

高等学校教学参考书

分析化学例题与习题

徐书坤 李俊义 张渔夫 聂铁铮 编

吉林人民出版社

ANXI HUAXUE LITI YU XITI

高等学校教学参考书

分析化学例题与习题

徐书绅 李俊义 张渔夫 聂铁铮 编

吉林人民出版社

高等学校教学参考书
分析化学例题与习题

徐书坤 李俊义 张渔夫 聂铁铮 编

•

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
通辽教育印刷厂印刷

•

787×1092毫米 32开本 15.75印张 4插页 346,000字
1984年8月第1版 1984年8月第1次印刷
印数：1—14,110册
统一书号：13091·173 定价：2.25元

前 言

学习分析化学，除了要在课堂上学习理论知识、在实验室进行实际操作和技能训练之外，课外作题也是加深对理论的理解和培养运算技能的重要环节。一般分析化学教材虽然都附有一定数量的习题，但一方面受篇幅的限制，其数量常感不足；另一方面，题目的类型很难做到系统和全面，深度和广度也需要加深和扩大。本书就是为了加强课外作业这一教学环节而编写的。编写时以华中师院、东北师大、陕西师大合编的《分析化学》教材为主要依据，同时也参考了国内外其他通用教材。

本书各章节的内容及顺序，大体上是按照上述三校编的《分析化学》或其他分析化学教材的一般体系安排的，但考虑到本书的独立性和通用性，又编写了“定性分析中的化学平衡”（第二章）、“分析天平”（第五章）、“滴定分析量器的校准”（第六章）等内容，以便于读者更全面地学习与掌握分析化学的基本知识。

本书各章由提要、例题、习题三部分组成，习题答案附在全书之末。在提要中，对与作题有直接关系的基本概念、原理、公式等作了简要的汇集和说明，以供学习过《分析化学》教材的读者随时复习和查阅之用。对基础教材中因学时和篇幅限制而写得不够或未能涉及的某些内容，则写得稍详，以便于读者理解。在例题的选择上，力求包括各种类型，并选作了一些难度较大的题目，有的则选自近年来硕士研究生的

考题。习题无论在类型或深度上都略超出前述三校合编的教材。为了便于读者深入自学和硕士研究生入学考试的需要，也编入了一部分近年来硕士研究生入学考题。

本书由东北师大徐书绅主编。参加编写的有东北师大徐书绅（1~4章），聂铁铮（5、6、15章、附录），华中师院李俊义（7~11章），陕西师大张渔夫（12~14、16、17章）同志。全书由徐书绅、聂铁铮整理定稿。

东北师大化学系80、81级部分同学试作了大部分习题，帮助誊清了部分原稿，在此向他们一并致谢。

由于我们的经验和业务水平有限，对书中的缺点错误和疏漏之处，希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 定性分析反应	(1)
提要	(1)
一、反应进行的条件	(1)
二、反应的灵敏性	(1)
三、反应的选择性	(2)
四、提高反应可靠性的措施	(2)
例题	(8)
习题	(9)
第二章 定性分析中的化学平衡	(12)
提要	(12)
一、处理化学平衡问题的一般原则	(12)
二、数值计算中应注意的事项	(14)
三、酸碱平衡	(14)
四、沉淀与溶液间的平衡	(21)
五、络合平衡	(23)
六、氧化还原平衡	(24)
例题	(26)
习题	(59)
第三章 阳离子与阴离子的分析	(72)
提要	(72)
一、阳离子的系统分析	(72)
二、阳离子的分别分析	(74)
三、阴离子的分析	(75)

例题.....	(76)
习题.....	(89)
第四章 未知试样的定性分析	(99)
提要.....	(99)
一、试样的外表观察	(99)
二、试样的准备	(100)
三、初步试验	(101)
四、阳离子的分析	(102)
五、阴离子的分析	(102)
六、分析结果的判断	(102)
例题.....	(103)
习题.....	(110)
第五章 分析天平	(116)
提要.....	(116)
一、天平的精度级别	(116)
二、分析天平的计量性能	(118)
三、精密称量法	(120)
四、分析砝码的校准	(123)
例题.....	(124)
习题.....	(138)
第六章 滴定分析量器的校准	(142)
提要.....	(142)
一、基本原理	(142)
二、玻璃量器的绝对校准	(143)
三、温度改变时溶液体积的校正	(146)
例题.....	(147)
习题.....	(151)
第七章 误差及分析数据的处理	(154)

提要	(154)
一、准确度与误差	(154)
二、精密度与偏差	(154)
三、平均偏差与标准偏差	(154)
四、平均值的置信区间(可靠性区间)	(156)
五、可疑测定值的舍弃	(157)
六、分析方法准确性的检验	(158)
七、有效数字及计算规则	(158)
例题	(159)
习题	(165)
第八章 滴定分析概论	(170)
提要	(170)
一、当量和式量	(170)
二、标准溶液浓度的表示方法	(171)
三、滴定分析中常用的计算公式	(172)
例题	(175)
习题	(184)
第九章 酸碱滴定法	(188)
提要	(188)
一、处理酸碱平衡的方法	(188)
二、分布系数	(189)
三、酸碱溶液酸碱度的计算	(190)
四、酸碱滴定过程中溶液pH值的计算	(193)
五、滴定误差	(194)
例题	(195)
习题	(221)
第十章 络合滴定法	(233)
提要	(233)

一、络合平衡体系中各型体浓度的计算	(233)
二、影响络合平衡的主要因素	(234)
三、络合物的绝对形成常数和表观形成常数	(239)
四、滴定过程中金属离子浓度的计算	(240)
五、滴定反应的完全程度	(241)
六、滴定允许的最高酸度	(241)
七、选择络合滴定指示剂的依据	(242)
八、络合滴定的终点误差	(242)
九、络合滴定结果的计算	(242)
例题	(243)
习题	(262)
第十一章 氧化还原滴定法	(267)
提要	(267)
一、标准电极电位	(267)
二、克式量电位	(267)
三、氧化还原反应的方向和次序	(269)
四、氧化还原反应进行的程度	(269)
五、氧化还原当量的计算	(270)
六、氧化还原滴定法选择指示剂的依据	(270)
七、氧化还原滴定过程中电极电位的变化 ——滴定曲线的计算	(271)
例题	(272)
习题	(287)
第十二章 沉淀滴定法	(299)
提要	(299)
一、滴定过程中离子浓度的变化	(299)
二、确定滴定终点的方法	(299)
三、测定结果的计算	(300)

例题.....	(300)
习题.....	(310)
第十三章 重量分析法.....	(314)
提要.....	(314)
一、沉淀剂的用量	(314)
二、影响沉淀完全的因素	(314)
三、化学因数	(319)
四、重量分析结果的计算	(319)
例题.....	(319)
习题.....	(337)
第十四章 比色分析及分光光度分析.....	(343)
提要.....	(343)
一、光的吸收定律——朗伯-比耳定律.....	(343)
二、比色分析的方法和应用	(344)
三、光度测量误差	(349)
例题.....	(349)
习题.....	(360)
第十五章 几种仪器分析方法简介	(368)
提要.....	(368)
一、电位分析法	(368)
二、发射光谱分析法	(371)
三、原子吸收分光光度法	(372)
四、极谱分析法	(373)
五、气相色谱分析法	(375)
例题.....	(381)
习题.....	(404)
第十六章 常用的分离方法	(421)
提要.....	(421)

一、沉淀分离法	(421)
二、液-液萃取分离法	(422)
三、离子交换分离法	(425)
四、纸上层析分离法	(426)
例题	(426)
习题	(434)
第十七章 一般物质分析步骤	(438)
提要	(438)
一、试样的采取与制备	(438)
二、试样的称量	(439)
三、试样的分解	(439)
四、分子式的推算	(440)
例题	(440)
习题	(444)
习题答案	(446)
附录	(470)
表一、弱酸、弱碱的离解常数	(470)
表二、难溶化合物的溶度积	(474)
表三、络合物的形成常数	(476)
表四、EDTA螯合物的 $\lg K$ 形	(478)
表五、标准电极电位及克式量电位表	(479)
表六、某些元素的国际原子量	(485)
表七、化合物的式量表	(487)
表八、 ΔpM 与 $(10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM})$ 的换算	(492)

第一章 定性分析反应

提 要

一、反应进行的条件

定性分析中应用的化学反应包括：(1) 分离或掩蔽反应；(2) 鉴定反应。它们都称为分析反应。

分析反应只有在一定条件下才能得到预期的效果。这些条件主要是：(1) 反应物的浓度；(2) 溶液的酸度；(3) 溶液的温度；(4) 溶剂的种类和性质；(5) 干扰物质是否存在；(6) 其他。

二、反应的灵敏性

(一)最低浓度

在一定条件下，使某鉴定反应还能得出肯定结果的该离子的浓度极限，称为该鉴定反应的最低浓度，一般以ppm（百万分之几）或1:G表示。G为含有1克被鉴定离子的溶剂的克数。在实际计算中，可近似地把G看做是溶液的克数、溶剂或溶液的毫升数。

(二)检出限量

在一定条件下，某鉴定反应所能检出的离子的最小重量

称为检出限量，通常以微克 (μg) 为单位。本书以 m 表示检出限量的微克数。

(三) 最低浓度与检出限量的关系

如设每次鉴定所取试液的体积为 V (毫升)，则

$$1:G = m \times 10^{-6}:V$$
$$m = \frac{V \times 10^6}{G} \quad (1-1)$$

如以 ppm 表示最低浓度，则 ppm 值 x 与 G 的关系为

$$1:G = x:10^6$$
$$x = \frac{10^6}{G} \quad (1-2)$$

联系 (1-1)、(1-2) 两式：

$$m = \frac{V \times 10^6}{G} = \frac{V \times 10^6}{10^6/x} = xV \quad (1-3)$$

三、反应的选择性

不受其他离子干扰而能鉴定某指定离子的反应，称为特效反应或专属反应。

但实际上特效反应为数极少，多数试剂不仅能同一种离子反应，而且能与一定数量的其他离子反应。此种反应称为选择反应。如对选择反应附加一些特效条件，则选择反应有可能成为特效反应。

创造特效条件的一般方法是：(1) 控制溶液的酸度；(2) 掩蔽干扰离子；(3) 附加补充试验；(4) 分离干扰离子；(5) 其他。

四、提高反应可靠性的措施

通常用 (1) 空白试验和 (2) 对照试验来提高反应的可靠

性。

例 题

例1. 取 Pb^{2+} 练习试液(10毫克/毫升)1滴,与其他阳离子练习试液混合,共得9滴混合试液。在 20°C 温度下,向此试液加 $6N\text{HCl}$ 1滴,未见有 PbCl_2 的白色沉淀生成。如改以含 Pb^{2+} 为100毫克/毫升的贮备试液代替前述练习试液,按前法重配混合试液,并加热至 100°C ,然后加 $6N\text{HCl}$ 1滴,亦不见有沉淀生成。但在 20°C 温度下进行上述反应时,则有白色沉淀生成。试说明其原因。已知 PbCl_2 的溶解度在 20°C 时为0.99克/100克水; 100°C 时为3.34克/100克水。

解 (1) 以练习试液配成的混合试液中,加入 HCl 后 Pb^{2+} 的浓度被稀释10倍,每毫升含 Pb^{2+} 1毫克,即0.0010克。如果它全部转化为 PbCl_2 ,每毫升混合试液可得 PbCl_2

$$0.0010 \times \frac{\text{PbCl}_2}{\text{Pb}} = 0.0010 \times \frac{278}{207} = 0.0013 \text{克}$$

相当于100毫升溶液中含 PbCl_2 0.13克。如将此值近似地看成是100克水中所溶解的 PbCl_2 的重量,则此值小于 20°C 时 PbCl_2 的溶解度(0.99克/100克水),故不能有沉淀生成。

(2) 如以100毫克/毫升 Pb^{2+} 试液代替前者,并加热至 100°C ,则近似相当于100克水中含 Pb^{2+} 1.3克,也小于 100°C 时 PbCl_2 的溶解度(3.34克/100克水),也不会有沉淀生成。

(3) 如果不将前述溶液加热至 100°C ,而在 20°C 下进行操作,则所得溶液中 PbCl_2 的含量大于它在 20°C 的溶解度,可预期有沉淀生成。

例2. 某学生在进行定性分析实验时,得到下述几项结

果，经查对与教科书上的记载不符，试推测其可能的原因。

(1) 在向含 Fe^{2+} 10毫克/毫升的溶液中通 H_2S 时无沉淀生成；

(2) 在向含 Zn^{2+} 的溶液通 H_2S 时，得到灰黑色沉淀；

(3) 有一含 Fe^{3+} 为1毫克/毫升的溶液，向其中加入KSCN试剂，得不到红色络合物。如将此溶液加至另一红色 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 溶液中，则其红色也消失。

答 (1) Fe^{2+} 的浓度足够生成 FeS 沉淀，故应从酸度来考虑，酸度高于 $0.3M(\text{HCl})$ ，沉淀是不能生成的。

(2) ZnS 为白色沉淀，现在变得灰黑，可能是试液中含有其他能生成黑色硫化物沉淀的离子。

(3) 含 Fe^{3+} 溶液的浓度足够生成红色络合物，其所以没有生成，应首先考虑溶液中是否含有能与 Fe^{3+} 生成更稳定络离子的干扰物质，例如 F^- 是否存在。当这类物质存在时，将其加至另一铁的红色络合物中，可使络合物转化，从而红色消失。

例3. 配制一每升含 Fe^{2+} 1克的溶液，边稀释边取0.05毫升以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 鉴定。发现稀至500倍时，反应仍旧有效，但进一步稀释则反应变得不可靠。求此反应的最低浓度和检出限量。

解 (1) 求最低浓度 C

依题意，稀至500倍时已达到最低浓度 C ，故

$$\begin{aligned} C &= 1 \div 1000 \times 500 \\ &= 1.5 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

如以ppm表示时，则为

$$x = \frac{10^{-5}}{5 \times 10^{-6}} = 2 \text{ ppm}$$

(2) 求检出限量 m

根据式(1-1)得

$$m = \frac{0.05 \times 10^6}{5 \times 10^5} = 0.1 \text{ 微克}$$

例4. 已知用 Cu^{2+} 与 NH_3 生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的反应鉴定 Cu^{2+} 时, 检出限量为3微克, 最低浓度为 $1:1.7 \times 10^4$, 问每次鉴定应取试液多少毫升?

解 根据式(1-1)

$$m = \frac{V \times 10^6}{G}$$

$$\therefore V = \frac{mG}{10^6}$$

题给条件为: $m = 3$ 微克, $G = 1.7 \times 10^4$, 代入上式则得:

$$V = \frac{3 \times 1.7 \times 10^4}{10^6}$$

$$= 0.05 \text{ 毫升}$$

例5. 取一滴(0.05毫升)含 Hg^{2+} 试液滴在铜片上, 立即生成白色斑点(铜汞齐)。经过实验发现, 出现斑点的必要条件是汞的含量不低于100ppm。求此反应的检出限量。

解法一 由100ppm求 G

$$100:10^6 = 1:G$$

$$\therefore G = 10^4$$

$$\text{代入公式 } m = \frac{0.05 \times 10^6}{10^4}$$

$$= 5 \text{ 微克}$$

解法二 直接根据式(1-3)

$$m = xV$$

$$= 100 \times 0.05$$

$$= 5 \text{ 微克}$$

例6. 已知用生成 AsH_3 气体的方法(古蔡试法)鉴定砷时, 检出限量为1微克, 每次取试液0.05毫升。求此鉴定反应的最低浓度。要求分别以1:G和ppm表示。

解 (1) 求以1:G表示时的最低浓度C

$$\text{由 } m = \frac{V \times 10^6}{G}$$

$$\text{得 } G = \frac{V \times 10^6}{m} = \frac{0.05 \times 10^6}{1} = 5 \times 10^4$$

$$\therefore C = 1:5 \times 10^4$$

(2) 求以ppm表示的最低浓度x

由式(1-2)

$$x = \frac{10^6}{G} = \frac{10^6}{5 \times 10^4}$$

$$= 20 \text{ ppm}$$

例7. 取含 Sn^{2+} 试样0.24克制成100毫升溶液。取此溶液0.05毫升用 HgCl_2 鉴定, 仍能得出肯定结果, 但再稀释则反应已不可靠。已知此鉴定反应的检出限量为0.6微克, 最低浓度为 $1:8 \times 10^4$ 。求此试样中 Sn^{2+} 的百分含量。

解法一 根据题意, 0.05毫升中含有 Sn^{2+} 0.6微克, 则100毫升中应含有 Sn^{2+} W克:

$$W = \frac{0.6}{0.05} \times 10^{-6} \times 10^2$$

$$= 1.2 \times 10^{-3} \text{ 克}$$

$$\text{Sn}\% = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.24} \times 100$$