

定量分析习题集

DINGLIANGFENXIXITIJI

陈 凤 江子伟 马崇德 焦书明 编

- 4.4

北 京 大 学 出 版 社

定量分析习题集

陈 风 江子伟
马崇德 焦书明 编

北京大学出版社

定量分析习题集

陈 凤 江子伟 马崇德 焦书明 编

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

1201工厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 6 月 第 一 版 开本: 787×1092 毫米 1/32

1984 年 6 月 第一次印刷 印张: 7.5

印数: 00001—32,000册 字数: 160 仟字

统一书号: 13209·85 定价: 0.95 元

前 言

近几年来，高等学校定量化学分析的教学内容有了很大的变化，从事教学工作的同志深感有一套适用的习题的必要性。在北京大学分析化学教研室和兄弟院校一些同志的支持和鼓励下，我们搜集了自张锡瑜教授主讲七七级定量分析课以来，历届基础课教学中有代表性的习题、思考题和考试题，加上部分六六年前的习题和有关参考书上的题目，汇编成这本习题集，作为配合教学的参考资料。油印初稿曾经八〇、八一级学生试用，修订后付梓。希望能对定量分析的教学起到应有的辅助作用。

这本习题集是按教学顺序编排的，共分九章。每章开始都有简要的内容介绍，然后通过例题的演算，讲解本章的重点、难点，指出做题的思路、方法；后面给出 30—40 个习题，其中有较简单的基本概念运算题，也有难度较大的综合题。同一类型的题目一般有两个以上，以供教员选择。通过例题的示范和习题的训练，使学生对教学内容的理解更加巩固和深化，使自学这门课程的读者也能得到进一步的提高。

为了解题方便和统一答数，本书后面附有解题需要的各种数据及常数表，并给出部分习题的答案。

本习题集分别由江子伟(第一、二、六章)，马崇德(第五、七、八章)，焦书明(第三、四、九章)编写，陈凤综理全篇并编写了第一、六、七、八章的部分内容。初稿第

二章承郑用熙副教授，全篇承张锡瑜教授，童沈阳、彭崇慧副教授认真审阅，提出许多修改意见；基础课教学组的教师在试用中也提出了不少的宝贵建议，在此一并致谢。

本书主要是依据我校的教学内容，参照综合大学定量分析教学大纲编写的。在所汇集的资料中，可能出现选题不当或将原题辑录错讹之处，均应由编者负责。由于时间短促及我们水平所限，一定存在不少缺点和错误，恳请读者给予批评指正。

编 者

1983 年春于北京大学

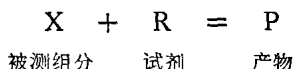
目 录

第一章	定量分析概论	1
	例 题	5
	习 题	21
第二章	分析数据的处理	29
	例 题	30
	习 题	43
第三章	酸碱离解平衡	51
	例 题	53
	习 题	74
第四章	酸碱滴定法	80
	例 题	82
	习 题	90
第五章	络合平衡和络合滴定法	99
	例 题	100
	习 题	113
第六章	氧化还原滴定法	125
	例 题	126
	习 题	138
第七章	沉淀溶解平衡	150
	例 题	151
	习 题	161
第八章	重量法和沉淀滴定法	169
	例 题	169
	习 题	175
第九章	吸光光度法	180
	例 题	182

习 题	195
附 录	206
答 案(部分习题)	224

第一章 定量分析概论

定量分析的任务是测定物质中有关组分的含量。常用的定量分析方法是以物质的化学反应为基础的，可以表示成



若根据反应产物 P (一般是沉淀) 的重量来确定被测组分 X 在试样中的含量，就是重量分析。若根据加入的试剂 R (一般配制成已知浓度的标准溶液) 的量与被测组分达到“等当量”，通过计算求得被测物的含量，就是滴定分析法。本章即讨论有关滴定分析法的基本运算问题：标准溶液的配制，各种溶液浓度的表示方法及相互换算，用滴定法进行测定的结果计算等。

1.1 称 量

称量是定量分析的基础，每个分析结果必然以称量样品的重量为依据。重量分析中称量沉淀的重量，滴定分析中称量基准物质的重量都是极重要的一环，称量误差将传递到每个测定结果中。

现在称量所用的仪器大都是电光式自动或半自动分析天平，感量 0.1 毫克，用砝码进行称量。对于精确的分析工作，还应该进行砝码的校正和空气浮力的校正。在精密的实验中，每盒砝码（包括圈码）都应该作出以 10 克砝码

为标准的相对校正值 Δ ，每次称量数据的总校正值即所用砝码的校正值的代数和。由于称量是在空气中用砝码进行的，天平左右两盘载重所受空气的浮力不同，要根据所称物体的密度 d 和空气密度 d_A （一般常温常压下是 0.0012 克/厘米³）、砝码密度 d_w （黄铜砝码是 8.4 克/厘米³），用下式进行空气浮力的校正

$$W = W_A \left(1 + \frac{d_A}{d} - \frac{d_A}{d_w} \right)$$

物体在空气中称得的重量 W_A ，乘以校正系数（即括号内值）后，即是该物体在真空中的重量 W 。此项校正一般都在 0.1—0.5 毫克/克范围，除非称量前后大气状态有显著差异，或进行精确的绝对量称量，通常不必做这项空气浮力的校正。

称量方法普通都用直接称量法，即把物体放在天平左盘上，用砝码在右盘与之平衡。这种方法不能消除由于天平梁臂不等长所造成的系统误差。为此，可以采用换位称量法（双称法）：将物体分别放在天平左盘和右盘各称一次，得到重量 W_1 和 W_2 ，则物体真实重量为

$$W = \sqrt{W_1 W_2} \doteq \frac{1}{2} (W_1 + W_2)$$

若两次称量 $W_1 = W_2$ ，说明天平是等臂的；若否，可由之求出两臂长的比例，

$$\frac{l_1}{l_2} = \sqrt{\frac{W_2}{W_1}}$$

必要时进行梁臂校正。

1.2 几个基本量

分析化学中经常应用的几个基本量，除原子量、分子量之外，还有：

1. **摩尔** 这是1971年开始使用的国际单位制(S.I.)中第七个基本单位。1摩尔所包含的基本单元数就是阿佛加德罗常数， 6.022×10^{23} 个，基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，使用时应予说明。如

$$\begin{aligned} 1 \text{ 摩尔 Fe 原子} &= 6.022 \times 10^{23} \text{ Fe 原子} \\ & (= 1 \text{ 克原子 Fe}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ 摩尔 CO}_2 \text{ 分子} &= 6.022 \times 10^{23} \text{ CO}_2 \text{ 分子} \\ & (= 1 \text{ 克分子 CO}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \text{ 摩尔 Cl}^- \text{ 离子} &= 1.204 \times 10^{24} \text{ Cl}^- \text{ 离子} \\ & (= 2 \text{ 克离子 Cl}^-) \end{aligned}$$

采用了摩尔单位以后，克分子、克原子、克离子、克当量等单位建议废除。但目前由于种种原因，我国尚未废除，国外书籍刊物中也还使用。但无疑摩尔是更具普遍意义，应用范围更广泛的国际单位，应给以充分重视。

2. **式量和克式量** 式量也称化学式量，系按化学式计算各原子所得的原子量的总和。以克为单位计就是克式量。如 NH_3 的式量=17.03、 HCl 的克式量=36.46克等。在通常情况下，物质的化学式就是它的分子式，式量也常常就是分子量。但有时式量比分子量更确切，如58.44克 NaCl 代表一克式量而不能说是一克分子量。

3. **当量和克当量** 在化学反应中，物质总是按一定的质量比例进行反应的。为了研究物质相互作用时量的关系，化学上引入了当量的概念。某物质的当量是指它在参与

的化学反应中相当于 1.008 分重的氢或 8.000 分重的氧的量,若以克为单位就是克当量。显然,“当量”是和具体的化学反应连系起来的,因而是可变的。对于滴定分析来讲,重要的是酸碱当量和氧化还原当量。

在酸碱反应中,一种物质的酸碱当量(E)取决于它在反应中给出或接受 H^+ 的数目(n)。

$$E = \frac{\text{酸(碱)式量}}{n}$$

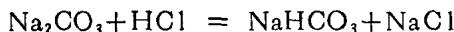
例如 HCl 在反应中给出一个 H^+ , 它的当量值是

$$E_{HCl} = \frac{\text{式量}}{1} = 36.46$$

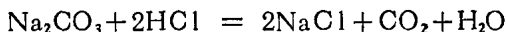
$Ba(OH)_2$ 在反应中接受二个 H^+ , 它的克当量是

$$E_{Ba(OH)_2} = \frac{\text{克式量}}{2} = \frac{171.34}{2} \text{ 克}$$

同一物质在不同的反应中有不同的当量,例如对于 Na_2CO_3 , 在反应



中, 1 个 Na_2CO_3 分子与 1 个 H^+ 作用, 故 $E = \text{式量} = 106.0$, 而在反应

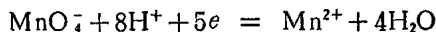


中, 1 个 Na_2CO_3 分子与 2 个 H^+ 作用, 则 $E = \text{式量}/2 = 53.00$ 。

在氧化还原反应中, 氧化剂或还原剂的当量是根据它们在反应中得失电子的数目来确定的。

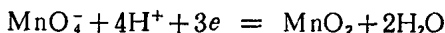
$$E = \frac{\text{氧化剂(或还原剂)的式量}}{\text{反应中得(或失)的电子数}}$$

例如 $KMnO_4$ 在酸性溶液中作为氧化剂时, 按下式进行反应



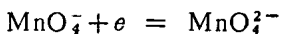
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{式量}}{5} = \frac{158.03}{5}$$

KMnO_4 在中性或弱碱性溶液中，还原到 Mn(IV) ：



$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158.03}{3}$$

而在强碱性溶液中， KMnO_4 可以还原到 Mn(VI) ：



$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158.03}{1}$$

物质的量若以“克当量”为单位表示的数值称为克当量数。例如， NaOH 的克当量为 40.00 克，则 40.00 克的 NaOH 即为一个克当量数的 NaOH ，80.00 克的 NaOH 即为 2 个克当量数的 NaOH 等等。其间关系可以表示为

$$\text{克当量数} = \frac{\text{物质的质量(克)}}{\text{物质的克当量(克/克当量)}}$$

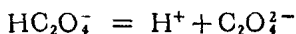
即

$$n_{eq} = \frac{W}{E} \quad (1.1)$$

如果把单位缩小一千倍，即成为以毫克为单位的毫克当量和毫克当量数，其间关系亦如上述。例如 4.000 克 NaOH = 0.1000 克当量 = 100.0 毫克当量。下面举例说明常用的当量关系。

例 1 计算 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (草酸氢钾) 作为酸和作为还原剂时的克当量。

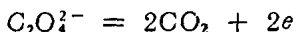
解： KHC_2O_4 作为酸时，给出一个 H^+ ：



故

$$E_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1} = 146.14 (\text{克})$$

在 KHC_2O_4 作为还原剂时，失去 2 个电子：



故

$$E_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2} = 73.07 (\text{克})$$

注意，有结晶水的化合物，在计算分子量时，要把结晶水计算在内。

例 2 计算柠檬酸被氧化成 CO_2 时的克当量。称取 0.5335 克纯柠檬酸，克当量数是多少？

解：柠檬酸 ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 简写 H_3Cit) 是有机化合物。在确定比较复杂的有机分子的氧化还原当量时，不易找到得失电子的数目，比较简单的办法是计算反应过程中有关元素的氧化数的变化情况，在这里是碳的氧化数的变化情况，在柠檬酸分子中，7 个氧的氧化数为 -14 ；8 个氢的氧化数为 $+8$ ；6 个碳的氧化数为 $+6$ (按分子中氧化数的代数和为零)，故碳的平均氧化数为 $\frac{+6}{6} = +1$ 。

柠檬酸被氧化成 CO_2 后，碳的氧化数为 $+4$ ，每个碳氧化数升高 $4-1=3$ ，6 个碳的氧化数共升高 $3 \times 6 = 18$ ，所以柠檬酸在反应中的克当量为：

$$E_{\text{H}_3\text{Cit}} = \frac{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{n} = \frac{192.06}{18} \\ = 10.67 \text{ 克}$$

称取 0.5335 克的柠檬酸共含有克当量数为

$$n_{\text{eq}} = \frac{W}{E} = \frac{0.5335}{10.67} = 0.05000$$

或化成毫克当量数为

$$n_{meq} = \frac{0.5335 \times 1000}{10.67} = 50.00$$

1.3 溶液的浓度

在化学分析工作中，随时都要使用各种浓度的溶液。其中有的对准确度要求不高，只知道大致浓度就可以了，象常用的试剂、沉淀剂、指示剂、缓冲溶液等，通常只须要一位有效数字，如2% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、0.1% 甲基橙、6N H_2SO_4 等；有的则对准确度要求很高，须要知道某溶液的准确到四位有效数字的浓度值，这一类大都是工作中常用的标准溶液，关于它们的配制和计算问题是本节所要讨论的主要内容。

溶液浓度的表示方法大致有下列几种：

1. 百分浓度(%) 以100份溶液中所含溶质的份数来表示。最常用的是重量百分浓度，写为 $x\%(\text{w/w})$ ，即100克溶液内含有溶质 x 克。 (w/w) 表示溶质和溶液都用重量单位，所以称为重量百分浓度。市售原装的浓酸大都用这种表示方法。如36.5%的盐酸指100克此溶液中含有纯溶质 HCl 36.5克(其余63.5克是水)；25%的氨水指100克此溶液中含 NH_3 25克等。当用这种浓溶液配制它们的稀溶液时，通常都是用量筒量取一定体积的浓溶液再加水稀释，这比称量重量的方法要简便。但所量取的浓溶液的体积 V (毫升数)不等于其重量(克数)，须要通过溶液的比重(即密度 d ，克/毫升)来换算，即

$$\text{溶液重量(克)} = V(\text{毫升}) \times d(\text{克/毫升})$$

故所取浓溶液中含有溶质的重量 W 为

$$W = \text{溶液重量} \times x\% (w/w)$$

$$\text{即} \quad W = Vdx\% \quad (1.2)$$

利用式(1.2)可由浓溶液(w/w)配制指定浓度的稀溶液(见例8)。

另一种百分浓度表示方法为%(w/v)，即100毫升溶液内所含溶质的克数，称为体积百分浓度。如5%(w/v) KCl溶液表示100毫升溶液中含KCl 5克。这种溶液配制比较简单：称5克KCl溶于水使体积为100毫升就成了(不是溶于100毫升水中)。体积百分浓度在实际工作中比较少用。

当用固体配制稀溶液时，比重近于1.0，100毫升 $\approx$ 100克，常常不严格区分w/w或w/v。例如配制2%(NH₄)₂C₂O₄溶液200毫升，只要称取4克(NH₄)₂C₂O₄溶于200毫升水中即可，虽然要求配制的200毫升溶液与配成之204克溶液有所不同，但这种试剂溶液的浓度本来就不要求很准确，这些区别就忽略不计了。其它如0.1%甲基橙溶液：称0.1克甲基橙溶于100毫升水；5%酒精溶液：取5毫升酒精加95毫升水等。

2. 当量浓度(N) 以1升溶液中所含溶质的克当量数、或1毫升溶液中所含毫克当量数表示。这是分析中常用的浓度表示法。由于它是以体积为单位，故使用中总是和所用溶液的毫升(或升)数联系在一起，而 $NV = n_{\text{eq}}$ ，即当量浓度与体积(升)的乘积就是溶质的克当量数，又由式(1.1)得

$$W = NVE \quad (1.3)$$

式(1.3)通过克当量E把当量浓度与溶质重量W联系起来，如果体积V用毫升作单位，得到的重量就是毫克，这

是用固体制备标准溶液经常应用的关系式。

例 3 配制 0.10N NaOH 溶液 800 毫升, 须称取固体苛性钠多少克?

解: 由 $W = NVE$

$$= 0.10 \times 0.80 \times 40 = 3.2 \text{ 克}$$

因为配制的 NaOH 标准溶液的浓度只是大致浓度, 故只须二位有效数字, 按计算量用台秤称出即可, 其准确浓度值须由基准物质标定来确定。

3. 摩尔浓度(M) 以 1 升溶液中所含溶质的摩尔数表示的浓度称为摩尔浓度。因为摩尔所代表的单元可以是原子、分子、离子等或是这些粒子的特定组合, 所以摩尔浓度包括了克分子浓度。后者是指一升溶液中所含溶质的克分子数, 也用符号 M 表示, 但前者的适用范围更广泛, 故现今所用 M 多指摩尔浓度。例如每升含 0.2 摩尔 EDTA 的溶液为 0.2M; 每升含 20 克 Ca^{2+} 的溶液, 其 Ca^{2+} 浓度为 0.5M (以前叫做克离子浓度, 按 Ca^{2+} 的克离子量为 40.08 计, 表示为克离子/升, 目前已统一用摩尔浓度表示)。

关于摩尔浓度的计算方法与当量浓度相似, 只是把式 (1.3) 中的 E 代之以物质的摩尔量 (以 $m.w.$ 表之) 即可。

例 4 将 1.260 克 AgNO_3 溶解于水, 配制于 250.0 毫升容量瓶中, 稀释到刻度线, 计算此溶液之摩尔浓度? 内含溶质多少摩尔, 毫摩尔?

解: 由式 (1.3) 得

$$M = \frac{W}{Vm.w.}$$

AgNO_3 的 $m.w. = 169.9$, 代入则

$$M = \frac{1.260}{0.250 \times 169.9} = 0.0297$$

其中溶解之溶质摩尔数

$$n_{mol} = MV = 0.0297 \times 0.250 = 0.00742$$

若以毫摩尔数表示，则

$$\begin{aligned} n_{mmol} &= MV = 0.0297 \times 250 \\ &= 7.42 \end{aligned}$$

或直接由溶质的重量计算，与溶液之体积、浓度无关，由式(1.1)

$$n_{mol} = \frac{W}{m.w.} = \frac{1.260}{169.9} = 0.00742$$

$$n_{mmol} = \frac{1.260 \times 1000}{169.9} = 7.42$$

4. 克式量浓度(F) 以1升溶液中所含溶质之克式量数表示的浓度，称为克式量浓度，例如NaCl的式量为58.44，则2.922克NaCl溶解成的0.500升的溶液，其浓度为0.100 F 。

近年来，克式量浓度较多地被采用，以代替克分子浓度。因为凡是符合一定化学式的物质都可以用克式量浓度表示，从而可以避免溶液中由于电离或络合形成多种形式粒子而产生的浓度混乱。例如一些强电解质在水溶液中无分子形式存在，用0.1 F NaCl比0.1 M NaCl更准确；0.100 F 的 FeCl_3 溶液中含有各种不同摩尔浓度的 Fe^{3+} 、 FeCl^{2+} 、 FeCl_2^+ 等，使用式量浓度，就可以不管溶液中这些复杂的关系。只要是6.005克醋酸(CH_3COOH)溶解成1.000升溶液，它的浓度便是0.100 F ，尽管其中 CH_3COOH 分子的浓度并不是0.100 M 。

例5 取5.00毫升冰醋酸(比重1.050)配成500毫升溶液，问醋酸的克式量浓度是多少？其中HAc、 H^+ 、