

分析化学学习指导

谈慧英 白桂蓉 编

中央广播电视大学出版社

分析化学学习指导

谈慧英 白桂蓉 编

中央广播电视大学出版社

分析化学学习指导

谈慧英 白桂蓉 编

*

中央广播电视大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 9 千字 223

1987年6月第1版 1987年9月第1次印刷

印数 1—13,000

ISBN7-304-00024-4/0·3

定价1.60元

编 者 的 话

本书分为两部分,一部分是学习指导材料,供电大学生在学习分析化学时参考;一部分是分析化学实验指导书,供实验教学参考。

分析化学学习指导书是根据第一期分析化学实验教师进修班的建议编写的,并在第二期电大分析化学实验教师进修班中试用。它与一九八六年中央电大出版社出版的分析化学教材(郁鑑源主编)及一九八八年中央电大出版社出版的分析化学实验教材(谈慧英、白桂蓉编)配套使用。

分析化学课程共 100 学时,实验约占总学时的 60%,具体的学时分配见教学大纲(附于书末)。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中难免出现缺点和错误,恳请广大师生提出宝贵意见。

编 者

目 录

第一部分 分析化学学习指导	(1)
第一章 绪论	(1)
第二章 滴定分析法引论	(3)
第三章 酸碱滴定法	(10)
第四章 络合滴定法	(23)
第五章 定量分析中的误差	(35)
第六章 氧化还原滴定法	(41)
第七章 电位分析法	(58)
第八章 重量分析法	(65)
第九章 比色分析及分光光度法	(70)
第二部分 分析化学实验指导	(78)
实验一 称量练习	(78)
实验五 酸碱标准溶液的配制和滴定练习	(81)
实验七 未知酸当量的测定	(85)
实验八 阿司匹林(乙酰水杨酸)片含量的测定	(88)
实验九 食醋中总酸量的测定	(90)
实验十 混合碱中碳酸钠及碳酸氢钠含量的测定	(92)
实验十二 EDTA 标准溶液的配制和标定	(94)
实验十三 水的总硬度的测定	(96)
实验十四 络合滴定中的酸效应	(98)
实验十五 铋、铅混合液中铋和铅的连续测定	(100)
实验十七 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	(103)
实验十八 高锰酸钾法测定石灰石中钙的含量	(105)
实验十九 硫酸亚铁试剂中铁含量的测定	(107)
实验二十 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	(109)
实验二十一 铜盐溶液中铜含量的测定	(111)
实验二十二 维生素 C 片的含量测定(直接碘量法)	(113)
实验二十三 葡萄糖含量的测定	(115)
实验二十四 邻二氮菲测定微量铁	(116)
实验二十五 邻二氮菲测定铁的条件试验	(119)
实验二十八 用铬天青 S 测定微量铝方法的比较	(120)
实验二十九 电位法测量水的 pH 值	(123)
实验三十一 氟离子选择性电极测定水中微量氟	(125)
实验三十二 纸层析法分离和鉴定氨基酸	(128)
实验三十三 薄层层析	(131)
中央广播电视大学化(轻)工系《分析化学》教学大纲	(135)
中央广播电视大学化(轻)工系《分析化学实验》教学大纲说明	(138)

第一部分 分析化学学习指导

第一章 绪 论

一、基本要求

1. 明确分析化学的任务和作用。
2. 了解分析方法的分类,不同的分析试样、不同的分析要求应该选择不同的分析方法。
3. 了解化学分析的过程。本章介绍了取样、制样和试样的分解方法。本课程的重点放在测定上。

二、基本内容

1. 定性分析和定量分析

定性分析的任务是鉴定物质是由哪些组分所组成;定量分析的任务是测定物质中各组分的相对含量。

显然,定性分析不同于定量分析。例如,要求鉴定水中是否含 CN^- ,或分析某材料中是否含锰,这是定性分析的问题。如果要求测定水中 CN^- 含量是否符合排放标准,或要求测定钢中锰的含量,这就是定量分析的问题。

定量分析和定性分析是有联系的。在实际工作中,只有对试样的定性组成大致清楚的情况下,才能选择合适的定量分析方法和分析步骤。试样的组成不同,即使是测定其中同一种组分,所采用的分析方法也不尽相同。例如,测定试剂中微量杂质铁的含量,常采用光度分析法;而测定铁矿石中铁的含量,常用氧化还原滴定法。又如,同样是测定试样中铁的含量,测定铝铵矾 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 试样中的铁与测定水泥试样中的铁所采用的分析步骤也是不同的。

本课程不讲述定性分析的内容。同学们应在学习无机化学的基础上,根据元素及其化合物的性质,根据分析的具体要求,灵活地解决生产实际中提出的问题。

2. 化学分析法和仪器分析法

化学分析法是分析化学的基础,主要有滴定分析法和重量分析法。利用物质的物理性质或物理化学性质进行分析的方法称为仪器分析法。仪器分析法有光学分析法、电分析法及色谱分析法等。

要根据试样的实际情况和分析的具体要求来选择合适的分析方法。化学分析法和仪器分析法在分析工作中是紧密联系相辅相成的。

本课程的主要内容是化学分析法,仪器分析部分只讲述分光光度法和电位分析法。

3. 化学分析的过程

化学分析的过程一般为取样、试样分解、分离和测定。贯穿整个分析过程的就是“定量”的概念。

取样要按一定的方法,选取具有代表性的试样,试样的组成应能代表整体的平均组成,这样,分析才会有实际意义。

分析试样时,分解必须完全且不损失,定量地把试样分解成试液。

选择合适的分析方法后,试液中存在的其它组分可能对待测组分的测定有干扰(即影响测定结果的正确性或妨碍测定正常进行),则应采取措施消除干扰。

测定方法及有关理论是本课程讨论的重点,将在以后各章详细讲述。

三、课程安排和要求

本课程讲课 40 学时,实验 60 学时,12 学分。

在学习本课程时,自始至终都要牢固树立“定量”概念,这样也就明确了课程的基本要求;树立了“定量”概念就能理解分析的有关理论、实验方法和操作技术。同时能作到对各章内容提纲挈领,举一反三。因此,学习本课程时,要注意培养正确的学习方法。

定量分析实验在本课程中占有很大的比重,同学们应充分重视。可以这样说,不做好分析化学实验,就学不好分析化学这门课。具体要求是:

1. 实验前要认真预习,写好预习报告,做到心中有数。
2. 重视定量分析的基本操作。要求操作正确,逐步达到熟练掌握的程度。
3. 要注意理论联系实际。实验时要结合讲课有关内容,看懂实验原理。
4. 要求养成良好的科学实验习惯。如实验记录应直接记在实验报告本上,原始记录不得涂改,实验环境整洁,有条不紊地进行实验等。
5. 培养进行科学实验的独立工作能力。

第二章 滴定分析法引论

一、基本要求

1. 理解滴定分析对化学反应的要求。
2. 了解基准物质应具备的条件,能正确地选择基准物质。
3. 掌握溶液浓度的几种表示方法(M 、 N 、 T),并能相互换算。
4. 掌握滴定分析结果的计算。

二、基本内容

1. 滴定分析对化学反应的要求

(1) 反应要完全。被测物质与标准溶液之间的反应应该按化学反应式进行,并且定量地进行完全。这是定量分析计算结果的基础。

(2) 反应速度要快。对于反应速度慢的反应,应采取措施(加热,催化剂)加快反应速度。

(3) 要有适当的方法指示等当点的到达。

为什么要有以上三点要求呢?

首先是要求化学反应按照化学反应式定量地完成。有的化学反应虽能进行,但是,因为反应不完全,或者不是严格按反应式进行,它们就不能用于滴定分析中。例如, $K_2Cr_2O_7$ 是氧化剂, $Na_2S_2O_3$ 是还原剂,它们反应时, $Na_2S_2O_3$ 部分被氧化为 $Na_2S_4O_6$, 部分被氧化为 Na_2SO_4 。也就是说,它们之间的反应不是按照一个化学反应式定量地进行的。如果用于滴定,分析结果就无法进行计算。

又如, $pH=2$ 时,如果用 EDTA 溶液滴定一定量的 Zn^{2+} 溶液,大约有 63% 的 Zn^{2+} 未与 EDTA 络合,反应不能定量地进行完全。

其次,滴定分析要求反应的速度快。如果反应速度慢,则滴定就无法正常进行。

例如, $KMnO_4$ 与 $H_2C_2O_4$ 的反应,如果在 $H_2C_2O_4$ 溶液中滴入一滴 $KMnO_4$ 溶液,由于反应慢,溶液的紫色不立即褪去。如果不采取加热的措施,使反应速度加快,是无法进行滴定的。

第三,滴定分析中要求用简便的方法确定等当点。滴定分析中主要依靠指示剂指示等当点的到达。在第八章里,还要介绍用电位分析的方法来确定终点。这方面内容在以后各章中,将详细讨论。

2. 滴定分析对基准物质的要求

滴定分析中,基准物质是定量的标准。因此对它有较高的要求。基准物质首先要纯,纯度应大于 99.9%; 其次,基准物质的组成应与其化学式完全相符; 它的化学性质要稳定; 它的当量值最好大一些,这样,称量时可稍多称量一些,因而称量带来的误差就可以小一些。

选择基准物质时,一定要考虑物质的化学性质。例如,优级纯的 $NaOH$ 的纯度固然较高,但它在空气中易吸收 CO_2 和水份,故不适宜作基准物质。又如优级纯的 HCl , 虽然纯度很高,但它易挥发,含量在变化,故也不能选作基准物质。

我国生产的化学试剂,部颁标准规定为三级:

此外,还有基准试剂,光谱纯试剂,色谱纯试剂,生物试剂等特种规格的试剂,供特殊需要。例如,基准试剂就是用作定量分析中基准物质的,它具备滴定分析对基准物质的要求。

级 别	名 称	代 号	标志颜色
一级品	保证试剂 优级纯	G. R.	绿色
二级品	分析试剂 分析纯	A. R.	红色
三级品	化学纯	C. P.	蓝色

3. 关于溶液浓度的几种表示方法及相互换算

(1) 摩尔浓度 M 与当量浓度 N 的换算

摩尔浓度 (M) 以 1 升溶液中所含溶质的摩尔数来表示, 当量浓度 (N) 是以 1 升溶液中所含溶质的克当量数表示的, 根据摩尔浓度和当量浓度的定义

$$M = \frac{N}{n}, \quad N = nM$$

例如, 当 H_2SO_4 被完全中和时, $n=2$ 。1M H_2SO_4 的当量浓度为 $2N$; 1N H_2SO_4 的摩尔浓度为 $0.5M$ 。

(2) N 与 T 的换算

滴定度 (T) 是以 1ml 标准溶液相当于被测组分的克数表示的。

N 与 T 的换算公式为

$$T_{\text{待测物/滴定剂}} (\text{g/ml}) = \frac{N_{\text{滴定剂}} \cdot E_{\text{待测物}}}{1000}$$

4. 分析结果的计算

(1) 反应物质当量的确定

当量 E 与式量 f 的关系是

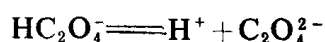
$$E = \frac{f}{n}$$

物质的当量是根据它所参加的化学反应而确定的。如果测定反应是酸碱反应, n 是每一式量酸在反应中给出的质子数, 或是每一式量碱在反应中接受的质子数。

如果测定反应是氧化还原反应, n 是每一式量氧化剂在反应中得到的电子数, 或是还原剂在反应中失去的电子数。

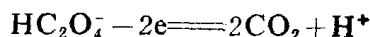
同一物质, 参加反应不同, 它的当量是不同的。如 KHC_2O_4

在酸碱滴定中, 它是酸



每一式量 KHC_2O_4 失去一个质子, $n=1$ 。

在氧化还原滴定中, KHC_2O_4 是还原剂,



每一式量 KHC_2O_4 失去 2 个电子, $n=2$ 。

(2) 根据当量定律计算分析结果

各物质相互作用时, 反应物的克当量数相等, 这就是当量定律。这是计算分析结果的基础。

对于直接滴定, 标准溶液的毫克当量数等于待测物质的毫克当量数。当量定律可以表示为

$$N_A V_A = N_B V_B$$

式中 N_A, N_B 为 A, B 溶液的当量浓度, V_A, V_B 为 A, B 溶液的体积(ml)。

当一种物质为固体时, 若其重量为 $W_B(g)$, 当量为 E_B , 则当量定律可表示为

$$N_A \frac{V_A}{1000} = \frac{W_B}{E_B}$$

对于返滴定, 若加入过量的 A 标准溶液的毫克当量数为 $N_A V_A$, 与待测物质 $W_x(g)$ 充分反应后, 用 B 标准溶液返滴过量的 A 溶液, 消耗 B 物质毫克当量数为 $N_B V_B$, 根据当量定律可表示为

$$(N_A V_A - N_B V_B) = \frac{1000 W_x}{E_x}$$

进行分析结果计算时, 一定要搞清楚分析的过程, 写出相应的反应方程式, 确定哪一个反应是测定反应, 测定反应属于哪一类, 从而确定物质的当量, 最后根据滴定的方式列出算式, 计算分析结果。

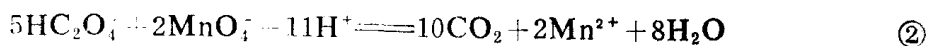
例 2-1 今有 25.00ml KHC_2O_4 溶液, 用 0.1000N NaOH 标准溶液进行标定时, 消耗 NaOH 溶液 24.25ml。若取 25.00ml 此 KHC_2O_4 溶液在酸性介质中标定 KMnO_4 溶液, 用去 KMnO_4 溶液 26.24ml。求 KMnO_4 溶液的当量浓度。

解 KHC_2O_4 用 NaOH 溶液标定时, 反应为



HC_2O_4^- 失去 1 个质子, $E_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = f_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$

以 KHC_2O_4 溶液标定 KMnO_4 时, 反应为



HC_2O_4^- 失去 2 个电子, $E_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{f_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{2}$

由反应①标得 KHC_2O_4 的当量浓度为 N_1

$$N_1 \times 25.00 = 0.1000 \times 24.25$$

$$N_1 = 0.0970(N)$$

故 KHC_2O_4 的摩尔浓度为 0.0970M

在反应②中 KHC_2O_4 的当量浓度为 N_2

则 $N_2 = 2M = 2 \times 0.0970 = 0.1940(N)$

用 KHC_2O_4 浓液来标定 KMnO_4 溶液时,

$$25.00 \times 0.1940 = N \times 26.24$$

$$N = 0.1848(N)$$

常见的一种错误解法如下:

$$N_1 \times 25.00 = 0.1000 \times 24.25$$

$$N_1 = 0.0970(N)$$

接着就把 N_1 直接代入反应②中进行计算:

$$25.00 \times 0.0970 = N \times 26.24$$

$$N = 0.0924(N)$$

所得结果恰好与正确答案相差一倍! 由此可见, 对于物质在标定和测定的不同反应中, 当量有

变化时, 应该特别注意。计算这类结果的关键是确定物质在各个具体测定反应中的当量。解题时, 在第一个标定反应中求得的当量浓度为 N_1 , 注意, 切不可简单地将 N_1 代入当量有变化的第二个测定中去。应该怎样处理呢? 应该将 N_1 换算为摩尔浓度, 即 $M = \frac{N_1}{n_1}$ 。

当第二个测定中要用到该物质的浓度时, 应考虑它在第二个测定中的当量, 再将 M 换算为当量浓度, 即

$$N_2 = n_2 \cdot M = \frac{n_2}{n_1} \cdot N_1$$

如果当量概念不清, 就会导致错误的结果。

三、习题选解

§ 2-3

1. 计算下列溶液的摩尔浓度

(1) 浓盐酸 ($d = 1.183$, 含 HCl 37%)

解 1 升浓 HCl 重 1000×1.183 (g), 其中含 HCl $1000 \times 1.183 \times 37\%$ (g), HCl 的式量为 36.46。

$$\text{浓盐酸的摩尔浓度} = \frac{1000 \times 1.183 \times 37\%}{36.46} = 12M$$

(2) 取(1)中浓盐酸 167ml 稀释至 20 升

解 根据溶液的稀释公式 $M_1 V_1 = M_2 V_2$

$$12 \times 0.167 = M_2 \times 20$$

$$M_2 = 0.1M$$

2. 已知 $[x]$, 求 px

(3) $[Ca^{2+}] = 3.2 \times 10^{-7} M$

解 $pCa = -\lg 3.2 \times 10^{-7} = 7 - \lg 3.2 = 6.49$

3. 下列酸碱反应中各反应物的当量是其式量的几分之几(先配平反应方程式)?

(3) $H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

解 $H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + H_2O$

$$E_{H_3PO_4} = f_{H_3PO_4}, E_{NaOH} = f_{NaOH}$$

(4) $H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$

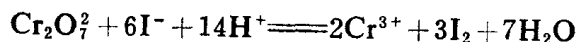
解 $H_3PO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$$E_{H_3PO_4} = \frac{f_{H_3PO_4}}{2}, E_{NaOH} = f_{NaOH}$$

比较(3)和(4), 同一种反应物 H_3PO_4 , 参加反应不同, 失去质子数不同, 故它具有不同的当量值。

4. 下列氧化还原反应中氧化剂和还原剂的当量各是其式量的几分之几(先配平反应方程式)?

(2) $Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$

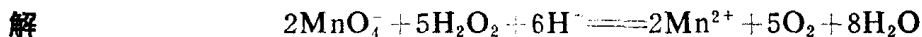
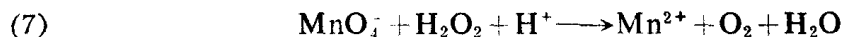


解 氧化剂 $Cr_2O_7^{2-}$ 在反应中得到 $6e$,

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{f_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{6}$$

注意, 对于铬来说, 由 +6 价被还原为 +3 价, 每个铬原子得到 $3e$, 但对于每式量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 来说, 反应中得到 $6e$, 故 $n=6$ 而不是 $n=3$ 。

还原剂 I^- 在反应中失去 $1e$, $E_1 = f_{\text{I}^-}$ 。



H_2O_2 与 MnO_4^- 反应时, H_2O_2 是还原剂, H_2O_2 中氧的氧化值由 -1 升至 0 , 每式量 H_2O_2 失去 $2e$,

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}$$

氧化剂 MnO_4^- 在反应中得到 $5e$

$$E_{\text{MnO}_4^-} = \frac{f_{\text{MnO}_4^-}}{5},$$

5. 计算配制 $250\text{ml } 0.1000\text{N}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液需要多少克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体?

解 设需要 $W\text{g}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体

$$NV = \frac{W}{E}$$

$$W = NVE_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.1000 \times 0.250 \times \frac{126.07}{2} = 1.5759(\text{g})$$

有的同学常常是先计算出需要多少克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 再换算为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的重量:

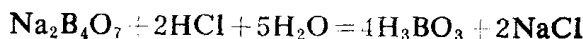
$$W' = NVE_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \times 0.250 \times \frac{90.04}{2} = 1.1255(\text{g})$$

$$W = 1.1255\text{g} \times \frac{f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = 1.1255 \times \frac{126.07}{90.04} = 1.5759(\text{g})$$

所得结果是一样的。显然前者计算简便些。

§ 2-4

2. 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 HCl 完全中和时, 反应为



计算中和 $25\text{ml } 0.1\text{N}$ HCl 溶液所需称取硼砂的重量。

解 由反应知, 每式量 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 接受 2 个质子, 故

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{f_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381.37}{2}$$

设需称取硼砂 $W\text{g}$

$$W = (NV)_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0.1 \times \frac{25}{1000} \times \frac{381.37}{2} = 0.4767(\text{g})$$

4. 计算下列溶液的滴定度, 以 g/ml 表示

(1) 0.2500N HCl 溶液, 用来测定 Na_2CO_3 , CaCO_3 。

$$\text{解} \quad T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0.2500 \times \frac{105.99}{2}}{1000} = 0.01325\text{g/ml}$$

即1ml0.1500NHCl溶液可以跟 0.01325gNa₂CO₃ 完全中和。

$$T_{\text{CaCO}_3/\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{CaCO}_3}}{1000} = \frac{0.2500 \times \frac{100.09}{2}}{1000} = 0.01251\text{g/ml}$$

即 1ml0.2500NHCl 溶液恰好与 0.01251gCaCO₃ 相作用。

(3) 0.1006NK₂Cr₂O₇ 溶液, 用来测定 Fe²⁺, Fe₂O₃。

解 $T_{\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot E_{\text{Fe}^{2+}}}{1000} = \frac{0.1006 \times 55.85}{1000} = 0.005618\text{g/ml}$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1000}$$

Fe₂O₃ → 2Fe³⁺ → 2Fe³⁺, 每一式量 Fe₂O₃ 经化学处理后, 变为 2 摩尔 Fe²⁺, 与 K₂Cr₂O₇ 作用时, 它失去 2e, $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{f_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2} = \frac{159.69}{2}$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0.1006 \times \frac{159.69}{2}}{1000} = 0.008032\text{g/ml}$$

7. 分析双氧水中 H₂O₂ 的含量。取 0.5870g 双氧水试液, 加入 25.00ml0.02150MKMnO₄ 标准溶液(过量, 反应为 2MnO₄⁻ + 5H₂O₂ + 6H⁺ = 2Mn²⁺ + 5O₂ + 8H₂O), 用 0.1120NFe²⁺ 的标准溶液返滴定过量的氧化剂, 消耗 5.10ml。求试样中 H₂O₂ 的百分含量。

解 反应中 $E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{34.02}{2}$

H₂O₂ 的毫克当量数 = KMnO₄ 毫克当量数 - Fe²⁺ 毫克当量数

设试样中含 H₂O₂ xmg

$$x = (0.02150 \times 5 \times 25.00 - 0.1120 \times 5.10) \times \frac{34.02}{2} (\text{mg})$$

$$\text{H}_2\text{O}_2\% = \frac{(0.02150 \times 5 \times 25.00 - 0.1120 \times 5.10) \times \frac{34.02}{2}}{0.5870 \times 1000} \times 100\% = 6.132\%$$

四、习题答案

§ 2-3

- (1) 12M; (2) 0.1M; (3) 0.05018M。
- (1) 2.28; (2) 4.30; (3) 6.49。
- (1) (f, f); (2) (f_{CaO}/2, f_{HCl})
(3) (f_{H₃PO₄}, f_{NaOH}); (4) (f_{H₃PO₄}/2, f);
(5) (f_{SO₃}/2, f_{NaOH}); (6) (f_{MgNH₄PO₄}/2, f_{H⁺})。
- (1) (f_{MnO₄⁻}/5, f_{Fe²⁺}); (2) (f_{Cr₂O₇²⁻}/6, f_{I⁻});
(3) (f_{MnO₄⁻}/3, f_{Mn²⁺}/2); (4) (f_{IO₃⁻}/5, f_{I⁻});
(5) (f_{S₂O₈²⁻}, f_{I₂}/2); (6) (f_{MnO₄⁻}/5, f_{HC₂O₄⁻}/2);
(7) (f_{MnO₄⁻}/5, f_{H₂O₂}/2); (8) (f_{BrO₃⁻}/6, f_{I₂})。
- 1.5759g。
- (1) 63ml; (2) 57ml; (3) 66ml。

7. $0.2667N_0$.

8. 65ml_0 .

§ 2-4

1. $0.1227N_0$.

2. $0.4767g_0$.

3. $0.1037N_0$.

4. (1) $0.01325g/\text{ml}$, $0.01251g/\text{ml}$;

(2) $0.006155g/\text{ml}$;

(3) $0.005618g/\text{ml}$, $0.008032g/\text{ml}$;

(4) $0.002821g/\text{ml}$, $0.005034g/\text{ml}_0$.

5. 97.99% ;

6. 44.09% ;

7. 6.132% ;

8. $47.06\%_0$.

第三章 酸碱滴定法

一、基本要求

1. 掌握酸碱水溶液中氢离子浓度的计算方法(近似式和最简式)。
2. 掌握酸碱滴定过程中溶液氢离子浓度的变化规律,了解等当点、滴定突跃、滴定终点等的含义,着重掌握强碱滴定强酸和强碱滴定弱酸这两条滴定曲线。
3. 掌握指示剂的选择原则,对于各类滴定能正确选择指示剂。
4. 掌握酸碱能否被准确滴定、多元酸碱能否分步滴定的判据。
5. 了解酸碱滴定法的应用,并计算分析结果。

二、基本内容

1. 酸(碱)的强度

酸碱滴定法是建立在酸碱反应基础上的滴定分析法,根据酸碱质子理论,酸碱反应的本质是质子转移。

酸给出质子的能力以 K_a 来衡量。弱酸的 K_a 越大, pK_a 越小,其酸性越强。

碱接受质子的能力以 K_b 来衡量,弱碱的 K_b 越大, pK_b 越小,其碱性越强。

酸及其共轭碱只相差一个质子,对于共轭酸碱对来说,酸的酸性越强,其共轭碱的碱性越弱:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

要注意多元酸碱的共轭酸碱对的对应关系。对于三元酸 H_3A 来说, H_3A 的共轭碱为 H_2A^- , HA^{2-} 的共轭酸为 H_2A^- , HA^{2-} 的共轭碱则为 A^{3-} 。

$$K_{a_1} \cdot K_{b_1} = K_w$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_2} = K_w$$

$$K_{a_3} \cdot K_{b_3} = K_w$$

$NaHCO_3$ 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 等为两性物质,它们在酸碱反应中既能失去质子表现为酸,又能接受质子表现为碱。 Na_2HPO_4 的酸性以磷酸的 K_{a_3} 来衡量,而其碱性则以 K_{b_2} 来衡量。

例 3-1 比较 NH_4Cl 、 HAc 、邻苯二甲酸氢钾和 NaH_2PO_4 的酸性强弱。

解 由附录查得有关数据:

$$NH_3 \quad pK_b = 4.75; \quad HAc \quad pK_a = 4.75$$

$$\text{邻苯二甲酸} \quad pK_{a_1} = 2.89, \quad pK_{a_2} = 5.51$$

$$H_3PO_4 \quad pK_{a_1} = 2.12, \quad pK_{a_2} = 7.21, \quad pK_{a_3} = 12.36$$

NH_4Cl 是 NH_3 的共轭酸, $pK_a = 14 - pK_b = 9.25$ 。

邻苯二甲酸氢钾的酸性以邻苯二甲酸的 K_{a_2} 来衡量, $pK_{a_2} = 5.51$ 。

NaH_2PO_4 的酸性以 H_3PO_4 的 K_{a_2} 来衡量, $pK_{a_2} = 7.21$ 。

酸的 pK_a 越小, K_a 越大,其酸性越强。因此,上列物质酸性由强到弱的顺序是: HAc 、邻苯二甲酸氢钾、 NaH_2PO_4 、 NH_4Cl 。

例 3-2 比较 Na_2S 、 $NaHCO_3$ 、 Na_2HPO_4 的碱性强弱。

解 Na_2S 的碱性以 K_{b1} 来衡量, $K_{b1} \cdot K_{a2} = K_w$, H_2S 的 $\text{p}K_{a2} = 11.96$, 所以,

$$\text{p}K_{b1} = 14 - 11.96 = 2.04$$

NaHCO_3 的碱性以 CO_3^{2-} 的 K_{b2} 来衡量,

$$\text{p}K_{b2} = 14 - \text{p}K_{a1} = 14 - 6.37 = 7.63$$

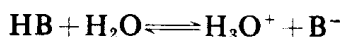
Na_2HPO_4 的碱性以 PO_4^{3-} 的 K_{b2} 来衡量,

$$\text{p}K_{b2} = 14 - \text{p}K_{a2} = 14 - 7.21 = 6.79$$

它们的碱性由强到弱的顺序是: Na_2S , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 。

2. 酸碱水溶液中氢离子浓度的计算

弱酸 $\text{HB}(c_a, K_a)$ 水溶液中有下式平衡



HB 水溶液中氢离子有两个来源: 一是弱酸 HB 的离解, 一是水的离解。而计算 HB 溶液中 H^+ 浓度的最简式为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

这里, 有两处是根据具体情况作近似处理的: 一是 HB 的离解大大超过水的离解时, 忽略了水的离解, 即认为溶液中 H^+ 主要来自 HB 的离解; 二是当 $c_a/K_a \geq 500$ 时, 即当 HB 的总浓度 c_a 较大时, $c_a - [\text{H}^+] \approx c_a$ 也就是说, 忽略了弱酸的离解部分, 用 c_a 来代替 HB 的平衡浓度。在酸碱滴定中, 经常使用的是最简式。

计算弱碱(c_b, K_b)溶液的 OH^- 浓度最简式为

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

简化处理的条件与 HB 的类似, 这里不再重复。

例 3-3 计算 $0.05\text{M}\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液的 pH 值。

解 先用最简式计算, 已知 $c_a = 0.05\text{M}$, $\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 14 - 4.75 = 9.25$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 0.05} = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 10^{-1.3}} = 10^{-5.28}\text{M}$$

由于 $[\text{H}^+] \ll c_a$, 用最简式计算是合理的。

$$\text{pH} = 5.28$$

例 3-4 计算 $0.05\text{M}\text{NaAc}$ 水溶液的 pH 值。

解 NaAc 是 HAc 的共轭碱,

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 4.75 = 9.25$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{10^{-9.25} \cdot 0.05} = 10^{-5.28}$$

由于 $[\text{OH}^-] \ll c_b$, $c_b - [\text{OH}^-] \approx c_b$, 忽略离解是合理的。

$$\text{pOH} = 5.28, \quad \text{pH} = 8.72$$

例 3-5 计算 $0.05\text{M}\text{NaHCO}_3$ 水溶液的 pH 值。

解 NaHCO_3 是 NaHB 型酸式盐溶液, 已知 $c_b = 0.05\text{M}$, $\text{p}K_{a1} = 6.37$, $\text{p}K_{a2} = 10.25$

由于 $c_b \gg K_{a1}$, 故可用最简式计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{10^{-6.37} \cdot 10^{-10.25}} = 10^{-8.31}\text{M}$$

$$\text{pH} = 8.31$$

3. 酸碱滴定过程中溶液 H^+ 浓度的变化——滴定曲线

滴定过程中溶液 H^+ 浓度在变化之中。为此, 总是把滴定分成几个阶段来考虑。大致分

为滴定开始前、滴定至等当点前、等当点和等当点后等四个阶段。

为了解滴定过程中溶液 H^+ 浓度的变化情况，首先应搞清楚滴定的各个阶段溶液的组成的改变情况，然后根据相应组成的 H^+ 浓度计算公式计算。我们感兴趣的主要是等当点及其附近的 pH 值变化情况。

从尚有 0.1% 酸未被滴定到 0.1% 碱过量，溶液 pH 值的变化叫做滴定突跃。

下面通过强碱滴定强酸和强碱滴定弱酸这两条滴定曲线的分析与对比，掌握正确的思考方法。

滴定过程中溶液组成的变化如表 3-1 所示。

表 3-1

	强碱滴定强酸 $NaOH \longrightarrow HCl$	强碱滴定弱酸 $NaOH \longrightarrow HB$
滴定前	HCl	HB
等当点前	$H_2O + HCl_{\text{剩余}}$	$B^- + HB_{\text{剩余}}$
等当点	H_2O	B^-
等当点后	$H_2O + NaOH_{\text{过量}}$	$B^- + NaOH_{\text{过量}}$

滴定过程中溶液 pH 值的变化，见表 3-2。

表 3-2

阶段 \ pH 值 \ 类型	强碱滴定强酸 $0.100N NaOH \longrightarrow 0.100N HCl$	强碱滴定弱酸 $0.100N NaOH \longrightarrow 0.100N HAc$
滴定前	1.00	2.88
50% 酸被中和	1.48	$4.75 (pK_a)$
等当点	7.00	8.70
滴定突跃	4.30—9.70	7.75—9.70

溶液的浓度、酸(或碱)的强度都对滴定突跃有影响。一般地说，溶液浓度大，酸(或碱)的强度大，滴定突跃就大。见教材表 3-4 及图 3-4，这里不再重复。

4. 酸碱滴定中指示剂的选择原则

(1) 酸碱指示剂的理论变色点及变色范围

酸碱指示剂是参与质子转移的有机弱酸或有机弱碱。指示剂在 $pH < pK_{HIn} - 1$ 时，呈现酸性， $pH > pK_{HIn} + 1$ 时，指示剂呈碱性。当溶液 pH 值在 $(pK_{HIn} - 1)$ 至 $(pK_{HIn} + 1)$ 之间时，溶液呈现过渡颜色。

当溶液 $pH = pK_{HIn}$ 时，溶液中指示剂酸性型浓度与碱性型浓度相等 $[HIn] = [In^-]$ ，溶液呈现 HIn 和 In^- 的混合色。此点称为指示剂的理论变色点，也是终止滴定的 pH 值，即为滴定终点。

(2) 选择指示剂的原则是

① 指示剂的变色范围应在滴定突跃范围之内；至少变色范围有一部分在滴定突跃范围