

圣才
电子书

圣才考研网

www.100exam.com

✓ 扫一扫 送本书 **手机版**

✓ 摇一摇 找学友互动学习

✓ 播一播 看名师直播答疑



国内外经典教材辅导系列·理工类

武汉大学《分析化学》

(第5版)(上册)

笔记和课后习题(含考研真题)详解

主编: 圣才考研网

www.100exam.com

买一
送四



150元大礼包

送1 3D电子书(价值30元)

送2 3D题库【名校考研真题+课后习题+章节题库+模拟试题】
(价值35元)

送3 手机版【电子书/题库】(价值65元)

送4 圣才学习卡(价值20元)

详情登录: 圣才考研网 (www.100exam.com) 首页的【购书大礼包】,
刮开本书所贴防伪标的密码享受购书大礼包增值服务。

特别提醒: 本书提供名师考前直播答疑, 手机电脑均可观看, **扫一扫**
本书右上角二维码下载电子书学习。

本书提供
名师考前
直播答疑

圣才
考研网
www.100exam.com

题库·光盘·图书
送大礼包

中国石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

教·育·出·版·中·心

国内外经典教材辅导系列·理工类

武汉大学《分析化学》 (第5版)(上册)

笔记和课后习题(含考研真题)详解

主编：圣才考研网

www.100exam.com



中国石化出版社

内 容 提 要

国内外经典教材辅导系列是一套全面解析当前国内外各大院校权威教科书的学习辅导资料。本书是武汉大学《分析化学》(第5版)(上册)的学习辅导书。本书遵循第5版(上册)的章目编排,共分为11章,每章由三部分组成:第一部分为复习笔记,总结本章的重难点内容;第二部分为课(章)后习题详解,对第5版(上册)的所有习题都进行了详细的分析和解答;第三部分为名校考研真题详解,精选部分名校近年的考研真题,并提供了详细的解答。

圣才考研网(www.100exam.com)提供武汉大学《分析化学》网授精讲班【教材精讲+考研真题串讲】、3D电子书、3D题库(详细介绍参见本书书前彩页)。随书赠送大礼包增值服务【30元3D电子书+35元3D题库+65元手机版电子书/题库+20元圣才学习卡】。扫一扫本书封面的二维码,可免费下载本书手机版;摇一摇本书手机版,可找到所有学习本书的学友,交友学习两不误;本书提供名师考前直播答疑,手机电脑均可观看,直播答疑在考前推出(具体时间见网站公告)。

图书在版编目(CIP)数据

武汉大学《分析化学》(第5版)(上册)笔记和课后习题(含考研真题)详解/圣才考研网主编. —北京:中国石化出版社,2015.9
(国内外经典教材辅导系列.理工类)
ISBN 978-7-5114-3609-2

I. ①武… II. ①圣… III. ①分析化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第214312号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

http://www.sinopec-press.com

E-mail:press@sinopec.com

北京佳顺印务有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本14.75印张4彩页365千字

2016年1月第1版 2016年1月第1次印刷

定价:35.00元

《国内外经典教材辅导系列·理工类》

编 委 会

主编：圣才考研网(www.100exam.com)

编委： 娄旭海 刘安琪 邱亚辉 赵芳微 胡 辉
赵 蓓 张月华 胡 瑶 涂幸运 张秋瑾
李雪萍 倪彦辉 黄前海 万军辉 余小刚

序 言

我国各大院校一般都把国内外通用的权威教科书作为本科生和研究生学习专业课程的参考教材,这些教材甚至被很多考试(特别是硕士和博士研究生入学考试)和培训项目作为指定参考书。为了帮助读者更好地学习专业课,我们有针对性地编著了一套与国内外教材配套的复习资料,并提供配套的名师讲堂、3D电子书和3D题库。

武汉大学主编的《分析化学》(上册,高等教育出版社)是我国高校采用较多的分析化学权威教材之一。作为该教材的学习辅导书,本书具有以下几个方面的特点:

1. 整理名校笔记,浓缩内容精华。本书每章的复习笔记均对本章的重难点进行了整理,并参考了国内名校名师讲授该教材的课堂笔记。因此,本书的内容几乎浓缩了该教材的所有知识精华。

2. 解析课后习题,提供详尽答案。本书参考大量分析化学相关资料,对该教材的课(章)后习题进行了详细的分析和解答,并对相关重要知识点进行了延伸和归纳。

3. 精选考研真题,巩固重难点知识。为了强化对重要知识点的理解,本书精选了部分名校近几年的分析化学考研真题,这些高校大部分以该教材作为考研参考书目。所选考研真题基本涵盖了各个章节的考点和难点。

与本书相配套,圣才考研网提供武汉大学《分析化学》网授精讲班【教材精讲+考研真题串讲】、3D电子书、3D题库(免费下载,送手机版)(详细介绍参见本书书前彩页)。

购买本书享受大礼包增值服务,登录圣才考研网(www.100exam.com),刮开所购图书封面防伪标的密码,即可享受大礼包增值服务:①本书3D电子书(价值30元);②3D题库【名校考研真题+课后习题+章节题库+模拟试题】(价值35元);③手机版【电子书/题库】(价值65元);④圣才学习卡(价值20元),可在圣才学习网旗下所有网站进行消费。扫一扫本书封面的二维码,可免费下载本书手机版;摇一摇本书手机版,可找到所有学习本书的学友,交友学习两不误;本书提供名师考前直播答疑,手机电脑均可观看,直播答疑在考前推出(具体时间见网站公告)。

圣才考研网(www.100exam.com)是圣才学习网旗下的考研考博专业网站,提供考研公共课和全国500所院校考研考博专业课辅导【一对一辅导、网授精讲班等】、3D电子书、3D题库(免费下载,送手机版)、全套资料(历年真题及答案、笔记讲义等)、国内外经典教材名师讲堂、考研教辅图书等。

考研辅导:www.100exam.com(圣才考研网)

官方总站:www.100xuexi.com(圣才学习网)

圣才学习网编辑部

目 录

第1章 概 论	(1)
1.1 复习笔记	(1)
1.2 课后习题详解	(3)
1.3 名校考研真题详解	(12)
第2章 分析试样的采集与制备	(15)
2.1 复习笔记	(15)
2.2 课后习题详解	(18)
2.3 名校考研真题详解	(21)
第3章 分析化学中的误差与数据处理	(23)
3.1 复习笔记	(23)
3.2 课后习题详解	(29)
3.3 名校考研真题详解	(39)
第4章 分析化学中的质量保证与质量控制	(47)
4.1 复习笔记	(47)
4.2 课后习题详解	(49)
4.3 名校考研真题详解	(53)
第5章 酸碱滴定法	(54)
5.1 复习笔记	(54)
5.2 课后习题详解	(60)
5.3 名校考研真题详解	(76)
第6章 络合滴定法	(93)
6.1 复习笔记	(93)
6.2 课后习题详解	(97)
6.3 名校考研真题详解	(116)
第7章 氧化还原滴定法	(128)
7.1 复习笔记	(128)
7.2 课后习题详解	(130)
7.3 名校考研真题详解	(151)
第8章 沉淀滴定法和滴定分析小结	(160)
8.1 复习笔记	(160)
8.2 课后习题详解	(161)
8.3 名校考研真题详解	(165)

第9章 重量分析法	(168)
9.1 复习笔记	(168)
9.2 课后习题详解	(171)
9.3 名校考研真题详解	(191)
第10章 吸光光度法	(194)
10.1 复习笔记	(194)
10.2 课后习题详解	(196)
10.3 名校考研真题详解	(205)
第11章 分析化学中常用的分离和富集方法	(213)
11.1 复习笔记	(213)
11.2 课后习题详解	(218)
11.3 名校考研真题详解	(226)

第1章 概 论

1.1 复习笔记

一、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，又被称为分析科学。

二、分析方法的分类与选择

1. 分类

(1) 按分析要求

定性分析：鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成。

定量分析：测定物质中有关成分的含量。

结构分析：研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

(2) 按分析对象

无机分析、有机分析。

(3) 按测定原理

化学分析：以物质的化学反应及其计量关系为基础，如重量分析法和滴定分析法等。

仪器分析：通过测量物质的物理或物理化学参数进行分析，如光谱分析、电化学分析等。

(4) 按试样用量

常量分析、半微量分析、微量分析、超微量分析。

(5) 按工作性质

例行分析、仲裁分析。

2. 分析方法的选择

对分析方法的选择通常应考虑以下几个方面：

(1) 测定的具体要求，待测组分及其含量范围，欲测组分的性质；

(2) 获取共存组分的信息并考虑共存组分对测定的影响，拟定合适的分离富集方法，以提高分析方法的选择性；

(3) 对测定准确度、灵敏度的要求与对策；

(4) 现有条件、测定成本及完成测定的时间要求等。

三、分析化学过程及分析结果的表示

1. 分析化学过程

(1) 试样的采取、处理与分解

(2) 分析化学中常见的分离与富集方法

沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离和色谱分离法等。分离与测定是连续或同步进行。

(3) 分析测定

根据被测组分的性质、含量以及对分析结果准确度的要求，选择合适的分析方法。

(4) 分析结果的计算与评价

根据试样质量、测量所得信号和有关反应的计量关系，计算试样中有关组分的含量或浓度。

2. 分析结果的表示

(1) 待测组分的化学表示形式

- ① 以待测组分实际存在形式的含量表示；
- ② 以氧化物或元素形式的含量表示；
- ③ 以需要的组分的含量表示。

(2) 待测组分含量的表示方法

① 固体试样

通常以质量分数表示。物质 B 的质量分数，以符号 w_B 表示，即

$$w_B = m_B / m_S$$

② 液体试样

通常用物质的量浓度表示。物质 B 的物质的量浓度，以符号 c_B 表示，即

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

③ 气体试样

通常以体积分数表示。物质 B 的体积分数，以符号 φ_B 表示，即

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_S}$$

四、滴定分析法概述

1. 滴定分析法的定义

将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，根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。

主要包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法等。

2. 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

(1) 滴定分析法对化学反应的要求

- ① 确定的化学计量关系；
- ② 定量进行；
- ③ 具有较快的反应速率；
- ④ 有适当简便的方法确定滴定终点。

(2) 滴定方式

- ① 直接滴定；
- ② 返滴定；
- ③ 置换滴定；
- ④ 间接滴定。

五、基准物质和标准溶液

1. 基准物质应符合的要求

- (1) 组成与化学式完全相符；
- (2) 纯度高 (>99.9%)；
- (3) 性质稳定；

(4)没有副反应。

2. 标准溶液的配制

(1)直接法

称取基准物质→溶解→定容。

(2)标定法

称取物质→配制成适宜浓度的溶液→标定准确浓度。

六、滴定分析中的计算

1. 滴定度的计算

1mL 标准溶液 B 溶液相当于被测物质 A 的质量, 用 $T_{A/B}$ 表示, 单位为 g/mL。

$$T_{A/B} = \frac{m_A}{V_B}$$

2. 待测组分含量的计算

$$w_B = m_B / m_S$$

$$w_B = \frac{\frac{b}{t} c_T V_T M_B}{m_S}$$

1.2 课后习题详解

一、思考题

1. 简述分析化学的定义、任务和作用。

答: (1)分析化学的定义: 分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。

(2)分析化学的任务:

①定性分析——鉴定物质的化学组成(或成分), 如元素、离子、原子团、化合物等, 即“解决物质是什么的问题”。

②定量分析——测定物质中有关组分的含量, 即“解决物质是多少的问题”。

③结构分析——确定物质的化学结构, 如分子结构、晶体结构等。

(3)分析化学的作用: 分析化学在国民经济的发展、国防力量的壮大、科学技术的进步和自然资源的开发等各方面的作用是举足轻重的。分析化学不仅是科学技术的眼睛, 用于发现问题, 而且参与实际问题的解决。

2. 讨论选择分析方法的原则。

答: 选择分析方法的原则, 即应考虑的内容通常包括:

(1)测定的具体要求, 待测组分及其含量范围, 欲测组分的性质;

(2)获取共存组分的信息并考虑共存组分对测定的影响, 拟定合适的分离富集方法, 以提高分析方法的选择性;

(3)对测定准确度、灵敏度的要求与对策;

(4)现有条件、测定成本及完成测定的时间要求等。

综合考虑、评价各种分析方法的灵敏度、检出限、选择性、标准偏差、置信概率等因素, 再查阅有关文献, 拟定有关方案并进行条件试验, 借助标准样检测方法的实际准确度与精密度, 再进行试样的分析并对分析结果进行统计处理。

3. 简述一般试样的分析过程。

答：试样的分析方法多样，一般以定量分析为主。定量分析过程通常包括：

- (1) 试样的采取、处理与分解；
- (2) 被测组分的分离与富集；
- (3) 分析测定；
- (4) 分析结果的计算与评价。

4. 标定 NaOH 溶液浓度时，邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M = 204.23\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和二水合草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 126.07\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 都可以作为基准物质。你认为选择哪一种更好？为什么？

答：我认为选择邻苯二甲酸氢钾更好，其原因分析如下：

能直接配制和标定标准溶液的物质称为基准物质，基准物质的纯度应高于优级纯试剂，并符合下列要求：

- (1) 纯度高，杂质含量少至可以忽略(如基准 CaCO_3 试剂的纯度为 99.99%)；
- (2) 组成一定与化学式完全一致(包括结晶水等)，并易于干燥，便于准确称量；
- (3) 性质稳定，不被空气氧化，在使用时，无副反应产生，不易吸收水和二氧化碳；
- (4) 其摩尔质量应尽量大些，以减少称量误差。

综上，邻苯二甲酸氢钾好。因为邻苯二甲酸氢钾分子量大，称量的相对误差小，且性质稳定。

5. 基准物 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 都可用于标定 HCl 溶液的浓度。你认为选择哪一种更好？为什么？

答：我认为选择 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 更好，因为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量大，称量的相对误差小。

6. 用基准物 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)？

- 滴定时速度太快，附在滴定管壁的 HCl 来不及流下来就读取滴定体积；
- 称取 Na_2CO_3 时，实际质量为 0.1834g，记录时误记为 0.1824g；
- 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；
- 锥形瓶中的 Na_2CO_3 用蒸馏水溶解时，多加了 50mL 蒸馏水；
- 滴定开始之前，忘记调节零点；
- 滴定管旋塞漏出 HCl 溶液；
- 称取 Na_2CO_3 时，少量 Na_2CO_3 撒在天平盘上；
- 配制 HCl 溶液时没有混匀。

答：使用 Na_2CO_3 标定 HCl 的浓度时，HCl 的浓度计算公式为

$$c_{\text{HCl}} = 2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / (M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{HCl}})$$

- 因 V_{HCl} 偏高，故 c_{HCl} 偏低；
- 因 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 偏低，故 c_{HCl} 偏低；
- 因 V_{HCl} 偏高，故 c_{HCl} 偏低；
- 无影响；
- 因 V_{HCl} 偏低，故 c_{HCl} 偏高；
- 因 V_{HCl} 偏高，故 c_{HCl} 偏低；
- 因少量 Na_2CO_3 撒在天平盘上，使 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 偏低，滴定消耗的 V_{HCl} 偏低，故 c_{HCl} 偏高；

h. 因没有混匀的溶液上层可能较稀, 故 c_{HCl} 可能偏低。

7. 若将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物质不密封, 长期置于放有干燥剂的干燥器中, 用它标定 NaOH 溶液的浓度时, 结果是偏高、偏低、还是无影响?

答: 若将未密封的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物质长期置于放有干燥剂的干燥器中, 会使其失去结晶水, 用它标定 NaOH 溶液的浓度时, 消耗 NaOH 溶液的体积偏高, 最终使结果偏低。

8. 假设用 HCl 标准溶液滴定不纯的 Na_2CO_3 试样, 若出现第 6 题中所述的情况, 将会对分析结果产生何种影响? (注: 教材 P_{20} 原题意错误)

答: a. 因 V_{HCl} 偏高, 故偏高;

b. 因 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 偏低, 故偏高;

c. 因 V_{HCl} 偏高, 故偏高;

d. 无影响;

e. 因 V_{HCl} 偏低, 故偏低;

f. 因 V_{HCl} 偏高, 故偏高;

g. 因少量 Na_2CO_3 试样撒在天秤上, 使 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 偏低, 滴定消耗的 V_{HCl} 偏低, 故偏低;

h. 因没有混匀的溶液上层可能较稀, 若标定时用上层溶液, 测定时用下层, 故偏高。

二、习题

1. 称取纯金属锌 0.3250g, 溶于 HCl 后, 定量转移并稀释到 250mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。计算 Zn^{2+} 溶液的浓度。

解: 化学反应方程式为



已知 $M_{\text{Zn}} = 65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则溶液中 Zn^{2+} 的浓度为

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} V} = \frac{0.3250}{65.39 \times 0.250} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01988 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 有 $0.0982 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480mL, 现欲使其浓度增至 $0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问应加入 $0.5000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

解: 设应加入 $0.5000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 x mL, 根据物料守恒可得

$$0.0982 \times 480 / 1000 + 0.5000x / 1000 = 0.1000 \times (480 + x) / 1000$$

解得

$$x = 2.16 \text{mL}$$

因此应加入 $0.5000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 2.16mL。

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



解: (1) 已知 $M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = 368.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的浓度为

$$c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}}{M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} V} = \frac{9.21}{368.35 \times 0.500} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 滴定度是指单位体积的滴定剂 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液相当于被测物质 Zn^{2+} 的质量, 根据 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与被滴定的 Zn^{2+} 物质的量之间的关系, 可计算出 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 对 Zn^{2+} 的滴定度。

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

即

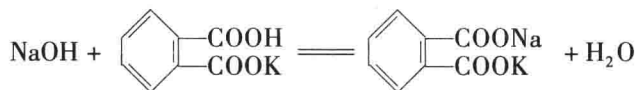
$$n_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{3}{2} n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}$$

$$T_{Zn^{2+}/K_4Fe(CN)_6} = \frac{m_{Zn^{2+}}}{V_{K_4Fe(CN)_6}} = \frac{\frac{3}{2} n_{K_4Fe(CN)_6} M_{Zn}}{V_{K_4Fe(CN)_6}} = \frac{3}{2} \times \frac{c_{K_4Fe(CN)_6} V_{K_4Fe(CN)_6}}{V_{K_4Fe(CN)_6}} \times M_{Zn} = \frac{3}{2} c_{K_4Fe(CN)_6} M_{Zn}$$

$$= \frac{3}{2} \times 0.0500 \times 65.39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 4.90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

4. 要求在滴定时消耗 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质, 又应称取多少克?

解: (1) 以邻苯二甲酸氢钾为基准试剂时, 化学反应方程式为



由反应方程式知, 化学计量数 $\frac{t}{b} = \frac{1}{1}$, 又 $M_{\text{KHP}} = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V = \frac{m}{M_{\text{KHP}}}$$

$$m_1 = (0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.22) \text{ g} = 1.0 \text{ g}$$

$$m_2 = (0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 204.22) \text{ g} = 1.2 \text{ g}$$

题中 NaOH 浓度是近似浓度, 且只有 1 位有效数字, 因此所需基准物质不需精确称量, 故应称取邻苯二甲酸氢钾 $1.0 \sim 1.2 \text{ g}$ 。

(2) 如改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质, 化学反应方程式为



$$(c_{\text{NaOH}} \cdot V) : \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = 2 : 1$$

$$\frac{t}{b} = \frac{2}{1}, M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_3 = \frac{1}{2} c_{\text{NaOH}} \cdot V \cdot M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{1}{2} \times 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 126.07\right) \text{ g} = 0.32 \text{ g}$$

$$m_4 = \left(\frac{1}{2} \times 0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 126.07\right) \text{ g} = 0.38 \text{ g}$$

保留一位有效数字可得, 应称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 $0.3 \sim 0.4 \text{ g}$ 。

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 mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?

解: 滴定反应为: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$, 则

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

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

又知 $\frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \approx 1$, 则

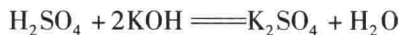
$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故配制该浓度溶液 100 mL 所需 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量为

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.05 \times 0.100 \times 134.00 \text{g} = 0.7 \text{g}$$

6. 含 S 有机试样 0.471g, 在氧气中燃烧, 使 S 氧化为 SO_2 , 用预中和过的 H_2O_2 将 SO_2 吸收全部转化为 H_2SO_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 28.2mL。求试样中 S 的质量分数。

解: 由反应的计量关系可得, $1 \text{molS} \sim 1 \text{molH}_2\text{SO}_4 \sim 2 \text{molKOH}$, 最终的滴定反应式为



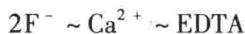
设 S 的质量分数为 w_s , 则

$$\begin{aligned} 1 \text{molS} &\sim 1 \text{molSO}_2 \sim 1 \text{molH}_2\text{SO}_4 \sim 2 \text{molKOH} \\ w_s &= \frac{1 \times 0.108 \times 28.2 \times 32.06}{2 \times 1000 \times 0.471} \times 100\% = 10.4\% \end{aligned}$$

因此试样中 S 的质量分数为 10.4%。

7. 将 50.00mL $0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入 1.000g 含 NaF 的试样溶液中, 过滤、洗涤。滤液及洗液中剩余的 Ca^{2+} 用 $0.0500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定, 消耗 24.20mL。计算试样中 NaF 的质量分数。

解: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 加入到含 NaF 的溶液中, 产生 CaF_2 沉淀, 过滤除去, 溶液中剩余的 Ca^{2+} 与 EDTA 按 1:1 形成配合物, 其中的计量关系为

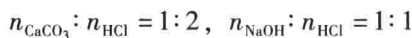


故试样中 NaF 的质量分数为

$$\begin{aligned} w_{\text{NaF}} &= \frac{2(c_{\text{Ca}^{2+}} V_{\text{Ca}^{2+}} - c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{NaF}}}{m_s} \\ &= \frac{2 \times (0.1000 \times 50.00 - 0.0500 \times 24.20) \times 10^{-3} \times 41.99}{1.000} \times 100\% \\ &= 31.83\% \end{aligned}$$

8. 0.2500g 不纯 CaCO_3 试样中不含干扰测定的组分。加入 25.00mL $0.2600 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶解, 煮沸除去 CO_2 , 用 $0.2450 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液返滴定过量酸, 消耗 6.50mL。计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

解: 根据化学反应可知



所以, 试样中 CaCO_3 的质量分数为

$$\begin{aligned} w_{\text{CaCO}_3} &= \frac{\frac{1}{2} \times (c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) \times M_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times (0.2600 \times 25.00 - 0.2450 \times 6.50) \times 10^{-3} \times 100.09}{0.2500} \\ &= 98.24\% \end{aligned}$$

9. 今有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯试剂一瓶, 设不含其他杂质, 但有部分失水变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 测定其中 Mg 含量后, 全部按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计算, 得质量分数为 100.96%。试计算试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

解: 设试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 x , 则 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 $1 - x$, 有

$$(1-x) + \frac{x \cdot M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} = 1.0096$$

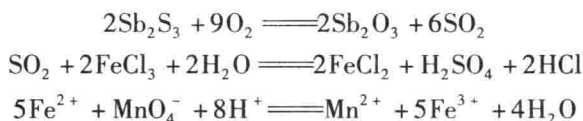
得

$$x = 12.18\%$$

因此试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 12.18%。

10. 不纯 Sb_2S_3 0.2513g, 将其在氧气流中灼烧, 产生的 SO_2 通入 FeCl_3 溶液中, 使 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} , 然后用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 消耗 KMnO_4 溶液 31.80mL。计算试样中 Sb_2S_3 的质量分数。若以 Sb 计, 质量分数又为多少?

解: 化学反应方程式为



综上所述可知

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{5}{6} n_{\text{KMnO}_4}$$

Sb_2S_3 的质量分数为

$$w_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{\frac{5}{6} \times 0.02000 \times 31.80 \times 10^{-3} \times 339.7}{0.2513} \times 100\% = 71.66\%$$

若以 Sb 计, 试样中 Sb 的质量分数为

$$w_{\text{Sb}} = \frac{2 \times \frac{5}{6} \times 0.02000 \times 31.80 \times 10^{-3} \times 121.8}{0.2513} \times 100\% = 51.35\%$$

试样中 Sb_2S_3 的质量分数为 71.66%, 若以 Sb 计, 质量分数为 51.35%。

11. 已知在酸性溶液中, Fe^{2+} 与 KMnO_4 反应时, 1.00mL KMnO_4 溶液相当于 0.1117gFe, 而 1.00mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在酸性介质中恰好与 0.20mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。问需多少毫升 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液才能与上述 1.00mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

解: (1) 化学反应方程式为



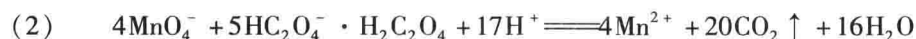
$$(c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_1) : \frac{m}{M_{\text{Fe}}} = 1:5$$

即

$$c \cdot V_1 \times 5 = \frac{m}{M_{\text{Fe}}}$$

因此

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{m}{5 \times M_{\text{Fe}} \cdot V_1} = \frac{0.1117}{5 \times 55.85 \times 1 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

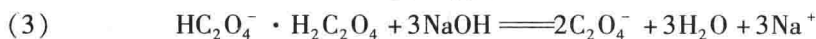


根据已知数据, 可得

$$(c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_1) : (c_2 \cdot V_2) = 4:5$$

$$c_2 = \frac{5 \times 0.4000 \times 0.20}{4 \times 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_2 = c_{\text{HC}_2\text{O}_4^- \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



即

$$3c_2V_2 = c_3V_3$$

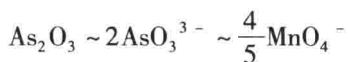
$$V_3 = \frac{3 \times 0.1000 \times 1.00}{0.2000} \text{mL} = 1.50 \text{mL}$$

因此需 1.50mL 0.2000mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液。

12. 用纯 As₂O₃ 标定 KMnO₄ 溶液的浓度。若 0.2112gAs₂O₃ 在酸性溶液中恰好与 36.42mLKMnO₄ 反应。求该 KMnO₄ 溶液的浓度。

解：滴定反应为：5AsO₃³⁻ + 2MnO₄⁻ + 6H⁺ = 5AsO₄³⁻ + 2Mn²⁺ + 3H₂O。

反应中各物质之间的化学计量关系为



所以

$$n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{As}_2\text{O}_3}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} \times \frac{0.2112}{197.84 \times 36.42 \times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02345 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

13. 称取大理石试样 0.2303g，溶于酸中，调节酸度后加入过量 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液，使 Ca²⁺ 沉淀为 CaC₂O₄。过滤、洗净，将沉淀溶于稀 H₂SO₄ 中。溶解后的溶液用浓度为 c_{1/5KMnO₄} = 0.2012mol · L⁻¹ KMnO₄ 标准溶液滴定，消耗 22.30mL，计算大理石中 CaCO₃ 的质量分数。

解：试样中的 CaCO₃ 溶于酸，加入过量 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液时，Ca²⁺ 形成 CaC₂O₄ 沉淀，过滤、洗净沉淀后，将沉淀溶解，再用 KMnO₄ 标准溶液滴定沉淀中释放出来的 C₂O₄²⁻，来计算钙的含量。

滴定反应为：5C₂O₄²⁻ + 2MnO₄⁻ + 16H⁺ = 10CO₂ ↑ + 2Mn²⁺ + 8H₂O。

由反应方程式可得计量关系为：Ca²⁺ ~ CaCO₃ ~ C₂O₄²⁻ ~ $\frac{2}{5}$ MnO₄⁻。

则有：n_{CaCO₃} = $\frac{5}{2}$ n_{KMnO₄}。又 c_{1/5KMnO₄} = 5c_{KMnO₄}，故

$$w_{\text{CaCO}_3} = \frac{\frac{5}{2} \times \frac{1}{5} c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{CaCO}_3}}{m_s}$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \times 0.2012 \times 22.30 \times 10^{-3} \times 100.09}{0.2303} \times 100\% = 97.50\%$$

14. H₂C₂O₄ 作为还原剂，可与 KMnO₄ 反应如下



其两个质子也可被 NaOH 标准溶液滴定。分别计算 0.100mol · L⁻¹ NaOH 和 0.100mol · L⁻¹ KMnO₄ 溶液与 500mgH₂C₂O₄ 完全反应所消耗的体积 (mL)。

解：由题意

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{500}{90.035} = 5.553 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

因为

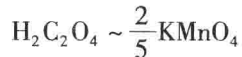


所以

$$n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2 \times 5.553 \times 10^{-3} = 11.106 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{11.106 \times 10^{-3}}{0.100} = 0.111 \text{ L} = 111 \text{ mL}$$

因为



所以

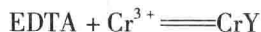
$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5}n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2}{5} \times 5.553 \times 10^{-3} = 2.221 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{c_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2.221 \times 10^{-3}}{0.100} = 0.0222 \text{ L} = 22.2 \text{ mL}$$

即与 500mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 完全反应消耗 $0.100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 111mL、 $0.100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 22.2mL。

15. Cr(III) 因与 EDTA 的反应缓慢而采用返滴定法测定。某含 Cr(III) 的药物试样 2.63g 经处理后用 $5.00 \text{ mL } 0.0103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定分析。剩余的 EDTA 需 $1.32 \text{ mL } 0.0122 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 标准溶液返滴定至终点。求此药物试样中 CrCl_3 ($M = 158.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的质量分数。

解：化学反应方程式为



$$n_{\text{CrCl}_3} = n_{\text{Cr}^{3+}} = n_{\text{EDTA}(\text{总})} - n_{\text{Zn}^{2+}} = [(5.00 \times 0.0103 - 1.32 \times 0.0122) \times 10^{-3}] \text{ mol} = 3.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{CrCl}_3} = n \times M = (3.54 \times 158.4 \times 10^{-3}) \text{ g} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$w = \frac{m}{2.63} \times 100\% = \frac{5.6 \times 10^{-3}}{2.63} \times 100\% = 0.221\%$$

16. 含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $5.442 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。求其浓度以及对于 Fe_3O_4 ($M = 231.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的滴定度 (mg/mL)。

解：已知

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量浓度为

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{5.442}{294.18 \times 1.000} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01850 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe^{2+} 的反应可知： $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 3\text{Fe}^{2+} \sim \frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，故

$$T_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{2c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \times 0.01850 \times 231.54}{1.000} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \\ = 8.567 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 8.567 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$