高等学校教学参考书

分析化学习题集

浙江大学分析化学教研组编

4

人民教育出版社

高等学校教学参考书

分析化学习题集

浙江大学分析化学教研组编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

分析化学习题集

浙江大学分析化学教研组编

*

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海市印刷三厂印装

*

开本 850×1168 1/32　印张 10　字数 240,000

1980 年 1 月第 1 版　1980 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—45,000

书号 13012·0419　定价 0.88 元

编 写 说 明

本书系根据1978年4月上海召开的高等学校工科"分析化学"教材审稿会议的建议，为了配合工科院校分析化学试用教材而编写的。本书可作为工科院校"分析化学"课程的教学参考书，也可供高等院校理科有关专业学生以及工厂企业从事分析工作的人员参考。

为了便于自学，本书保持一定的独立性。每一章中都简单介绍了有关方法的基本内容及有关计算的基本原理，并列举典型例题，所有习题均附有答案，并经过逐题试做。

本书在内容章节次序的安排上，以及引用的各种术语，力求与工科院校"分析化学"试用教材配合。对某些内容，如误差的叙述，克式量浓度的应用，中和法滴定误差以及色谱中分离度的叙述等，作了一些补充和变动。

本书初稿写成后，经成都工学院、河北工学院、上海化工学院、大连工学院、北京工学院、南京化工学院、北京化工学院、华东石油学院、吉林大学、曲江广东矿冶学院、上海师范大学、武汉大学、湖南大学等院校审阅，提出了许多宝贵意见，特别是成都工学院、河北工学院审阅后，多次提出详细的修改意见，河北工学院并将习题逐个校核，谨此表示衷心感谢。

本书由宣国芳、陈子雯主编。参加本书编写工作的有陈子雯（第一、八、十章），柯桂华（第二章），许惠庆（第三章），钱祯观（第四章），施荫玉（第六章），周志法（第七章），宣国芳（第五、九、十一章），裘德让（第一、九两章的一部分）等同志。由于我们水平有限，

经验不足，加以编写时间仓促，本书一定存在不少缺点和错误，请读者批评指正。

编　　者

1979年12月18日

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

目　录

第一章　分析天平与误差 …… 1

1-1　分析天平 …… 1

1-1-1　天平的构造原理 …… 1

1-1-2　天平灵敏度的调整与测定 …… 1

1-1-3　使用阻尼天平称量物体 …… 3

1-2　误差 …… 4

1-2-1　误差与偏差的表示方法 …… 4

1-2-2　偶然误差的分布及精密度的表示方法 …… 5

1-2-3　分析方法的标准偏差的计算 …… 10

1-2-4　误差正态分布曲线 …… 12

1-2-5　置信界限 …… 14

1-2-6　t 分布曲线与数据处理 …… 15

1-2-7　误差的传递 …… 16

1-2-8　有效数字的保留及其运算规则 …… 20

习题 …… 22

第二章　容量分析的一般性计算 …… 30

2-1　基本单位、名词、术语 …… 30

2-1-1　摩尔 …… 30

2-1-2　酸碱当量和氧化还原当量 …… 31

2-1-3　克当量、克当量数、毫克当量和毫克当量数 …… 33

2-1-4　式量、克式量和毫克式量 …… 34

2-2　溶液的浓度 …… 35

2-2-1　百分浓度 …… 35

2-2-2　稀释度“1+x” …… 36

2-2-3　ppm 浓度和 ppb 浓度 …… 36

2-2-4　比重 …… 37

2-2-5　当量浓度 …… 37

2-2-6　克分子浓度 …… 37

2-2-7　克式量浓度 …… 38

2-2-8 摩尔浓度 ……38
2-2-9 滴定度 ……38
2-3 容量分析计算 ……39
2-3-1 克当量数和毫克当量数的求法 ……39
2-3-2 溶液的稀释或增浓 ……40
2-3-3 百分浓度溶液的混合 ……41
2-3-4 标准溶液的配制和标定 ……43
2-3-5 各种浓度的相互换算 ……44
2-3-6 容量分析结果的计算 ……47
习题 ……49
第三章 酸碱滴定法……64
3-1 水溶液中的酸碱平衡及 H^+ 离子浓度的计算 ……64
3-1-1 一元弱酸、弱碱溶液 ……64
3-1-2 二元弱酸溶液 ……67
3-1-3 在指定酸度下弱酸根离子的浓度的计算 ……69
3-2 缓冲溶液 pH 值的计算 ……72
3-3 盐类的水解及溶液中 H^+ 离子浓度的计算 ……76
3-3-1 一元强碱弱酸盐的溶液 ……76
3-3-2 一元强酸弱碱盐的溶液 ……77
3-3-3 一元弱酸弱碱盐的溶液 ……78
3-3-4 多元弱酸强碱盐的溶液 ……79
3-3-5 多元酸的酸式盐溶液 ……80
3-4 滴定过程中 H^+ 离子浓度的变化及指示剂的选择 ……84
3-4-1 指示剂的选择原则 ……84
3-4-2 强酸强碱相互滴定 ……85
3-4-3 强碱(酸)滴定弱酸(碱) ……87
3-4-4 强碱滴定多元酸 ……89
3-4-5 水解性盐的滴定 ……91
3-5 酸碱滴定法中的滴定误差 ……92
3-5-1 强酸强碱的滴定 ……92
3-5-2 弱酸或弱碱的滴定 ……93
3-6 酸碱滴定法分析结果的计算 ……96
习题 ……98

第四章　沉淀滴定法 ……110
4-1　沉淀滴定法计算概述 ……110
4-2　溶解度和溶度积的计算 ……111
4-3　分级沉淀的计算 ……115
4-4　沉淀转化的计算 ……116
4-5　沉淀滴定法的计算 ……120
习题 ……123

第五章　络合滴定法 ……127
5-1　络合物稳定常数及有关络合平衡的简单计算 ……127
5-2　络合物的条件稳定常数 ……129
5-2-1　酸效应系数(α_H)与络合物的条件稳定常数 ……129
5-2-2　滴定允许的最高酸度 ……131
5-2-3　辅助络合剂存在时的条件稳定常数——金属离子的络合效应系数 β_M ……133
5-3　滴定过程中 PM 的计算 ……135
5-4　标准溶液的标定及浓度换算 ……137
5-5　有关络合滴定分析的计算 ……138
习题 ……140

第六章　氧化还原法 ……147
6-1　电极电位及其应用的计算 ……147
6-1-1　氧化还原反应进行方向的判断 ……149
6-1-2　氧化还原反应进行次序的判断 ……149
6-1-3　能斯特方程式 ……150
6-1-4　氧化还原反应完成的程度——平衡常数的计算 ……152
6-2　氧化还原滴定过程中电极电位的变化——滴定曲线的计算 ……153
6-3　标准溶液浓度的计算 ……157
6-4　氧化还原滴定结果的计算 ……159
习题 ……160

第七章　重量分析法和沉淀分离 ……170
7-1　重量分析中换算因数的计算 ……170
7-2　重量分析中沉淀剂用量的计算 ……171

7-3 被测物质的重量和百分含量的计算 ……173
7-4 按干燥物质计算被测物的百分含量 ……175
7-5 试样称取量的计算 ……176
7-6 控制溶液酸度的沉淀分离 ……177
7-6-1 氢氧化物沉淀分离法 ……178
7-6-2 硫化物沉淀分离法 ……179
习题 ……180
第八章 溶剂萃取与离子交换 ……186
8-1 溶剂萃取 ……186
8-1-1 分配定律 ……186
8-1-2 分配比 ……187
8-1-3 萃取率 ……190
8-1-4 两种分配溶质的分离 ……191
8-2 离子交换 ……193
8-2-1 交换容量 ……193
8-2-2 交换平衡与浓度分配比 ……193
8-2-3 分离因数 ……195
习题 ……197
第九章 比色法及分光光度法 ……202
9-1 方法简述 ……202
9-2 比色法及分光光度法的理论基础 ……204
9-2-1 光的吸收定律(朗伯-比耳定律) ……204
9-2-2 吸光度与透光度的换算 ……204
9-2-3 摩尔吸光系数的计算 ……205
9-3 分析结果的计算 ……206
9-4 比色法及分光光度法误差的计算 ……207
9-5 差示分光光度法 ……209
9-6 多组分混合物的分析 ……210
9-7 络合物组成的测定 ……212
9-7-1 连续变更法(等摩尔系列法) ……212
9-7-2 摩尔比法 ……212
习题 ……214

第十章　电位分析法 ……223
10-1　参比电极 ……223
10-1-1　甘汞电极 ……223
10-1-2　银-氯化银电极 ……224
10-1-3　氢电极 ……224
10-2　指示电极 ……224
10-2-1　金属指示电极 ……224
10-2-2　离子选择性电极(膜电极) ……227
10-3　直接电位法及有关计算 ……228
10-3-1　离子选择性电极的应用 ……228
10-3-2　金属电极的应用 ……232
10-4　电位滴定法及有关计算 ……233
习题 ……244
第十一章　气相色谱分析 ……250
11-1　气相色谱常用的名词和物理意义 ……250
11-2　载气流速的校正及保留体积的计算 ……252
11-3　塔板理论和分离度 ……255
11-3-1　色谱柱的理论塔板数 ……255
11-3-2　分离度(R) ……256
11-3-3　影响塔板高度的因素——速率理论 ……258
11-4　保留指数的计算 ……260
11-5　定量分析结果的计算 ……262
11-5-1　响应值(S)，相对响应值(S')及相对校正因子(f') ……262
11-5-2　定量分析常用的几种方法 ……263
习题 ……267
附录一　酸、碱的电离常数 ……274
附录二　难溶化合物的溶度积常数 ……278
附录三　络合物稳定常数 ……283
附录四　标准电极电位 ……284
附录五　式量电极电位 ……287
附录六　式量表 ……288

附录七　原子量表 ……293
附录八　平方根表 ……294
附录九　常用对数及反对数表 ……300
附录十　加法对数表 ……307
参考资料 ……309

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第一章　分析天平与误差

1-1　分 析 天 平

分析天平一般是指能够称量到万分之一克的天平。

1-1-1　天平的构造原理

分析天平种类很多，常见的有阻尼天平、电光天平、单盘天平等数种，但它们都是根据杠杆原理设计而成的。

设有杠杆 ABC，B 为支点，A、C 为力点(图 1-1)。当达到平衡时，根据杠杆原理，支点两边的力矩相等：

$$W_1 \times AB = W_2 \times BC$$

如果 $AB=BC$，两臂为等距离，那末在平衡时，$W_1=W_2$。假定 W_2 为砝码重量，W_1 为物体的重量，则砝码的重量等于物体的重量。

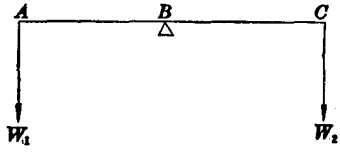

图 1-1　天平构造原理示意图

例 1　某天平的左臂长等于右臂长×1.001，在此天平左盘上放基准物质，称得其重量为 1.000 克，实际重是多少克？

解　设 x 为基准物实际重。

右臂长＝1.000，则左臂长为 1.001

左臂力矩为 $x\times1.001$　右臂力矩为 1.000×1.000

平衡时　　$x\times1.001=1.000\times1.000$

$$x=0.999 \text{ 克}$$

1-1-2　天平灵敏度的调整与测定

为了观察天平梁的倾斜度，在梁的中间装有一根指针，在指针的后面，天平柱下端装有一块刻度指标牌。在天平的任一盘上增

加一个小的载重(一般为1毫克)时，指针偏转的程度叫做天平的灵敏度。设天平的臂长为 l，G 为梁的重心，d 为重心与支点间的距离，W 为梁重，m 为增加的重量，横梁偏斜角为 α(图 1-2)，则灵敏度的公式为：

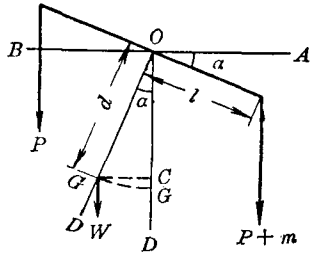

图 1-2　天平力矩平衡示意图

$$\tan\alpha=\frac{ml}{Wd}$$

由于 α 一般很小，可以认为

$$\tan\alpha=\alpha$$

故

$$\alpha=\frac{ml}{Wd}$$

当 $m=1$ 毫克时

$$\alpha=\frac{l}{Wd}$$

由上式可知，灵敏度的大小与天平梁的长度成正比，与梁的重量成反比，与重心到支点之间的距离成反比。因天平的臂长和梁重都是固定的，因此，若称重时天平指针偏转的程度过大，通常只需要改变支点到重心的距离就可调整天平的灵敏度。

一般的阻尼天平，其灵敏度是用增加或减少1毫克时指针在标牌上移动的格数来表示的，一般以2.5格/毫克较为适宜。

在实用上，常以"感量"表示天平的灵敏度，即

$$\text{感量}=\frac{1}{\text{灵敏度}}=\text{毫克/格}$$

例如，灵敏度为2.5格/毫克的阻尼天平，它的感量为0.4毫克/格。这一类天平也称为万分之四的天平。

一般的电光天平的灵敏度比阻尼天平稍低些。加砝码10毫克时，偏转的距离相当于阻尼天平上10格，即1格/毫克。由于采用了光学方法放大读数，提高了读数的精密度，可读准至0.1毫克，因此这类天平称为万分之一的分析天平。

例2 阻尼天平零点为9.3(标牌刻度见图1-3)，在右边增加2毫克，平衡点移至15.1，其灵敏度是多少格/毫克？感量是多少毫克/格？

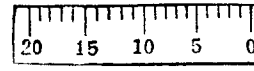

图1-3 标牌刻度

解

$$\text{灵敏度：}\frac{15.1-9.3}{2}=\frac{5.8}{2}=2.9\text{ 格/毫克}$$

$$\text{感　量：}\frac{1}{2.9}=0.34\text{ 毫克/格}$$

1-1-3 使用阻尼天平称量物体

以称取坩埚为例。设未载重时天平的零点为9.8，当用8.413克砝码来平衡它时，平衡点是8.9，这说明砝码还太轻；而当用8.414克砝码来平衡它时，平衡点是10.9，此时砝码又太重。因此坩埚重量应在8.413～8.414之间。应用天平感量就可以算出坩埚重量小数点后第四位数据的数值。

重量	8.414	平衡点	10.9
重量	8.413	平衡点	8.9
相差	0.001克	相差	2.0格

由上可见，改变1毫克重量，天平的平衡点相差2格，则天平在此载重时的感量为0.50毫克/格。根据此数值就可以计算出小数点后第四位数值：

$$0.50\times(9.8-8.9)=0.45\text{ 毫克}$$

坩埚重量为8.4135克。

小数点后第四位数值，也可以通过将游码放在游码标尺恰当的小格上，使平衡点与零点刚好重合而求得，此时砝码和游码所示重量即为坩埚的重量。

应该指出，天平两臂在载重时微向下垂，以致臂的实际长度减小，同时梁的重心也会稍向下移，因此载重后的灵敏度会减小。如

果经常需要利用灵敏度进行计算，可绘制灵敏度(或感量)曲线，即测定载重 0, 10, 20, 30, 40, 50, … 克时的灵敏度(或感量)，绘成曲线图备用。

1-2 误　差

1-2-1 误差与偏差的表示方法

1. 误差与准确度　误差表示测定的结果与真实值接近的程度，即表示分析结果的准确度。误差越小，说明准确度越高。误差值常用绝对误差和相对误差表示。其计算公式如下：

$$\text{绝对误差} = \text{测定结果} - \text{真实数值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}} \times 100\%$$

例 1　称得某物体的重量为 2.431 克，而物体的真实重量为 2.430 克，它们的绝对误差和相对误差分别是多少？

解　　绝对误差 $= 2.431 - 2.430 = 0.001$ 克

$$\text{相对误差} = \frac{0.001}{2.430} \times 100\% = 0.041\%$$

2. 偏差与精密度　偏差表示在相同的条件下，对同一种试样进行重复测定时所得结果互相接近的程度，即表示测定的精密度。我们只知道某些限度以内的数值，物体的真实值是不知道的，不能进行误差的计算，所以除了在那些限度以内的数值外，数据的准确度也是不知道的。为了要得到比较可信赖的结果，往往对试样在相同的条件下平行测定几次，取其平均值，该平均值就可作为分析结果的最适当数值。将平均值与任一数值进行比较，其差值称偏差。偏差越小，说明该个别测定值的精密度越高。偏差值也可用绝对偏差和相对偏差来表示。计算公式如下：

$$\text{绝对偏差} = \text{个别测定结果} - \text{算术平均值}$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{算术平均值}} \times 100\%$$

相对误差或相对偏差也可用千分数‰(或 ppt)表示。

综上所述，准确度表示测定结果的准确性，直接与误差有关。精密度表示多次测定结果的重现性。准确度与精密度之间有密切关系。如没有较高的精密度，也就没有较高的准确度。精密度高的测量，不一定准确，这是由于其中含有一个或若干个系统误差的缘故。

1-2-2 偶然误差的分布及精密度的表示方法

1．偶然误差的分布　误差根据其性质和来源，可分为系统误差和偶然误差两类。系统误差可以采取措施使其降低到最小的限量。而偶然误差，其特征和大小取决于若干偶然因素的随机组合，它产生的原因很难了解，也难以控制，所以它是不定的和不可避免的，但它仍然存在着一定的规律性。从右列多次测定 Fe_2O_3 中 Fe 含量所得的图表中，就可看出偶然误差出现的几率完全服从统计规律。

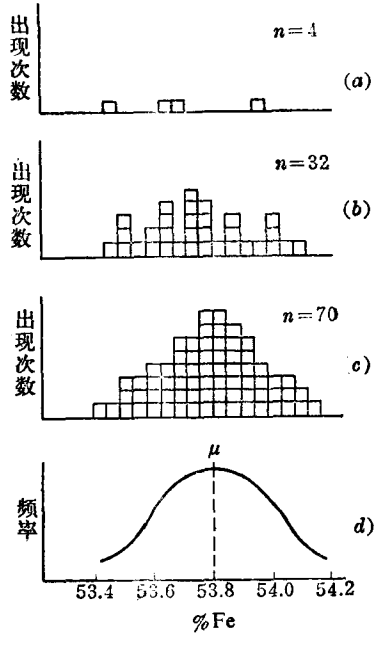

图 1-4　测定结果的分布

从图 1-4 中可看出，测定次数(n)少，结果很分散，测定次数越多，数据越密集。如果把无限次测定值的顶点联起

来，就可得如图(*d*)所示的钟罩形曲线。图中小方块为从同一来源 Fe_2O_3 中取出来的若干份样品的测定值。曲线为同一来源 Fe_2O_3 的测定中所有可能的Fe测定值的总体。中心线为总体平均值(μ)。曲线分布形态正如误差正态分布所示。基于上列事实，增加测定次数，采用算术平均值，就可减少偶然误差。

2．精密度的表示方法　对某样品进行无限多次测定，得到一系列数据，这些数据的相互接近程度如何表示呢？同时更为重要的是，在我们的日常的分析工作中，测定次数总是有限的，一般只作三、四次，那末数据的相互接近程度又如何表示法呢？现分别介绍如下。

平均偏差　假设对某试样进行数次平行测定，结果得出 x_1，x_2，x_3，…，x_n 等 n 个数据。把这些数据的总和除以所作的次数 n，即得到平均值 $\bar{x}$：

$$\bar{x}=\frac{\sum x}{n} \tag{1-1}$$

如测定次数很多，接近无限，则 $\bar{x}$ 接近于总体(无限次数)的平均值 μ。

$$\lim_{n\to\infty}\bar{x}=\mu \tag{1-2}$$

个别测定的平均偏差 δ，是将所有个别测定偏差如 $(x_1-\mu)$，$(x_2-\mu)$，…$(x_n-\mu)$ 等的总和除以 n 而得到的(偏差值不计正负号)：

$$\delta=\frac{\sum|x-\mu|}{n} \tag{1-3}$$

如测定次数较少，则 μ 要改用 $\bar{x}$，而 δ 要改用 $\bar{d}$ 代替。

$$\bar{d}=\frac{\sum|x-\bar{x}|}{n} \tag{1-4}$$

例 2　铁矿石中铁含量，经五次测定为 67.48%，67.37%，67.47%，67.43% 及 67.40%，试计算平均偏差 $\bar{d}$ 的绝对值和相

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com