

● 本讲内容聚焦

● 典型例题

● 课后作业

分析化学

辅导讲案

主讲教材《分析化学》(高教·武大·第四版)

许国根 吴婉娥 编

精品课程·名师**讲堂**丛书

分析化学 辅导讲案

——主讲教材《分析化学》(高教·武大·第四版)

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是为配合高等教育出版社出版的武汉大学主编的《分析化学》(第四版)而编写的课程学习、习题解析指导书。本书以讲稿的形式安排教学内容,每一讲涵盖教材一定的章节,由本讲内容聚焦(内容要点精讲,知识结构图解,重点、难点点击),典型例题及课后作业等3个部分组成。

本书可作为高等学校分析化学课程的教学参考书,也可作为备考相关专业研究生的复习资料和大专、成教、函授、电大、职大等相关专业学生的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学辅导讲案/许国根,吴婉娥编. —西安:西北工业大学出版社,2009.3

ISBN 978-7-5612-2519-6

I. 分… II. ①许…②吴… III. 分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 023890 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:6.625

字 数:217 千字

版 次:2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

定 价:12.00 元

前 言

分析化学是一门经典学科，又是一门正在蓬勃发展、变革的学科。近几年来，高等学校分析化学的教学体系和教学内容有了很大的变化。为了适应 21 世纪分析化学教学发展的需要，帮助教师，主要是年青教师和学生掌握分析化学内容，提高教学效果和学习成绩，编者在总结多年教学经验的基础上编写了本书。

本书主要根据武汉大学主编的高等教育出版社出版的《分析化学》（第四版）的教学内容和基本要求以及相关篇章结构安排内容，具有以下特色：

(1) 本书以讲稿的形式安排教学内容，每一讲涵盖教材一定的章节，由本讲内容聚焦（内容要点精讲，知识结构图解，重点、难点点击），典型例题及课后作业等 3 个部分组成。讲解内容努力贯彻加强基础、培养能力的原则，强化基础知识和基本技能的训练。

(2) 本书的例题编排特别注重选择与重点、难点、知识点有关的典型例题，便于读者掌握课程内容，引导他们灵活运用基础知识，解决实际问题，解答较难习题，达到融会贯通的目的。

(3) 精心挑选教材中的习题，编写课后作业及课程考试真题，并作了详细解答。通过这些习题的解答，帮助读者开阔思路，掌握解题技巧。

在本书编写过程中，得到了西北工业大学出版社极大的支持和帮助，在此表示衷心的感谢！

由于编者的水平和经验有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编 者

2008 年 7 月

目 录

第 1 讲 定量分析化学概论	1
1.1 本讲内容聚焦	1
1.2 典型例题	5
1.3 课后作业	7
第 2 讲 酸碱平衡	9
2.1 本讲内容聚焦	9
2.2 典型例题	15
2.3 课后作业	17
第 3 讲 酸碱滴定基本原理及应用	19
3.1 本讲内容聚焦	19
3.2 典型例题	25
3.3 课后作业	28
第 4 讲 络合物及络合平衡	29
4.1 本讲内容聚焦	29
4.2 典型例题	34
4.3 课后作业	36
第 5 讲 络合滴定法的基本原理及应用	38
5.1 本讲内容聚焦	38
5.2 典型例题	43
5.3 课后作业	49
第 6 讲 氧化还原滴定法	50
6.1 本讲内容聚焦	50
6.2 典型例题	57

6.3 课后作业	61
第7讲 重量分析法和沉淀滴定法	63
7.1 本讲内容聚焦	63
7.2 典型例题	69
7.3 课后作业	73
第8讲 重量分析法及滴定分析小结	75
8.1 本讲内容聚焦	75
8.2 典型例题	80
8.3 课后作业	84
第9讲 吸光光度法	86
9.1 本讲内容聚焦	86
9.2 典型例题	94
9.3 课后作业	97
第10讲 分析化学中的数据处理	98
10.1 本讲内容聚焦	98
10.2 典型例题	104
10.3 课后作业	107
第11讲 分析化学中常用的分离和富集方法	109
11.1 本讲内容聚焦	109
11.2 典型例题	115
11.3 课后作业	118
附录	119
附录一 教材习题精选详解	119
附录二 课程考试真题	182
附录三 课后作业和课程考试真题参考答案	190
参考文献	205

第 1 讲

定量分析化学概论

本讲涵盖了教材的绪论及第 1 章的内容(2 学时)

1.1 本讲内容聚焦



一、内容要点精讲

1. 教学基本要求

- (1)掌握分析化学的研究内容及其分类。
- (2)了解试样处理方法和定量分析方法的选择。
- (3)掌握定量分析结果的表示和定量计算方法。

2. 主要概念

- (1)定量分析的准确度和精密度。
- (2)系统误差和随机误差。
- (3)有效数字。
- (4)基准物质和标准溶液

3. 核心内容

- (1)分析化学中的误差。
- (2)定量计算方法。



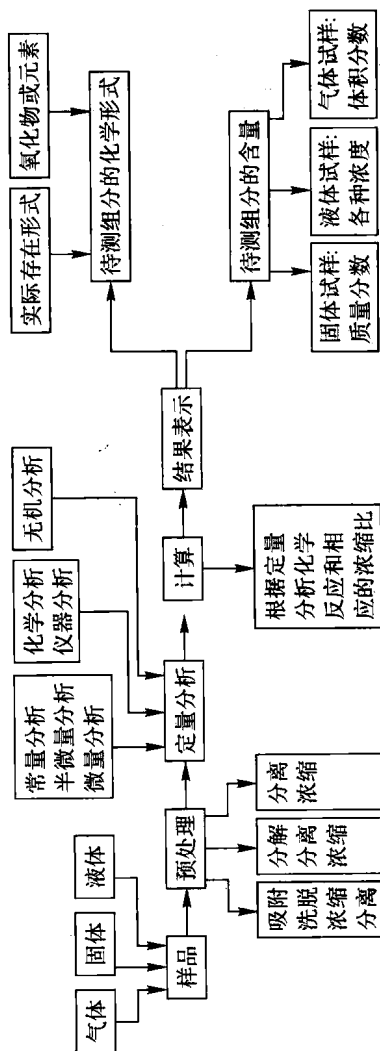
二、知识结构图解(见下页框图)



三、重点、难点点击

1. 分析试样的采集与制备

任何一个试样都应能代表整批物料的平均化学成分。要达到这个目的,就必须按照一定的规则进行试样的采集和制备。



首先试样采集的时间和地点要保证所采试样具有代表性,并且试样的采集量也要合理,然后根据试样的特点、性质以及选用的分析方法制备试样。

例如要调查某块土地受重金属的污染情况,首先采样时间应为土地受污染后,然后再确定采样地点及采集量。

采样地点可以通过网格法确定,即将区域按其大小划分为一定密度的网格,再根据网格确定采样地点。采集量则要根据分析方法和土壤的性质确定。

将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后,才能得到符合分析要求的试样。破碎的目的是使试样的粒度达到一定的筛网目数,便于分解及更有代表性;缩分的目的是使粉碎后的试样量逐步减少。可以采用四分法进行缩分,一直到试样满足粒度和最小质量要求为止。

在湿法分析中,一般需要将试样分解,使待测组分定量地转入溶液中才能进入分析。在分解过程中要防止待测组分的损失,同时还要避免引入干扰测定的杂质,因而应根据不同试样的性质及测定方法来选择合适的分解方法。

最常用的分解方法有溶解法和熔融法。溶解法是利用适当的溶剂来分解试样,常用的溶剂有水、酸、碱或混合酸;熔融法是将试样与固体熔剂混匀后置于特定的材料制成的坩埚中,在高温下熔融分解试样,再用水或酸浸取融块。熔剂可分为酸性熔剂及碱性熔剂。

若待测成分的含量较低,还必须对其进行浓缩处理,可采用吸附、萃取、蒸馏等方法使待测成分在单位体积内的浓度提高。

2. 分析结果的准确度和精密度

准确度是指分析结果与真实值之间的差值的大小,差值(即误差)越小,分析结果的准确度越高;而精密度是表示每次分析结果相互接近的程度,相互接近的程度越大,精密度越高。准确度高一定需要精密度高,但精密度高不一定准确度高。

准确度可以用绝对误差(E_a)和相对误差(E_r)表示。

$$E_a = x - x_T$$

$$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\%$$

式中, x 为测定结果, x_T 为真实值或标准值。

精密度可以用偏差(d)或平均偏差($\bar{d}$)表示:

$$d = x - \bar{x}$$

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

式中, x 为测定结果, $\bar{x}$ 为 n 次测定的平均结果。

3. 系统误差和随机误差

误差是由分析过程中多种因素引起的。如果某种因素的影响具有重复性和单向性, 则它所造成的误差称为系统误差。

系统误差根据其性质和产生的原因, 可分成:

- (1) 方法误差: 是由分析方法本身造成的。
- (2) 仪器和试剂误差: 是由仪器的不准确及试剂的不纯造成的。
- (3) 操作误差: 是由不正确操作造成的。
- (4) 主观误差: 是由分析人员本身的一些主观因素造成的。

如果误差是由一些不确定的随机的偶然原因造成的, 则称为随机(或偶然)误差。随机误差在分析操作中是无法避免的, 但符合一般的统计规律。

分析结果如超出误差的要求, 必须重做。

4. 有效数字及其运算规则

在定量分析中, 分析结果所表达的不仅仅是试样中待测组分的含量, 还反映了测量的准确程度。因此要根据测量仪器及分析方法的准确度来决定实验数据的记录和结果的计算中保留几位有效数字。

有效数字是指实际上能测到的数字, 例:

- | | |
|--------|--------------------------------------|
| 1.0028 | 5 位 |
| 0.0028 | 2 位(应按科学计数法写为 2.8×10^{-3}) |
| 0.2800 | 4 位 |
| 2800 | 位数较含糊 |

为了保证分析结果中的有效数字, 需要对各测量值的有效数字位数和计算过程中的数值的位数进行修约, 即舍去多余的数字。修约时一般采用“四舍六入五成双”规则。

5. 基准物质和标准溶液

能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质, 它应符合下列要求:

- (1) 试剂的组成与化学式完全相符。
- (2) 试剂的纯度(质量分数)在 99.9% 以上。
- (3) 性质稳定, 储存及使用过程中不会发生性质的改变。
- (4) 最好有较大的摩尔质量, 以减小称量误差。

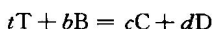
(5) 试剂参加滴定反应时, 应按反应式定量进行, 没有副反应。

标准溶液是指已知准确浓度的试剂溶液, 它可以直接用基准物质配制或标定。

6. 分析结果的计算

分析结果可以用两种方法求得, 一种是根据测量结果从相应的标准曲线(浓度-响应值关系曲线)和浓缩比求得; 另一种方法则要根据相应物质量之间的关系求得。

例如: 设滴定剂 T 与被滴定物质 B 有下列反应:



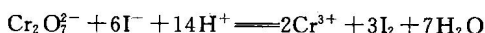
则被滴定物质的量 n_B 与滴定剂的物质的量 n_T , 根据反应式有如下的关系:

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

根据滴定剂的物质的量 n_T 就可以求得被滴定物质(待测物质)的量 n_B , 继而计算出相应的待测物质的质量分数(或其他表示形式)。

如果滴定过程中涉及两个以上的反应, 此时应从总的反应中找出实际参加反应的物质的量之间的关系。

例如: 在酸性溶液中以 $K_2Cr_2O_7$ 为基准物质, 标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度时, 涉及以下两个反应:



根据这两个反应, 可求得 $K_2Cr_2O_7$ 和 $Na_2S_2O_3$ 两个物质间的量的关系:

$$n_{Na_2S_2O_3} = 6n_{Cr_2O_7^{2-}}$$

根据这个关系及 $K_2Cr_2O_7$ 的量浓度就可以求得 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度。

1.2 典型例题

例 1.1 滴定分析的相对误差一般要求为 0.1%, 则滴定时耗用的标准溶液的体积应控制在多少?

解 一般常用滴定管可估计到 ± 0.1 mL, 则其最大 $E_a = 0.02$ mL。因此

$$E_r = \frac{0.02}{V_T} \times 100\% \leq 0.1\%$$

则 V_T 应控制在 20 mL 以上。

评注:此类题中 E_a 一般应为最大的偏差。

例 1.2 用基准 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时,下列情况会对 HCl 的浓度产生何种影响(偏高、偏低或没有影响)?

- (a)滴定时速度太快,附在滴定管壁的 HCl 来不及流下来就读取体积;
- (b)称取 Na_2CO_3 时,实际质量为 0.1834 g ,记录时误记为 0.1824 g ;
- (c)在将 HCl 标准溶液倒入滴定管之前,没有用 HCl 溶液荡洗滴定管;
- (d)锥形瓶中的 Na_2CO_3 用蒸馏水溶解时,多加了 50 mL 蒸馏水;
- (e)滴定开始之前,忘记调节零点, HCl 溶液的液面高于零点;
- (f)滴定管活塞漏出 HCl 溶液;
- (g)称取 Na_2CO_3 时撒在天平盘上;
- (h)配制 HCl 溶液时没有混匀。

解 该题涉及的概念是中和反应的计算,滴定操作过程中可能出现的操作失误,其中涉及的化学反应为



$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{\frac{b}{t} c_T V_T}{1\ 000}$$

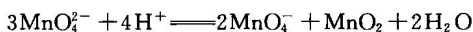
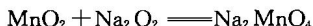
- (a)可能使滴定读数 V_T 偏大,使 HCl 的浓度偏小。
- (b)这样会使 Na_2CO_3 的计算摩尔数小于实际摩尔数(n_B 小),当用盐酸滴定时,使实际消耗的盐酸体积 V_T 较大,从而使盐酸浓度偏小。
- (c)因为此操作会使滴定管中盐酸浓度较标准溶液瓶中的盐酸浓度减小,所以滴定时,消耗盐酸的体积偏大,则使盐酸浓度偏小。
- (d)此操作相当于稀释了 Na_2CO_3 ,当用盐酸滴定时,终点会因溶液被稀释而推后,故消耗的盐酸体积增大,使盐酸浓度偏低。
- (e)这样使实际读数 V_T 小于实际消耗的盐酸体积,使盐酸浓度偏高。
- (f)因为漏液可能漏出滴定管,而没有漏入锥形瓶中,所以这种情况就会使实际消耗的盐酸体积 V_T 偏大,使盐酸浓度偏低。
- (g)撒在天平盘上 Na_2CO_3 质量已计入称量质量,实际锥形瓶中的 Na_2CO_3 质量 m_B 小于称量质量,故在用盐酸滴定时,消耗的盐酸体积仅为锥形瓶中的 Na_2CO_3 质量,这样就使盐酸的浓度偏大。
- (h) HCl 溶液没有混匀,可能造成浓度偏大或偏小。

评注:当判断各种因素对分析结果的可能影响时,首先根据分析结果的计

算公式判断因素对分析结果有无影响,然后再确定是正影响,还是负影响。

例 1.3 称取 0.150 5 g 软锰矿样品用 $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{NaOH}$ 处理,锰转化为 MnO_4^{2-} ,煮沸除去过氧化物。酸化溶液,滤去 MnO_2 沉淀,加入浓度为 $0.1104 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液 50.00 mL。待反应完全后,再用 $0.01950 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴至粉红色,用了 18.16 mL,计算试样中 MnO_2 的质量分数。
 $[M_{\text{MnO}_2} = 86.94]$

解 根据分析过程可知,此滴定为返滴定操作,涉及的反应为



根据反应式,可得到如下的关系式:

$$1\text{MnO}_2 \sim 1\text{MnO}_4^{2-} \sim \frac{2}{3}\text{MnO}_4^- \sim \frac{2}{3} \times 5\text{Fe}^{2+}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } w_{\text{MnO}_2} &= \frac{\frac{3}{10} C_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{MnO}_2}}{m_s} = \\ &= \frac{\frac{3}{10} \times (0.1104 \times 50.00 - 5 \times 0.01950 \times 18.16) \times \frac{86.94}{1000}}{0.1505} \times 100\% = \\ &= 64.98\% \end{aligned}$$

评注:当分析过程涉及多个反应时,一定要根据每个反应中相关物质间的计量关系求出待测物质和滴定物质间的量的关系。

1.3 课后作业

(1) 下列数值各有几位有效数字?

0.072 36.080 4.4×10^{-3} 6.023×10^{23} 300 100.00

pH=5.2 时的 $[\text{H}^+]$

(2) 某人用差示光度分析法分析药物含量,称取此药物试样 0.0520 g,最后计算出此药物的质量分数为 96.24%。问此结果是否合理?为什么?

(3) 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?

(4) 采用 KMnO_4 滴定法间接测定血液中的钙。取 10.00 mL 血液试样, 先将其沉淀为草酸钙, 以硫酸溶解后, 再用 $0.005\,00\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定, 消耗其体积为 5.00 mL, 试求每 10 mL 血液试样中含钙多少毫克?

第2讲

酸碱平衡

本讲涵盖了教材的第2章第1节~第5节的内容(3学时)

2.1 本讲内容聚焦



一、内容要点精讲

1. 教学基本要求

- (1)掌握浓度、活度、酸碱反应的解离常数等基本概念。
- (2)掌握分布分数 δ 的计算。
- (3)掌握利用质子条件计算溶液 pH 的方法。
- (4)了解利用浓度对数图计算溶液 pH 的方法。
- (5)掌握酸碱缓冲溶液 pH 的计算。

2. 主要概念

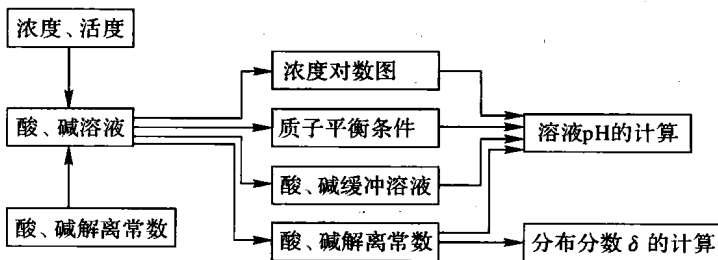
- (1)浓度和活度。
- (2)酸碱反应的平衡常数。
- (3)分布分数 δ 。
- (4)质子条件。
- (5)酸碱缓冲溶液。

3. 核心内容

- (1)分布分数 δ 及其计算。
- (2)溶液 pH 的计算。



二、知识结构图解



三、重点、难点点击

1. 浓度和活度

如果 c 代表离子 i 的浓度, a 代表活度, 则它们之间的关系为

$$a_i = \gamma_i c$$

其中, γ_i 称为离子 i 的活度系数, 表示实际溶液和理想溶液间的偏差大小。对于强电解质溶液, 当溶液的浓度极稀时, $\gamma_i = 1$; 而对于 AB 型电解质稀溶液, γ_i 的计算可根据德拜-休克尔公式或它的极限式计算:

$$-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \right]$$

或

$$-\lg \gamma_i = 0.5 Z_i^2 \sqrt{I}$$

式中, Z_i 为离子的电荷; B 是常数, 25°C 时为 0.00328 ; a_i 为离子体积系数, 约等于水化离子的有效半径 (10^{-12}m); I 为溶液中离子强度, 它的计算公式为

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$$

2. 分布分数 δ 及其计算

溶液中某酸碱组分的平衡浓度占其总浓度的分数称为分布分数, 以 δ 表示, 它只与该酸碱物质的性质(酸碱解离常数)和溶液 $[\text{H}^+]$ 有关。

例如: 一元酸 HAc 溶液, 设 c 为醋酸及其共轭碱的总浓度, $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 分别代表 HAc 和 Ac^- 的平衡浓度, 则 HAc 和 Ac^- 的分布分数为

$$\delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{c} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$