

高等院校教材同步辅导及考研复习用书

spark® 星火·燎原

丛书主编 马德高

# 分析化学

## 辅导及习题精解

(武汉大学·第五版)

上册

本册主编 国伟林

教材习题全解 指导同步学习  
考研真题精讲 剖析考研重点



延边大学出版社  
Yanbian university press

丛书主编 马德高

# 分析化学

## 辅导及习题精解

(武汉大学第五版)

上册

藏书章

本册主编 国伟林



延边大学出版社  
Yanbian university press

## 图书在版编目(CIP)数据

分析化学辅导及习题精解：武汉大学第5版. 上册 /  
马德高主编. — 延吉：延边大学出版社，2011.7(2012.7重印)  
ISBN 978-7-5634-1820-6

I. ①分… II. ①马… III. ①分析化学—高等学校—  
教学参考资料 IV. ①065

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第136235号

---

### 分析化学辅导及习题精解(上册)

---

主编：马德高

责任编辑：何方

出版发行：延边大学出版社

社址：吉林省延吉市公园路977号

邮编：133002

网址：<http://www.ydcbs.com>

E-mail：[ydcbs@ydcbs.com](mailto:ydcbs@ydcbs.com)

电话：0433-2732435

传真：0433-2732434

印刷：莒南县汇源印务有限公司

开本：880×1230 1/32

印张：8 字数：310千字

版次：2012年7月第1版第2次印刷

ISBN 978-7-5634-1820-6

---

定价：14.80元

# 前 言

《分析化学》是化工专业最重要的一门基础课之一,也是报考专业硕士研究生的专业考试科目。武汉大学主编的《分析化学》是一套深受读者欢迎并多次获奖的优秀教材,被全国许多院校采用,也是许多学校硕士研究生入学考试的指定教材。武汉大学主编的《分析化学》(第五版)保持了一贯的体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点,并根据近代学科发展的潮流,做了相应的调整,进一步强调提高学生的综合素质并激发学生的创新能力。为帮助、指导广大读者学好这门课程,我们编写了这本与武汉大学主编的《分析化学(上册)》(第五版)完全配套的《分析化学辅导及习题精解(上册)》,以帮助加深对基本概念的理解,加强对基本解题方法与技巧的掌握,进而提高学习能力和应试水平。

本书共分十一章。章节的划分与教材一致。每章包括五大部分内容:

一、知识结构及内容小结:先用网络结构图的形式揭示出本章知识点之间的有机联系,以便于学生从总体上系统地掌握本章知识体系和核心内容;然后简要对每节涉及的基本概念和基本公式进行了系统的梳理,并指出理解与应用基本概念、公式时需注意的问题以及各类考试中经常考查的重要知识点。

二、经典例题解析:精选部分反映各章基本知识点和基本方法的典型例题——其中部分例题选自名校考研真题,给出了详细解答,以提高读者的综合解题能力。

三、历年考研真题评析:精选全国众多知名高校的研究生入学考试真题,做了精心深入的解答。

四、教材习题全解:对教材里该章节全部习题作详细解答,与市面上习题答案不全的某些参考书有很大的不同。在解题过程中,对部分有代表性的习题,设置了“思路探索”以引导读者尽快找到解决问题的思路和方法;

安排有“方法点击”来帮助读者归纳解决问题的关键、技巧与规律。有的习题还给出了一题多解,以培养读者的分析能力和发散思维能力。

五、同步自测题及参考答案:精选有代表性、测试价值高的题目(有些题目选自历年考研真题),以检测学习效果,提高应试水平。

全书内容编写系统、新颖、清晰、独到,充分体现了如下三大特色。

一、知识梳理清晰、简洁:直观、形象的图表总结,精炼、准确的考点提炼,权威、独到的方法归纳,将教材内容抽丝剥茧、层层展开,呈现给读者简明扼要、层次分明的知识结构,便于读者快速复习、高效掌握,形成稳固、扎实的知识网,为提高解题能力和思维水平夯实基础。

二、能力提升迅速、持续:所有重点、难点、考点,统统归纳为一个个在考试中可能出现的基本题型,然后针对每一个基本题型,举出丰富的精选例题、考研例题,举一反三、深入讲解,真正将知识掌握和解题能力提升高效结合、一举完成。

三、联系考研密切、实用:本书既是一本教材同步辅导,也是一本考研复习用书,书中处处联系考研:例题中有考研试题,同步自测中也有考研试题,更不用说讲解中处处渗透考研经常考到的考点、重点等,为的就是让同学们同步完成考研备考,达到考研要求的水平。

本书注意博采众家之长,参考了多本同类书籍,吸取了不少养分。在此向这些书籍的编著者表示感谢。由于我们水平有限,书中疏漏与不妥之处,在所难免,敬请广大读者提出宝贵意见,以便再版时更正、改进。

编者

# 目 录

<b>第 1 章 概 论</b> .....	(1)
本章知识结构及内容小结 .....	(1)
经典例题解析 .....	(5)
历年考研真题评析 .....	(7)
本章教材习题全解 .....	(9)
同步自测题及参考答案 .....	(16)
<b>第 2 章 分析试样的采集与制备</b> .....	(20)
本章知识结构及内容小结 .....	(20)
经典例题解析 .....	(24)
历年考研真题评析 .....	(25)
本章教材习题全解 .....	(26)
同步自测题及参考答案 .....	(28)
<b>第 3 章 分析化学中的误差与数据处理</b> .....	(30)
本章知识结构及内容小结 .....	(30)
经典例题解析 .....	(38)
历年考研真题评析 .....	(41)
本章教材习题全解 .....	(42)
同步自测题及参考答案 .....	(52)
<b>第 4 章 分析化学中的质量保证与质量控制</b> .....	(57)
本章知识结构及内容小结 .....	(57)
经典例题解析 .....	(64)
同步自测题及参考答案 .....	(66)
<b>第 5 章 酸碱滴定法</b> .....	(67)
本章知识结构及内容小结 .....	(67)
经典例题解析 .....	(74)
历年考研真题评析 .....	(76)
本章教材习题全解 .....	(79)
同步自测题及参考答案 .....	(92)
<b>第 6 章 络合滴定法</b> .....	(96)
本章知识结构及内容小结 .....	(96)

经典例题解析 .....	(103)
历年考研真题评析 .....	(105)
本章教材习题全解 .....	(107)
同步自测题及参考答案 .....	(121)
<b>第 7 章 氧化还原滴定法</b> .....	(126)
本章知识结构及内容小结 .....	(126)
经典例题解析 .....	(131)
历年考研真题评析 .....	(134)
本章教材习题全解 .....	(135)
同步自测题及参考答案 .....	(153)
<b>第 8 章 沉淀滴定法和滴定分析小结</b> .....	(158)
本章知识结构及内容小结 .....	(158)
经典例题解析 .....	(160)
历年考研真题评析 .....	(161)
本章教材习题全解 .....	(163)
同步自测题及参考答案 .....	(165)
<b>第 9 章 重量分析法</b> .....	(170)
本章知识结构及内容小结 .....	(170)
经典例题解析 .....	(175)
历年考研真题评析 .....	(177)
本章教材习题全解 .....	(179)
同步自测题及参考答案 .....	(194)
<b>第 10 章 吸光光度法</b> .....	(198)
本章知识结构及内容小结 .....	(198)
经典例题解析 .....	(202)
历年考研真题评析 .....	(204)
本章教材习题全解 .....	(206)
同步自测题及参考答案 .....	(212)
<b>第 11 章 分析化学中常用的分离和富集方法</b> .....	(216)
本章知识结构及内容小结 .....	(216)
经典例题解析 .....	(223)
历年考研真题评析 .....	(225)
本章教材习题全解 .....	(226)
同步自测题及参考答案 .....	(231)
<b>期末测试题及参考答案(两套)</b> .....	(234)

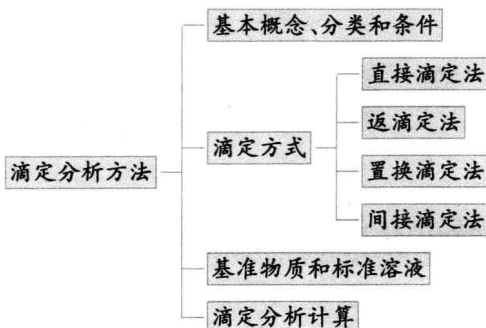
# 第 1 章 概 论

## 本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】







## 【本章内容小结】

## 1. 分析化学的定义

分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略以获取有关物质在相对时空内的组成和性质的信息的一门科学,又称为分析科学。

## 2. 分析方法分类



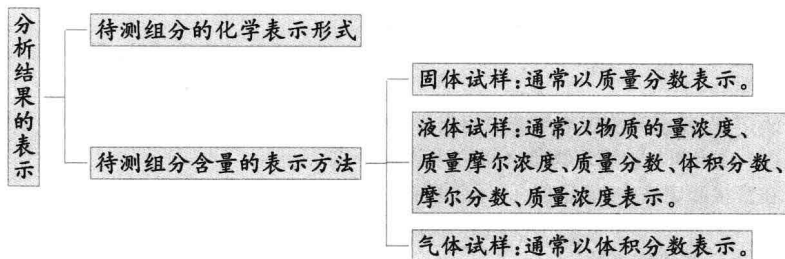
根据分析工作的性质分类

例行分析:一般实验室对日常生产过程中的产品质量指标进行检查控制的分析。

仲裁分析:不同企业部门间对产品质量和分析结果有争议时,请权威的分析测试部门进行裁判的分析。

### 3. 分析化学过程及分析结果的表示

分析化学过程通常包括取样、试样的处理与分解、分离与富集、分析方法的选择和分析测定、分析结果的计算与评价。



### 4. 滴定分析法

滴定分析法:将一种已知准确浓度的试剂溶液(即标准溶液)滴加到被测物质的溶液中,或将被测物质的溶液滴加到标准溶液中,直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应完为止,然后根据试剂溶液的浓度和用量,计算被测物质的含量。

滴定剂:已知准确浓度的试剂溶液。

滴定:将滴定剂从滴定管中滴加到被测物质溶液中的过程。

化学计量点:标准溶液与被测物质按化学反应的计量关系恰好完全反应时,反应达到了化学计量点,简称计量点,以  $sp$  表示。

滴定终点:滴定过程中指示剂颜色改变的那一点,用  $ep$  表示,一般情况滴定终点在化学计量点附近。

滴定方式:包括直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法。

滴定分析对化学反应的要求:反应必须具有确定的化学计量关系,即反应按一定反应方程式进行;反应必须定量进行;必须具有较快的反应速度;必须有适当简便的方法确定滴定终点。

### 5. 基准物质和标准溶液

基准物质:能用以直接配制标准溶液或标定溶液准确浓度的物质。

基准物质的要求:试剂的组成与化学式完全相符,若含结晶水,如  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  等,其结晶水的含量均应符合化学式;试剂的纯度足够高(质量分数在 99.9% 以上);性质稳定,不易与空气中的  $O_2$  及  $CO_2$  反应,亦不吸收空气中的水分;试剂参加滴定反应时,应按反应定量进行,没有副反应。

标准溶液:具有准确浓度的试剂溶液,在滴定分析中常用作滴定剂。

标准溶液  
配制方法

直接法:准确称取一定量基准物质,溶解后配成一定体积的溶液,根据物质质量和溶液体积,即可计算出该标准溶液的准确浓度。

标定法:有很多物质不能直接用来配制标准溶液,但可将其先配制成一种近似于所需浓度的溶液,然后用基准物质(或已经用基准物质标定过的标准溶液)来标定它的准确浓度。

## 6. 滴定分析中的计算

## (1) 标准溶液浓度的表示方法

物质B的物质的量浓度:单位体积溶液中所含溶质B的物质的量,用符号  $c_B$  表示,单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

滴定度:每毫升滴定剂溶液中相当于被测物质的质量(克或毫克)。

## (2) 滴定剂与被滴定物质之间的计量关系

在直接滴定法中,滴定剂 T(标准溶液)与被滴定物质 B 有下列化学反应



式中 C 和 D 是滴定产物。

$$n_T : n_B = t : b$$

即

$$n_B = \frac{b}{t} n_T \text{ 或 } n_T = \frac{t}{b} n_B$$

## (3) 标准溶液浓度计算

## a. 直接配制法

设基准物质 B 的摩尔质量为  $M_B (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ , 质量为  $m_B (\text{g})$ , 则物质 B 的物质的量为

$$n_B = m_B / M_B$$

若将其配制成体积为  $V_B (\text{L})$  的标准溶液, 它的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B}$$

亦可表示为

$$m_B = c_B V_B M_B$$

## b. 标定法

以浓度为  $c_T (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  的标准溶液滴定体积  $V_B (\text{mL})$  的物质 B 溶液。若在化学计量点时, 用去标准溶液的体积为  $V_T (\text{mL})$ , 则滴定剂(标准溶液)与物质 B 的物质的量分别为

$$n_T = c_T V_T$$

$$n_B = c_B V_B$$

物质 B 的浓度为

$$c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B}$$

物质 B 的质量为

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$$

若以基准物质标定标准溶液,设所称基准物质的质量为  $m_T$ ,其摩尔质量为  $M_T$ ,则计算公式为

$$c_B = \frac{bm_T}{\Delta M_T V_B}$$

(4) 待测组分含量的计算

设试样的质量为  $m_s$  (g),测定其中待测组分 B 的质量为  $m_B$  (g),则待测组分在试样中的质量分数  $\omega_B$  为

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_s} = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$$

## 经典例题解析

**例 1** 称取含  $\text{La}_2\text{O}_3$  的试样 1.000 g,溶解后,加入足量草酸盐将溶液调节至弱碱性,使之定量沉淀为  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。沉淀洗涤、溶解后,以  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}^{4+}$  溶液滴定至终点,消耗 20.00 mL。计算试样中  $\text{La}_2\text{O}_3$  的质量分数。 $(M_r(\text{La}_2\text{O}_3) = 325.8)$

**【思路探索】** 有关返滴定的计算,该类计算可根据等物质的量规则或化学计量关系求解。

解:根据化学反应,存在以下关系:

$$\begin{aligned} \text{La}_2\text{O}_3 &\sim \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \sim 6\text{Ce}^{4+} \\ \omega_{\text{La}_2\text{O}_3} &= \frac{0.1000 \times 20 \times 1/6 \times 325.8}{1.000 \times 1000} \times 100\% = 10.86\% \end{aligned}$$

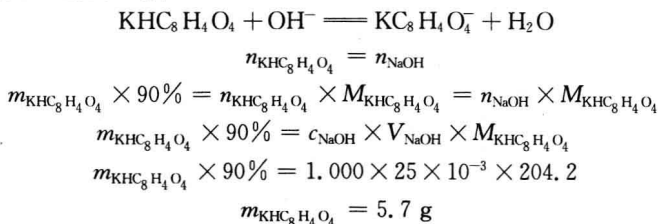
**例 2** 假如有一邻苯二甲酸氢钾试样,其中邻苯二甲酸氢钾含量约为 90%,其中杂质不与碱反应,今用酸碱滴定法测定其含量。如果采用浓度为  $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液滴定,欲控制滴定时碱溶液体积在 25 mL 左右,则:

(1) 需称取上述试样多少克?

(2) 以浓度为  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碱溶液代替  $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碱溶液滴定,重复上述计算。

(3) 通过上述计算结果,说明为什么在滴定分析中提出采用的滴定剂浓度为  $0.1 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解:(1) 滴定反应方程式为:



(2) 以浓度为  $0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碱溶液代替  $1.000\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的碱溶液滴定时。

$$\begin{aligned} n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= n_{\text{NaOH}} \\ m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times 90\% &= n_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \\ m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \times 90\% &= 0.010\ 0 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.2 \\ m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= 0.057\ \text{g} \end{aligned}$$

(3) 通过上述计算结果,可以发现滴定剂的浓度过大,所称取的样品量过大;滴定剂的浓度过小,所称取的样品量过小。所以,当滴定剂浓度控制在  $0.1 \sim 0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,需称取的样品量适中。

**例 3** 已知高锰酸钾溶液滴定度为  $T_{\text{CaCO}_3/\text{KMnO}_4} = 0.005\ 005\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求此高锰酸钾溶液的浓度及它对铁的滴定度。(  $n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-}$  )

**【思路探索】** 写出化学反应方程式,确定化学计量关系。根据滴定度的定义计算,即 1 mL 滴定剂相当于被测物质的克数。

$$\begin{aligned} \text{解:} \quad T_{\text{CaCO}_3/\text{KMnO}_4} &= \frac{5}{2} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{CaCO}_3}}{1\ 000} \\ \text{所以} \quad 0.005\ 005 &= \frac{5}{2} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4} \times 100.09}{1\ 000} \\ c_{\text{KMnO}_4} &= 0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

由化学反应可知:



所以

$$T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} = \frac{5}{1} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{Fe}}}{1\ 000} = \frac{5}{1} \times \frac{0.020\ 00 \times 55.85}{1\ 000} = 0.005\ 585\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**例 4** 相对密度为 1.01 的含 3.00% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 2.50 mL, 与  $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.200\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的高锰酸钾溶液完全作用, 需此浓度的高锰酸钾溶液多少毫升?

**【思路探索】** 正确理解基本单元是解题的关键, 本题是依据化学反应中电子转移数选择基本单元。

解: 由化学反应可知:

$$\begin{aligned} 5\text{H}_2\text{O}_2 &\sim 2\text{MnO}_4^- \\ c_{\text{H}_2\text{O}_2} &= \frac{\rho \times V_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 3.00\%}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{1.01 \times 1\ 000 \times 3.00\%}{34.02} = 0.89\ \text{mol} \\ c_{\text{KMnO}_4} &= \frac{1}{5} c_{1/5\text{KMnO}_4} \\ n_{\text{H}_2\text{O}_2} &= \frac{5}{2} \times c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \\ 0.89 \times 2.50 &= \frac{5}{2} \times \frac{1}{5} \times 0.200 \times V_{\text{KMnO}_4} \end{aligned}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 22.3 \text{ mL}$$

**例 5** 某含 PbO 和 PbO<sub>2</sub> 的试样 1.234 g, 用 20.00 mL 0.250 0 mol · L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 处理, 这时 Pb<sup>4+</sup> 还原为 Pb<sup>2+</sup>。降低酸度, 使 Pb<sup>2+</sup> 等量沉淀为 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 过滤, 滤液酸化后, 用 0.040 0 mol · L<sup>-1</sup> 的高锰酸钾溶液滴定, 用去 10.00 mL, 沉淀用酸溶解后, 用同样的高锰酸钾溶液滴定, 用去 30.00 mL。试计算试样中 PbO 和 PbO<sub>2</sub> 的质量分数。(M<sub>r</sub>(PbO<sub>2</sub>) = 239.2, M<sub>r</sub>(PbO) = 223.2)

解: 由化学反应可知:

$$\begin{aligned} n_{\text{PbO}_2} &= n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \\ n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-} \end{aligned}$$

PbO、PbO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 反应的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{\text{总}} - n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{\text{过量}} &= (0.2500 \times 20.00 - \frac{5}{2} \times 0.0400 \times 10.00) \times 10^{-3} \\ &= 4.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

在 4.000 × 10<sup>-3</sup> mol 的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中, 其中一部分使 PbO<sub>2</sub> 中的 Pb<sup>4+</sup> 转化为 Pb<sup>2+</sup>, 另一部分形成 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀。

由沉淀溶解消耗的高锰酸钾可知, 生成 PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 所用 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的物质的量为

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{5}{2} \times 0.0400 \times 30.00 \times 10^{-3} = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

所以, 使 PbO<sub>2</sub> → Pb<sup>2+</sup> 消耗的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的物质的量为

$$4.000 \times 10^{-3} - 3.000 \times 10^{-3} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

所以

$$\begin{aligned} \omega_{\text{PbO}_2} &= \frac{1.000 \times 10^{-3} \times M_{\text{PbO}_2}}{m_{\text{样品}}} \times 100\% = \frac{1.000 \times 10^{-3} \times 239.2}{1.234} \times 100\% = 19.38\% \\ \omega_{\text{PbO}} &= \frac{(3.000 - 1.000) \times 10^{-3} \times M_{\text{PbO}}}{m_{\text{样品}}} \times 100\% = \frac{2.000 \times 10^{-3} \times 223.2}{1.234} \times 100\% \\ &= 36.18\% \end{aligned}$$

## 历年考研真题评析

1. (中国科技大学 2006 年硕士研究生入学考试试题) 下列基准物质选择一种滴定分析中合适的常用标准溶液进行标定, 并选择滴定指示剂。

- (1) 硼砂 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。
- (2) Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。
- (3) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。
- (4) NaCl \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

解: 所选标准溶液及滴定指示剂为:

- (1) 硼砂  $\text{HCl}$ , 甲基橙。  
 (2)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ 。  
 (3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 淀粉-KI。  
 (4)  $\text{NaClAgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 。

【方法点击】本题考查基准物质、标准溶液、指示剂及其选择等知识点。

2. (武汉大学 2007 年硕士研究生入学考试试题) 用邻苯二甲酸氢钾 ( $M_r = 204.2$ ) 为基准物标定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液, 每份基准物质的称取量宜为 ( )
- A.  $0.2 \text{ g}$  左右  
 B.  $0.2 \sim 0.4 \text{ g}$   
 C.  $0.4 \sim 0.8 \text{ g}$   
 D.  $0.8 \sim 1.6 \text{ g}$

解: 选 C。

解析: 假设消耗  $\text{NaOH}$  溶液  $25 \text{ mL}$ , 则称取邻苯二甲酸氢钾的质量为:  $0.1 \times 0.025 \times 204.2 = 0.5105 \text{ g}$ , 所以该题的正确答案为 C。

【方法点击】本题考查有关滴定分析的计算和基准物质称量范围确定的问题。

3. (中国地质大学 2003 年硕士研究生入学考试试题) 写出配制和标定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液的步骤。

解: 先用粗天平称量, 用量筒量取蒸馏水, 用邻苯二甲酸氢钾或草酸基准物质标定, 或用盐酸标准溶液标定。

【方法点击】本题考查标准溶液配制的问题, 特别是间接配制法(标定法)。需注意物质性质与配制方法间的关系。

4. (东南大学 2005 年硕士研究生入学考试试题) 作为基准物质的试剂应该具备哪些条件? 标定以下标准溶液分别选用的基准物质是什么?

$\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{EDTA}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$

解: (1) 应该具备的条件有: 试剂的组成与化学式完全相符, 若含结晶水, 如  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等, 其结晶水的含量应符合化学式; 试剂的纯度足够高(质量分数在 99.9% 以上); 性质稳定, 不易与空气中的  $\text{O}_2$  及  $\text{CO}_2$  反应, 亦不吸收空气中的水分; 试剂参加滴定反应时, 应按反应定量进行, 没有副反应。

(2) 标定标准溶液选用的基准物质分别为:

$\text{NaOH}$ : 邻苯二甲酸氢钾  
 $\text{HCl}$ : 无水碳酸钠  
 $\text{HClO}_4$ : 邻苯二甲酸氢钾  
 $\text{EDTA}$ :  $\text{ZnO}$   
 $\text{I}_2$ :  $\text{As}_2\text{O}_3$   
 $\text{KMnO}_4$ :  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

【方法点击】本题考查基准物质的基本要求。

5. (东南大学 2005 年硕士研究生入学考试试题) 一定量纯的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品可析出  $\text{BaSO}_4$  沉淀  $1.041 \text{ g}$ , 若同样重量的样品, 用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 则需要消耗  $\text{KMnO}_4$  标准溶液多少毫升?

已知  $1 \text{ mL}$   $\text{KMnO}_4$  标准溶液相当于  $0.006305 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 ( $M_r(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126.1$ ,  $M_r(\text{BaSO}_4) = 233.0$ )

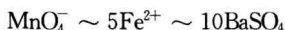
解: 由化学反应方程式可知:



$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{2} \times c_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{所以 } c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \times \frac{0.006\ 305}{126.1} \times 1\ 000 = 0.020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由化学反应方程式可知:



$$\text{所以 } 0.020 \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{10} \times \frac{1.041}{233.40}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 22.30\ \text{mL}$$

## 本章教材习题全解

1. 称取纯金属锌 0.325 0 g, 溶于 HCl 中, 定量转移并稀释到 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。计算  $\text{Zn}^{2+}$  溶液的浓度。

【思路探索】 直接由浓度定义求解, 即直接根据  $\text{Zn}^{2+}$  的物质的量和溶液体积计算。

解: 化学反应式为:  $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

根据  $\text{Zn}^{2+}$  物质的量和溶液的体积可以计算  $\text{Zn}^{2+}$  溶液的浓度:

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}V} = \frac{0.325\ 0}{65.39 \times 0.250} = 0.019\ 88\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 有 0.098 2  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 480 mL, 现欲使其浓度增至 0.100 00  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问应加入 0.500 0  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  的溶液多少毫升?

【思路探索】 在溶液配制过程中, 没有发生化学反应。可依据混合前后溶液中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  总摩尔数不变进行计算。

解: 设需加入 0.500 0  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液  $x$  mL, 由于稀释前后溶液中溶质的物质的量不发生变化, 所以

$$0.100 \times (480 + x) = 0.098\ 2 \times 480 + 0.500\ 0 \times x$$

$$\text{解得 } x = 2.16\ \text{mL}$$

所以, 需加入 2.16 mL 0.500 0  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。

3. 在 500 mL 溶液中, 含有 9.21 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。计算该溶液的浓度及在以下反应中对  $\text{Zn}^{2+}$  的滴定度。  $3\text{Zn}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{K}^+ = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

解: (1)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液的物质的量的浓度为:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{9.21}{368.35 \times 0.500} = 0.050\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 由化学反应方程式可以看出:



则有

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{3}{2} n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}$$



$$\begin{aligned} T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} &= \frac{3}{2} \times c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \times M_{\text{Zn}} \\ &= \frac{3}{2} \times 0.0500 \times 65.38 \\ &= 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

所以, 滴定度为  $4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4. 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? 如果改用  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  做基准物质, 又应称取多少克?

解: (1) 以邻苯二甲酸氢钾做基准试剂时,

$$n_{\text{NaOH}} : n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 1 : 1$$

所以

$$m_1 = 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 240.22 = 1.0 \text{ g}$$

$$m_2 = 0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 240.22 = 1.2 \text{ g}$$

即应称取邻苯二甲酸氢钾  $1.0 \sim 1.2 \text{ g}$ 。

(2) 以  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  做基准试剂时:

$$n_{\text{NaOH}} : n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1$$

所以

$$m_1 = \frac{1}{2} \times 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 126.07 = 0.3 \text{ g}$$

$$m_2 = \frac{1}{2} \times 0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 126.07 = 0.4 \text{ g}$$

即应称取  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  基准试剂  $0.3 \sim 0.4 \text{ g}$ 。

5. 欲配制  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液用于在酸性介质中标定  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  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  $100 \text{ mL}$  这种溶液应称取  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  多少克?

【思路探索】 发生氧化还原反应, 应首先写出该反应方程式, 确定化学计量关系。

解: 化学反应式为:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

所以  $n_{\text{MnO}_4^-} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2 : 5$

如果  $V_{\text{KMnO}_4} \approx V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ , 则有:

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} \times c_{\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \times 0.02 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若配制  $100 \text{ mL}$ , 浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 需  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的质量为:

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V \times M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.05 \times 0.100 \times 134 = 0.7 \text{ g}$$

6. 含 S 有机试样  $0.471 \text{ g}$ , 在氧气中燃烧, 使 S 氧化为  $\text{SO}_2$ , 用预中和过的  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{SO}_2$  吸收, 全部转化为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 以  $0.108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 标准溶液滴定至化学计量点, 消耗  $28.2 \text{ mL}$ 。求试样中 S 的质量分数。

解: 根据化学反应可知:

$$n_{\text{S}} : n_{\text{KOH}} = 1 : 2$$