应先自己对思考题和习题进行解答,然后再与书中所提供的解答进行比较,发现自己存在的问题并进行改正,以便获得事半功倍的效果。

本书第1、2、4、5、7、10章由陈兴国编写,第3章由陈永雷编写,第6、8章由何疆编写,第9章由陈宏丽编写,最后由陈兴国统稿。在本书编写过程中,得到许多同事的支持和帮助,在此一并致谢。

由于编者水平所限,书中肯定会存在缺点和错误,敬请有关专家、同行和读者指正。

编 者

2012年于兰州大学

目 录

第 1 章 绪论	1
一、内容简介	1
二、思考题、习题详解	4
第 2 章 定量分析概论	5
一、内容简介	5
二、思考题、习题详解	9
第 3 章 分析化学中的误差和数据处理	17
一、内容简介	17
二、思考题、习题详解	28
第 4 章 酸碱滴定法	42
一、内容简介	42
二、思考题、习题详解	51
第 5 章 络合滴定法	76
一、内容简介	76
二、思考题、习题详解	85
第 6 章 氧化还原滴定法	99
一、内容简介	99
二、思考题、习题详解	105
第 7 章 重量分析法和沉淀滴定法	127
一、内容简介	127
二、思考题、习题详解	134
第 8 章 吸光光度法	150
一、内容简介	150
二、思考题、习题详解	158
第 9 章 分析化学中的分离方法和富集技术	173
一、内容简介	173
二、思考题、习题详解	189
第 10 章 复杂物质分析	207
一、内容简介	207
二、思考题、习题详解	212
主要参考书目	215

第 1 章 绪 论

一、内 容 简 介

1. 分析化学的任务和作用

分析化学(analytical chemistry)是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门科学。分析化学的任务是鉴定物质的化学组成、测量各组成的含量、确定物质的化学结构。

分析化学在化学学科的发展、国民经济的发展、环境保护、资源的科学开发和利用、国防和国家公共安全和科学技术的发展中具有非常重要的作用。

2. 分析方法的分类

根据分析任务、分析对象、方法原理、操作方式和具体要求的不同,分析方法可分为许多种类。

(1) 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析(qualitative analysis):鉴定物质是由哪些元素、原子团、官能团或化合物所组成的。

定量分析(quantitative analysis):测定物质中有关组分的含量或纯度。

结构分析(structure analysis):研究物质的分子结构和晶体结构。

(2) 无机分析和有机分析

无机分析(inorganic analysis):分析对象为无机物。在无机分析中,主要进行定性和定量分析,有些情况下需要做结构分析。

有机分析(organic analysis):分析对象为有机物。在有机分析中,主要进行官能团的鉴定、元素或化合物的定性和定量分析以及分子结构的确定。

(3) 常量分析、微量分析和痕量分析

根据分析时所需试样量的不同,分析方法的分类如表 1-1 所示。

表 1-1 按试样用量分类的分析方法

方法名称	所需试样质量/mg	所需试液体积/mL
常量分析(macro analysis)	100~1 000	10~100
半微量分析(semimicro analysis)	10~100	1~10
微量分析(micro analysis)	0.1~10	0.01~1
超微量分析(ultramicro analysis)	<0.1	<0.01

依据所分析的组分在试样中的相对含量,分析方法的分类如表 1-2 所示。

表 1-2 按被测组分含量分类的分析方法

方法名称	相对含量/%
常量组分分析(macro component analysis)	>1
微量组分分析(micro component analysis)	0.01~1
痕量组分分析(trace component analysis)	<0.01

(4) 化学分析和仪器分析

① 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久,是分析化学的基础,又称经典分析法,主要有滴定分析(容量分析)法和重量分析法等。

a. 滴定分析法:将已知准确浓度的试剂溶液由滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到化学反应完全为止。根据被测物质与试剂之间的化学计量关系,通过测量所消耗的试剂溶液的体积,从而求得被测组分的含量。

b. 重量分析法:根据反应产物(通常是沉淀)的质量确定被测组分在试样中的含量。

② 仪器分析法

以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法,称为物理化学分析法。由于这类方法都需要使用较特殊的仪器,所以一般称为仪器分析法。最主要的仪器分析法有以下几种。

a. 光学分析法:根据物质的光学性质所建立的分析方法称为光学分析法,主要包括分子光谱法、原子光谱法和其他光谱法。

b. 电化学分析法:根据物质在溶液中的电化学性质所建立的分析方法称为电化学分析法,主要包括电位分析法、电重量法、库仑法、伏安法和电导分析法等。

c. 热分析法:根据测量体系的温度与某些性质(如质量、反应热或体积)间的动力学关系所建立的分析方法称为热分析法,主要包括热重量法、差示热分析法

和测温滴定法等。

d. 色谱法:色谱法是用于分离和测定结构和性质十分相似的物质的一种现代分离分析技术,主要包括气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法等。

近年来发展起来的基于质谱、核磁共振波谱、X 射线衍射、电子显微镜分析、毛细管电泳等大型仪器设备的分离分析方法使得分析手段更为强大。

(5) 例行分析和仲裁分析

根据分析工作的性质,还可分为例行分析和仲裁分析。

在生产实践中,化验室日常进行的分析称为例行分析,又叫常规分析。当不同单位对某一产品的分析结果有争议时,由权威单位用指定的方法(如国标)对试样进行分析,以裁决原分析结果准确与否,这种分析工作称为仲裁分析。

此外,根据分析时化学反应进行的方式,分析方法又可分为湿法分析和干法分析。

3. 分析化学发展简史与趋势

分析化学的起源可以追溯到古代的炼金术,早期的化学主要是分析化学。在科学发展史上,无机定性分析对元素的发现起过重要作用,定量分析对相对原子质量的测定、定比定理、倍比定理等许多化学基本定律及理论的确立,矿产资源的勘察利用等,作出过巨大的贡献。

20 世纪以来,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次是在 20 世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,建立了酸碱、络合(配位)、沉淀、氧化还原等溶液中的四大平衡理论,为分析化学提供了理论基础,使其发展为一门独立的学科。第二次变革发生在 20 世纪 40 年代以后的几十年间,由于物理学和电子学的迅速发展,新的检测方法和技术的不断出现,使分析化学从以化学分析为主的经典分析化学发展为以仪器分析为主的近代分析化学。从 20 世纪 70 年代末起,以计算机应用为主要标志的信息时代为分析化学的第三次变革提供了良好的机遇。随着工农业生产和现代科学技术特别是生命科学、材料科学、环境科学的迅猛发展,对分析化学提出了更高的要求,分析化学除了提供“有什么”和“有多少”的信息之外,还必须提供在复杂体系中相关物质更全面的信息。从常量到微量、痕量及微粒分析,从元素组成到形态分析,从总体到微区表面分布及逐层分析,从宏观组分到微观结构分析,从静态到动态分析,从破坏试样到无损分析,从离线到在线分析,从以手工操作为主到自动化分析等。为了满足上述要求,分析化学广泛吸收了当代科学技术的最新成就,应用信息科学和其他科学的新技术,在深入开展化学分析、仪器分析新方法和分离富集技术的理论研究和技术研究的基础上,建立了许多高选择性、高灵敏度、高准确度的新方法和新技术。

分析化学今后将继续沿着高灵敏度(分子级、原子级水平)、高选择性、准确、

快速、简便、经济、绿色、分析仪器自动化、数字化、智能化、信息化的方向发展,成为一门多学科综合性的信息科学,在生物、医学、药物、环境、能源、材料、安全等前沿领域发挥重要作用。

二、思考题、习题详解

思 考 题

1. 分析化学对化学其他分支学科的发展有何重要作用? 其他分支学科的发展对分析化学的发展有何促进作用?

答: 分析化学的发展促进了其他学科的发展,如毛细管电泳技术的发展加快了人类基因组测序的完成,促进了生命科学的发展。其他学科的发展也极大促进了分析化学的发展,如物理学、信息科学的发展为分析化学提供了坚实的理论基础和信息处理技术,使分析化学进入了一个新的时代。

2. 分析化学目前最活跃的研究领域有哪些?

答: 略。

3. 分析化学对保证我国食品安全和公共安全有何重要作用?

答: 略。

4. 举例说明分析化学在临床检验中的应用。

答: 略。

第2章 定量分析概论

一、内容简介

定量分析的任务是测定试样中某种或某些组分的含量。本章对定量分析过程、结果表示方法、滴定分析法的特点和分类、滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式、基准物质和标准溶液、滴定分析的计算等进行了介绍。

1. 定量分析过程

定量分析过程,一般包括下述步骤:

a. 取样, b. 试样分解和分析试液的制备, c. 分离及测定, d. 计算分析结果, e. 分析结果的评价。关键是依据试样的组成选择合适的分析方法。

2. 定量分析结果的表示方法

(1) 被测组分化学形式的表示方法

被测组分的化学形式通常以 a. 被测组分的实际存在形式, b. 元素或氧化物的形式, c. 化合物的形式等表示。

(2) 被测组分含量的表示方法

① 固体试样

质量分数 w_B : 试样中被测物质 B 的质量 m_B 与试样质量 m_s 的比。

$$w_B = \frac{m_B}{m_s} \quad (2-1)$$

分析工作中通常使用的百分比符号“%”是质量分数的一种习惯表示方法,可理解为“ 10^{-2} ”。例如某铜合金中铜的质量分数 $w_{Cu} = 0.6438$, 习惯上表示为 $w_{Cu} = 64.38\%$ 。

② 液体试样

液体试样被测组分的含量有以下几种表示方式。

a. 质量分数 w_B : 被测组分 B 的质量与试液质量的比。用这种方式表示液体试样中被测组分含量的优点是数值不受温度的影响。当被测组分含量非常低

时,用此种方式表示时数值很小,不便于使用,可用科学计数法表示。

b. 体积分数 ϕ_B :被测组分 B 的体积 V_B 与试液体积 V_s 的比。

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_s} \quad (2-2)$$

c. 质量浓度 ρ_B :被测组分 B 的质量 m_B 与试液体积 V_s 的比。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_s} \quad (2-3)$$

③ 气体试样

气体试样中被测组分的含量通常用体积分数表示。

3. 滴定分析法概述

根据滴定时化学反应的类型,滴定分析法可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法;根据滴定进行的方式,滴定分析法可分为直接滴定法(direct titration)、返滴定法(back titration)、置换滴定法(replacement titration)和间接滴定法(indirect titration)。

(1) 滴定分析法的特点及对化学反应的要求

通常将已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)称为“滴定剂”。滴定是指将已知准确浓度的标准溶液(滴定剂)逐滴滴加到被测溶液中(或者将被测溶液滴加到标准溶液中)的过程。当加入的标准溶液与被测物质定量反应完全时(即恰好符合滴定反应式所表示的化学计量关系),反应到达了“化学计量点”(stoichiometric point,用 sp 表示)。化学计量点是一个理论点,通常需借助指示剂颜色的改变来确定,以便停止滴定。在滴定过程中,指示剂正好发生颜色变化的那一点(变色点)称为“滴定终点”(end point,用 ep 表示)。滴定终点和化学计量点不一定恰好吻合,由此造成的分析误差称为“终点误差”或“滴定误差”(titration error,用 E_t 表示)。

滴定分析法常用于常量组分的测定,有时也可用于微量组分的测定。滴定分析法操作简便、快速,可测定很多元素且有足够的准确度,应用广泛。

直接滴定方式对化学反应的要求如下:

a. 反应必须具有确定的化学计量关系,即反应必须按一定的反应方程式进行,无副反应。这是定量计算的基础。

b. 反应必须定量进行。在化学计量点时反应的完全程度应达到 99.9% 以上。

c. 反应能够迅速完成。对于速率较慢的反应,有时可通过加热或使用催化剂加快反应速率。

d. 有适当的确定反应化学计量点的方法。

(2) 基准物质和标准溶液

① 基准物质

基准物质(primary standard)是指用于直接配制标准溶液或标定标准溶液的物质,它必须符合以下要求:

a. 试剂的组成应与化学式完全一致。若含结晶水,如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,其结晶水的含量均应符合化学式。

b. 试剂的纯度应足够高(质量分数 $>99.9\%$)。

c. 试剂在通常情况下稳定,不易和空气中的 O_2 及 CO_2 反应,也不吸收空气中的水分。

d. 试剂参加滴定反应时,应按反应式定量进行,无副反应。

e. 试剂最好有较大的摩尔质量,以减少称量时的相对误差。

② 标准溶液

标准溶液(standard solution)是指已知准确浓度的溶液,其浓度应准确到四位有效数字,通常用物质的量浓度表示。分析化学中最常用的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

为了简化计算,常用滴定度(titer)表示标准溶液的浓度。滴定度是指每毫升标准溶液(滴定剂)相当于被测组分的物质的质量。即

$$T_{A/B} = m_B / V_A \quad (2-4)$$

式中, $T_{A/B}$ 为标准溶液 A 对被测组分 B 的滴定度, m_B 为被测组分 B 的质量(g), V_A 为标准溶液 A 的体积(mL)。滴定度的单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

如果滴定时固定试样的质量,则滴定度也可表示为每毫升标准溶液相当于被测组分在试样中的质量分数(%)。

在常量滴定分析中,选择标准溶液浓度大小的主要依据为

- 测定终点的敏锐程度;
- 测量标准溶液体积的相对误差;
- 被分析试样的组成和性质;
- 对分析结果准确度的要求。

标准溶液的配制方法有直接法和标定法两种。

a. 直接法:准确称取一定量的基准物质,溶解后配成一定体积的溶液,根据基准物质的质量和溶液的体积计算出该标准溶液的准确浓度。

b. 标定法:由于缺少相应的基准物质,许多标准溶液无法用直接法配制,此时可先以这类试剂配制近似于所需浓度的溶液,然后用基准物质或其他标准溶液通过标定确定其准确浓度。

(3) 滴定分析的计算

滴定分析法中涉及一系列的计算问题,如标准溶液的配制、标定和被测组分含量的计算等。

① 滴定剂与被滴定物质之间计量关系的确定

设滴定剂 T 与被滴定物质 B 按下述反应式反应:



n_B 、 n_T 间关系为

$$n_B = \frac{b}{t} n_T \quad \text{或} \quad n_T = \frac{t}{b} n_B \quad (2-5)$$

式中 $\frac{b}{t}$ 或 $\frac{t}{b}$ 称为化学计量数比。

应注意的是,滴定分析中涉及两个及以上的化学反应时,应根据所发生的所有化学反应确定实际参加反应的物质的化学计量数比。

② 标准溶液浓度的计算及物质的量浓度与滴定度的相互换算

a. 直接配制法:准确称取质量为 m_B (g) 的基准物质 B,将其定量溶解后配制成体积为 V_B (L) 的标准溶液,设基准物质 B 的摩尔质量为 M_B ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),其浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B} \quad (2-6)$$

b. 标定法:设用浓度为 c_T ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的标准溶液滴定体积为 V_B (mL) 的物质 B 的溶液,在终点时消耗该标准溶液 V_T (mL),滴定反应的化学计量数比为 $\frac{b}{t}$,其浓度为

$$c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B} \quad (2-7)$$

当用基准物质标定体积为 V_B (mL) 的溶液浓度时,设称取基准物质的质量为 m_T (g),其摩尔质量为 M_T ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),其浓度 c_B 的计算公式为

$$c_B = \frac{b m_T \times 1000}{t M_T V_B} \quad (2-8)$$

③ 标准溶液物质的量浓度与滴定度的关系

滴定度 $T_{T/B}$ 与滴定剂的物质的量浓度 c_T 、反应计量比 $\frac{b}{t}$ 及被测组分摩尔质量 M_B 之间的关系为

$$T_{T/B} = \frac{\frac{b}{t} c_T M_B}{1000} \quad (2-9)$$

④ 被测组分含量的计算

被测组分的质量分数的计算公式为

$$w_B = \frac{\frac{b}{t} \times c_T V_T \times M_B}{m_s \times 1000} \quad (2-10)$$

式中 c_T 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, V_T 的单位为 mL , M_B 的单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, m_s 的单位为 g 。

二、思考题、习题详解

思 考 题

1. 化学试剂一般分为优级纯、分析纯、化学纯、实验试剂等几种,对于大多数定量分析,应选用哪种等级的试剂?为什么?其标签纸的颜色是什么?其纯度用什么符号表示?

答:应选用分析纯试剂,其标签纸为红色,其纯度用 AR 表示。

2. 在标定 HCl 溶液的浓度时,十水合碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M = 286.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、碳酸氢钠 (NaHCO_3 , $M = 84.007 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M = 381.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 都可以作为基准物质,你认为选择哪一种更好?为什么?

答:用硼砂更好,因为称量的相对误差更小。

3. 置换滴定和间接滴定两种方式有什么区别?

答:两种滴定方式的区别在于:置换滴定法中被测组分所参与的反应不按反应式进行或伴有副反应,间接滴定法中被测组分不能与滴定剂直接反应。

4. 用基准 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时,下列情况对 HCl 的浓度会产生什么影响(偏高、偏低或无影响)?

a. 滴定时速度太快,附在滴定管壁的 HCl 标准溶液未完全流下来就读取消耗 HCl 溶液的体积;

b. 将 HCl 标准溶液倒入滴定管之前,没有用 HCl 溶液润洗滴定管;

c. 溶解锥形瓶中的 Na_2CO_3 时,多加了 50 mL 蒸馏水;

d. 配制 HCl 溶液时没有摇匀。

答:a. 偏低;b. 偏低;c. 无影响;d. 偏低。

5. 长期保存于放有干燥剂的干燥器中的优级纯 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可否用作标定 NaOH 溶液浓度的基准物质? 为什么?

答: 不能, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 会失去部分结晶水。

6. 用存放于无水 CaCl_2 干燥器中的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质标定 HCl 溶液, 对所标定 HCl 溶液的浓度有何影响?

答: 会使所标定的浓度偏低。

习 题

1. 定量分析过程一般包括哪些步骤? 试样为什么要有代表性? 在取样时如何保证试样的代表性?

答: 略。

2. 解释下列术语:

- a. 滴定分析法; b. 滴定剂; c. 化学计量点; d. (滴定) 终点;
e. 终点误差; f. 直接滴定; g. 返滴定; h. 置换滴定;
i. 间接滴定; j. 滴定度; k. 基准物质; l. 标准溶液;
m. 标定。

答: 略。

3. 用邻苯二甲酸氢钾作基准物质标定浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 若要求滴定时消耗 NaOH 溶液 $20 \sim 25 \text{ mL}$, 应称取邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 多少克? 若用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质, 应称取多少克? 依据计算结果说明标定 NaOH 溶液时选用哪种基准物质最好? 为什么?

解:

a. 由反应 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 可知, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 与 NaOH 的化学计量比为 $1:1$, 故有

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}$$

已知 $M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

当 $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ 时,

$$m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.41 \text{ g}$$

当 $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ 时,

$$m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.51 \text{ g}$$

b. 由反应 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 的化学计量比为 $1:2$, 故有

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 2 \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

已知 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ 时,

$$m = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.13 \text{ g}$$

当 $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ 时,

$$m = \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.16 \text{ g}$$

由上述计算可知,用邻苯二甲酸氢钾最好,因称量误差小。

4. 用 KMnO_4 测定铁矿石试样中 Fe_2O_3 的含量。若 KMnO_4 标准溶液的浓度为 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 矿样中 Fe_2O_3 的含量约为 65%。若欲使每次滴定消耗的 KMnO_4 标准溶液的体积在 20~25 mL 之间, 计算矿样的称量范围。

解:

由于 $1 \text{ MnO}_4^- \sim 5 \text{ Fe}^{2+} \sim \frac{5}{2} \text{ Fe}_2\text{O}_3$, 故有

$$\frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = \frac{65\% \times m_{\text{铁矿样}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

已知 $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $V_{\text{KMnO}_4} = 20 \text{ mL}$ 时,

$$m_{\text{铁矿样}} = \frac{\frac{5}{2} \times 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 159.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{65\%} \approx 0.25 \text{ g}$$

当 $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ 时,

$$m_{\text{铁矿样}} = \frac{\frac{5}{2} \times 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 159.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{65\%} \approx 0.31 \text{ g}$$

5. 欲配制用于在酸性介质中标定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 若要使标定时两种溶液消耗的体积相等, 配制的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的浓度为多大? 配制 100 mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?

解:

由反应 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 可知, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 KMnO_4 的化学计量比为 5:2, 故有

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} : c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = 5 : 2$$

欲使 $V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = V_{\text{KMnO}_4}$, 则

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{2V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{5 \times 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 100 mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 质量为

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 134.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.34 \text{ g}$$

6. 某钢铁公司化验室经常需对铁矿石试样中铁的含量进行测定。当使用 $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液时, 欲从滴定管上直接读得 Fe 的质量分数 (%), 分析时应称取铁矿石试样多少克?

解: 设应称取该铁矿石试样质量为 m , 由反应 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 可知

$$\frac{m \times \text{Fe}\%}{55.845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100 \text{ mL}} : \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} = 6 : 1$$

由题意, $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \text{Fe}\%$, 则

$$\begin{aligned} m &= \frac{6 \times c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 55.845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{1000} \\ &= \frac{6 \times 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 55.845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100 \text{ mL}}{1000} = 0.5586 \text{ g} \end{aligned}$$

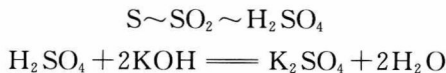
7. 某 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的浓度为 $5.500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 试求其对于 Fe_3O_4 的滴定度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

解:

$$\begin{aligned} T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4} &= 2c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2 \times \frac{5.500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{294.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 231.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.658 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

8. 将含硫有机试样 0.4028 g 在氧气中燃烧使其中的 S 氧化为 SO_2 , 用预中和过的 H_2O_2 吸收 SO_2 使其全部转化为 H_2SO_4 , 当用 $0.1080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 标准溶液滴定至终点时, 消耗 24.12 mL 。求试样中硫的质量分数。

解: 由反应



可知

$$n_{\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}, n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5n_{\text{KOH}},$$