

科学版

大学化学习题精解系列

定量分析

习题精解

(第二版)

武汉大学《定量分析习题精解》编写组 修订

潘祖亭 曾百肇 主编

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选国内外典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书为《大学化学习题精解系列》之一,是原《大学基础课化学类习题精解丛书》之《定量分析习题精解》的第二版。

本书共8章,涵盖定量分析概论、各种化学分析法、吸光光度法、分析化学中的误差与数据处理及常用的分离和富集方法等。每章都有简要的内容提要,依据教学大纲,列出各章的基本知识点、重点、难点;随后给出数十道精解例题,特别注意选择典型的,与重点、难点、知识点有关的例题。本书内容安排由浅入深,适当穿插解题分析和解题思路,并精选适量历届本科生期末考试试题、硕士研究生入学考试试题(皆有解答过程)及近年来国内外难度较大的综合例题。

本书可作为综合性大学以及理工、师范、农林、医药院校等有关专业学生和硕士研究生备考者的参考教材,亦可供有关教师及分析化学工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

定量分析习题精解/潘祖亭,曾百肇主编.—2版.—北京:科学出版社,2004

(大学化学习题精解系列)

ISBN 7-03-012095-7

I. 定… II. ①潘… ②曾… III. 定量分析-高等学校-习题
IV. O655-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 073766 号

责任编辑:王志欣 胡华强/责任校对:刘小梅

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999年8月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2004年3月第 二 版 印张:18 1/2

2004年3月第五次印刷 字数:356 000

印数:16 101—21 100

定价:23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《大学化学习题精解系列》
原《大学基础课化学类习题精解丛书》 编委会

总策划人：唐任寰 胡华强

编委：

- 无机化学习题精解：唐任寰（北京大学）
（上、下册） 胡少文（北京大学）
廖宝凉（华中理工大学）
兰雁华（华中理工大学）
李东风（华中师范大学）
周井炎（华中理工大学）
- 有机化学习题精解：冯骏材（南京大学）
（上、下册） 丁景范（山西大学）
吴琳（南京大学）
- 物理化学习题精解：王文清（北京大学）
（上、下册） 高宏成（北京大学）
沈兴海（北京大学）
- 定量分析习题精解：潘祖亭（武汉大学）
曾百肇（武汉大学）
- 仪器分析习题精解：赵文宽（武汉大学）

序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》。按照新的专业方案,实现课程结构和教学内容的整合、优化,编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想,改革人才培养模式,实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化,形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节,是课堂和课本所学知识的初步应用与实践,通过演算和思考,不仅能考查对知识的理解和运用程度,巩固书本知识,而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中,若仅是为了完成作业、应付考试,或舍身于题海,则会徒然劳多益少,趣味索然。反之,若能直取主题,举一反三,便可收事半功倍之效,心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷,是从大学主干基础课的四大化学:无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等课程中精选得来,包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后,针对性挑选系列练习题,对每题均给出解题思路、方法和步骤,使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握,以及运用知识之灵活性,并便于读者随时翻阅,不致在解题过程中因噎废食,半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们,他们积累有丰富的教学经验和科研成果,相得益彰,并且深入同学实际,循循善诱。不管教育内容和课程体系作如何的更动调整,集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功力,因其中筛选以千计的题条几囊括了化学类题海之精英,包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧,并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事,必先利其器。历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩证明,本套丛书将是对他们十分有用而必备的学习工具。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学、华中师范大学和科学出版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便我们今后工作中加以改进,不胜感谢。

唐任寰

1999年5月于北京大学燕园

第二版前言

作为《大学基础课化学类习题精解丛书》之一的《定量分析习题精解》自 1999 年 8 月问世至今,已多次重印,受到广大师生与同行的好评,收到良好的教学效果。

我国正全面实施《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》,其目标是转变教育思想,改革人才培养模式,实现教学内容、课程体系、教学方法、教学手段的现代化,形成和建立有中国特色的高等教育的教学内容和课程体系。《定量分析习题精解》出版发行三年多来,根据学科的发展和教学改革的不深入,我们不断地对相关习题进行修改和补充,力求体现“精解”的特点并具有科学性、典型性、实用性和综合性,力求有助于读者掌握分析化学的特点和研究方法以及分析与解决问题的能力。

武汉大学分析化学学科为国家重点学科,《分析化学》为教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”。借《定量分析习题精解》(第二版)出版之机会,我们向关心、支持我们的有关领导、同行和历届使用本教材并提出宝贵修改意见的同学们致以谢意!

参加本次修订的有潘祖亭、曾百肇、刘东、王宏和陆晓华教授。

由于编者的水平有限,对本书存在的缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2003 年 8 月于武昌

第一版前言

分析化学是一门经典学科,又是一门正在蓬勃发展变革的学科。近几年来,高等学校分析化学的教学体系和教学内容有了很大的变化,在理论和应用两方面不断更新和加深,但另一方面本课程的教学学时又做了较大的调整,这就带来了教与学两方面的新问题。广大教师和学生迫切希望有一本能反映基础分析化学新进展并与新编教材、教学大纲紧密联系的新的习题精解参考书。为此,我们编写出版这本《定量分析习题精解》,作为科学出版社《大学基础课化学类习题精解丛书》分析卷之一,另一卷为《仪器分析习题精解》。

本书主要根据武汉大学主编的高等教育出版社出版的《分析化学》第三版和即将修订出版的第四版的教学内容和基本要求以及相关篇章结构安排内容,并结合工科、师范、农林、医药等专业教材内容,按教学顺序编排的,共分九章。它们是:定量分析概论,定量分析误差与数据处理,酸碱滴定法,络合滴定法,氧化还原滴定法,重量分析法与沉淀滴定法,吸光光度法,分析化学中常用的分离和富集方法,试样的制备、分解与复杂物质分析。

分析化学是一个整体,化学分析和仪器分析构成分析化学的两大支柱^①。就物质成分的定量分析而言,尽管现代仪器分析发挥着重要的作用,但它主要用于微量和痕量组分的测定,而常量组分的精确分析仍然主要依靠化学分析。化学分析和仪器分析两部分内容相互补充,化学分析仍应是分析化学基础课的两大支柱之一,并在化学及相关专业人才培养中已经和正在起着非常重要的作用。在这方面,我们应借鉴某些发达国家的经验教训,读一读美国 *Analytical Chemistry* 杂志 1991 年和 1994 年两次刊登的同一作者的长文^②,题为“经典分析的去、现在和未来”,强调重视经典分析的重要性,加强经典分析人才的培养的紧迫性。

本书的主要特色有:每章开始都有简要的内容提要,列出各章的重点、难点和需要掌握的知识点,随后给出数十道精解例题;特别注意选择典型例题,与重点、难点、知识点有关的例题;内容安排由浅入深,同一类型的习题尽量避免重复;适当穿插解题分析和解题思路;其中有较简单的基本概念运算题,也有难度较大的综合题,多为历届基础课教学中有代表性的习题、例题、本科生和研究生考题及国内外有关参考书上的典型习题;编写过程中深入领会原国家教委 1992 年颁布的高等学校化学专业、应用化学专业“基本培养规格和教学基本要求”以及原国家教委化学教学指导委员会无机及分析化学教学指导组 1996 年在呼和浩特市召开的分析化

① 梁树权. 分析化学过去、现在和展望. 分析试验室, 1993, 12(1): 11

② Charles M Beck II. Classical Analysis a Look at the Past, Present and Future. *Analytical Chemistry*, 1991, 63: 20; 1994, 66: 4

学教学与教材研讨会纪要的精神,并考虑到未来几年内课程及教学内容可能的变动情况。

这里特别对使用本书的学生说几句:希望对典型试题先自己做一做,想一想,然后看一看,对照一下,自己的解题思路是否清晰简明?是否还有巧解?这样举一反三,获得事半功倍的效果;希望为培养学生的自学能力和自我检查提供方便,而不是成为一些学生不做习题的借口。

参加本卷编写的有潘祖亭(第四、九章)、刘东(第五、七、八章)、方国春(第一章)、曾百肇(第六章)、陆晓华和王宏(第二、三章),最后由潘祖亭整理全篇。武汉大学、华中理工大学、华中师范大学的分析化学同仁和同学们曾提出不少修改意见和宝贵建议,在此一并致以谢意!

由于时间短促及我们的水平有限,本书一定存在不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

武汉大学《定量分析习题精解》编写组

1999年春于武昌珞珈山

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第一章 定量分析概论	1
一、内容提要	1
二、例题解析	7
第二章 定量分析误差与数据处理	28
一、内容提要	28
二、例题解析	32
第三章 酸碱滴定法	50
一、内容提要	50
二、例题解析	55
第四章 络合滴定法	81
一、内容提要	81
二、例题解析	88
第五章 氧化还原滴定法	119
一、内容提要	119
二、例题解析	126
第六章 重量分析法和沉淀滴定法	173
一、内容提要	173
二、例题解析	176
第七章 吸光光度法	210
一、内容提要	210
二、例题解析	215
第八章 分析化学中常用的分离和富集方法	244
一、内容提要	244
二、例题解析	266
主要参考文献	283

第一章 定量分析概论

一、内容提要

分析化学是化学学科中一个重要分支,是研究物质的组成、含量、结构及其多种化学信息的科学。定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。本章内容扼要地阐述与定量分析有关的概念、重点、难点和需要掌握的知识点,并精选一些典型习题,结合理论,提供解题思路,使学者易于掌握,以达到事半功倍、提高学习效率和质量的目的。

1. 定量分析过程

定量分析过程通常包括以下步骤:

采样—试样的处理与分解—干扰组分的分离—分析方法的选择—测定—计算分析结果。关键是选择合适的分析方法,进行准确测定。

采样又称取样,是定量分析成败的关键之一,其最基本的原则是使分析试样具有代表性。否则,后续的分析测试不但是毫无意义的,而且往往导致错误的结论。可以说采样比分析更重要。

试样的处理与分解应根据试样的形态、分析项目和分析方法等的要求,进行科学的处理,选择适当的分解方法。

当试样中有多种组分存在,对欲测组分进行测定时,可能共存组分有干扰,应予以消除。消除干扰的方法应根据共存组分的性质和现有条件等灵活进行。若待测组分含量很低,也可以采用分离与富集同步进行。

在采样、制备并溶解试样后,配合分离可选择适当的测定方法对欲测组分进行分析。每一种组分可能有多种测定方法,例如铁的测定方法有氧化还原滴定法、络合滴定法、重量分析法以及仪器分析法(如吸光光度法、电位滴定法、库仑滴定法等)等,而仅在氧化还原滴定中又有高锰酸钾法、重铬酸钾法及铈量法等。鉴于试样的种类繁多,测定要求又不尽相同,必然面临测定方法的选择问题。现将选择测定方法的一般原则分述如下。

①应与测定的具体要求相适应。首先应明确测定的目的和要求,其中主要包括需要测定的组分、准确度及完成测定的速度等。例如,对原子量的测定、仲裁分析、标准物及成品分析等的准确度要求较高,微量和痕量成分分析对灵敏度的要求高,而中间控制分析则首先要求的是快速简便。

②应与被测组分的含量相适应。滴定分析法和重量分析法的相对误差一般是千分之几,它们一般适用于常量组分的测定。由于滴定分析法相对简便、快速,因此当两者均可应用时,一般选用滴定分析法(但滴定分析法需要准备标准溶液)。

对于微量组分的测定,一般应选用具有较高灵敏度的仪器分析方法,如吸光度法、原子吸收光谱法、色谱分析或电分析等。这些方法的相对误差一般是百分之几,但对于微量组分的测定,这些方法的准确度已能满足要求。

③应考虑被测组分的性质。通常,测定方法都是基于被测组分的性质。因此,对被测组分性质的了解有助于我们去合理地选择测定方法。例如,很多金属离子可与 EDTA 形成稳定的络合物,因此络合滴定法是测定金属离子的重要方法;又如测试具有酸(或碱)性或氧化(或还原)性,其含量和纯度又较高,可考虑用酸碱滴定法或氧化还原滴定法测定。

④应考虑共存组分的影响。在选择测定方法时,必须同时考虑共存组分对测定的影响。控制适当的分析条件,选择适当的分离方法或加入掩蔽剂,消除各种干扰以后,才能提高选择性,进行准确的测定。

⑤应考虑现有的实验条件。当我们根据试样的组成,被测组分的性质和含量,对测定的要求、共存的干扰组分的情况选择测定方法时,还需考虑现有的实验设备与技术条件,一切从实际出发,综合考虑到准确、专属、灵敏、快速、简便、节约等原则,选择适宜的测定方法,以求达到预期的目的和效果。

2. 待测组分含量的表示方法

①质量分数 w_B : 试样中含待测物质 B 的质量 m_B 与试样的质量 m_s 之比

$$w_B = \frac{m_B(g)}{m_s(g)}$$

或物质 B 的百分含量: $B\% = \frac{m_B(g)}{m_s(g)} \times 100$ 。

②对于试样中微量组分含量,通常以 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示。而试液中的微量组分,则以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示。

③气体试样: 气体试样中的常量组分的含量常以体积百分数表示。对于微量组分的含量常以 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [标] 表示。[标]——指在标准状况下的体积。例如,按照《中国空气污染物标准》,对于氮氧化物,任何一次取样,浓度限值 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [标]) 应为 0.10 (一级标准)。

3. 滴定分析法概述

这是本章的重要内容。滴定分析法包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。滴定的方式有直接滴定法、返滴定法、置换滴定法、间接滴定

法等。在例题中予以详细阐述。

(1) 滴定分析法的特点和对化学反应的要求

滴定就是将一种已知准确浓度的标准溶液即滴定剂,从滴定管中滴加到被测物质溶液中的过程。当加入的标准溶液与被测物质定量反应完全时,反应到达了“化学计量点”。以 sp 表示。但计量点一般依据指示剂的变色来确定。在滴定过程中,指示剂正好发生颜色变化的转变点称为“滴定终点”。由于滴定终点与理论上的计量点不一定恰好相等,由此而造成的分析误差称为“终点误差”。

滴定分析法简便、快速、成熟,适用范围广泛,方法准确度高,一般要求相对误差小于 2.0% 。该法通常用于常量组分即被测物含量在 1% 以上,也可以用于微量组分的测定。

滴定分析法对化学反应的要求:

① 反应必须具有确定的化学计量关系,按一定的反应方程式进行。这是定量计算的基础。

② 反应必须定量地完全反应,要求达到 99.9% 以上。

③ 必须具有较快的反应速度。对于速度慢的反应,有时可加热或加入催化剂来加快反应速度。

④ 必须有适当简便的方法指示滴定终点。

凡能满足上述要求的反应,都可用直接滴定法,即用标准溶液直接滴定待测物质。

(2) 标准溶液和基准物质

所谓标准溶液,是一种已知准确浓度的溶液。它常作为滴定剂,要求浓度的有效数字有 4 位,一般浓度单位以物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示,例如: $0.1234 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 标准溶液、 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 标准溶液、 KMnO_4 标准溶液 $c_{\text{KMnO}_4} = 0.2345 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

基准物质是有特殊要求的物质:

① 基准物的组成应与它的化学式完全相等,例如: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (硼砂),其结晶水的含量也要与化学式完全相等。

② 试剂纯度高,一般要用优级纯(G.R.)收剂或分析纯(A.R.)试剂,其纯度要在 99.9% 以上。化学纯(C.P.)试剂、实验试剂(L.R.)是不能用作基准物质的。

③ 试剂在一般情况下应很稳定。

④ 基准物参加反应时,应按反应式定量进行,没有副反应发生,才能进行定量计算。

⑤ 基准物最好有大的摩尔质量,这样可以称量较多,以减小称量误差等。常用的基准物质有纯金属和纯化合物。常见基准物质的应用见表 1-1。

表 1-1 常见基准物质的应用

标定的溶液	基准物质
HCl 标准溶液	无水碳酸钠(Na_2CO_3) 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
NaOH 标准溶液	邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
EDTA 标准溶液	纯锌(Zn) 碳酸钙(CaCO_3)
KMnO_4 标准溶液	二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 三氧化二砷(As_2O_3)
碘标准溶液(I_2 溶液)	三氧化二砷(As_2O_3)
硫代硫酸钠标准溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液)	重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 碘酸钾(KIO_3)
硝酸银标准溶液 (AgNO_3 标准溶液)	氯化钠(NaCl) 氯化钾(KCl)

标准溶液的配制有直接法和标定法两种。

①直接配制法:准确称取一定量基准物质,溶解后配制成一定体积的溶液,计算出该标准溶液的准确浓度。例如重铬酸钾基准物很稳定,配成溶液也很稳定,往往可以直接配成标准溶液作滴定剂等。又如纯锌等金属也可以直接配成标准溶液。

②标定法:很多滴定剂因为所用该物质不纯、不稳定、易挥发等原因都不能直接配成标准溶液,而是先配成近似所需浓度溶液,然后再用基准物质来标定它的准确浓度。例如 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液,只能先称取分析纯(A.R.)NaOH 4g 加水溶解,稀释至约 1L,然后用基准物邻苯二甲酸氢钾标定它的准确浓度。

标准溶液的浓度通常用物质的量浓度表示:

$$c_B = n_B / V$$

式中 n_B 表示溶液中溶质 B 的物质的量,其单位为 mol 或 mmol; V 为溶液的体积,常用单位为 L 或 mL; 浓度 c_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质的量(n)的单位摩尔(mol),是由第 14 届国际计量大会通过的第 7 个基本单位。现将国际单位制(SI)基本单位列于表 1-2。

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

表 1-2 国际单位制(SI)基本单位

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	
			国际	中文
长度	l	米(meter)	m	米
质量	m	千克(kilogram)	kg	千克
时间	t	秒(second)	s	秒
电流	I	安培(Ampere)	A	安
热力学温度	T	开尔文(Kelvin)	K	开
发光强度	I	坎德拉(candela)	cd	坎
物质的量	n	摩尔(mole)	mol	摩

表示物质的量浓度时,必须指明基本单元,由于选择不同的基本单元,其摩尔质量就不同,浓度大小亦不相同。其通式为:

$$c_{\frac{b}{a}B} = \frac{a}{b} c_B$$

例如: $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 c_{KMnO_4} 。由 $0.1000 = \frac{5}{1} c_{\text{KMnO}_4}$, 得

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.1000}{5} = 0.02000 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

基本单元的选择,一般是以化学反应的计量关系为依据的。在分析化学中常作为标准溶液的物质的基本单元,选择依据为:酸碱滴定法中,选 NaOH 为基本单元;氧化还原滴定法中,以电子得失或氧化数改变为依据;在高锰酸钾法中,有时可选 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 为基本单元;重铬酸钾法中,可选 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基本单元;碘量法中,可选 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为基本单元;溴酸钾法中可选 $\frac{1}{6}\text{KBrO}_3$ 为基本单元。总之,实际的化学反应的计量关系是选择“基本单元”的依据。

在络合滴定法中选 EDTA 为基本单元,因为 EDTA 作为标准溶液与金属离子的络合反应一般都是 1:1,反应计量关系简单,计算结果简便。在沉淀滴定中,可选择滴定剂 AgNO_3 为基本单元等等。

在生产单位例行分析中,有时用滴定度(T)表示标准溶液的浓度。例如 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}}$ 表示每毫升一定浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定剂溶液相当于被测物质(Fe)的质量(g 或 mg),计算简便。

(3) 滴定分析法的计算

这是本章最重要的内容,要熟练掌握以下的计量关系和计算实例。

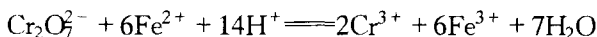
① 滴定剂与被滴物质之间的计量关系

设滴定剂 T 与被滴物质 B 有下列反应:



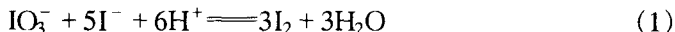
依据上述滴定反应中 T 与 B 的化学计量数, 即反应的系数比 $\frac{t}{b}$, 则有 $n_B = \frac{b}{t} n_T$ 或 $n_T = \frac{t}{b} n_B$ 。 n_B 为被滴物质的物质的量 (mol), n_T 为滴定剂的物质的量 (mol)。

例如: 在酸性溶液中, 以 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 $FeSO_4$ 溶液时, 求 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的含量。其滴定反应式:

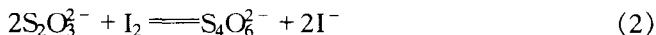


可看出化学计量数 $\frac{t}{b} = \frac{1}{6}$, 故 $n_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{6}{1} n_{K_2Cr_2O_7}$ 。

②根据等物质的量反应规则计算, 由化学反应首先确定滴定剂和被滴物质的基本单元, 然后根据“反应中, 反应物消耗的物质的量 (mol) 与产物的物质的量 (mol) 是相等的”这一原则来进行计算。这种方法尽管反映了滴定反应的本质, 但也比较繁琐。如上例中, 选择 $K_2Cr_2O_7$ 的基本单元为 $\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$ 的基本单元为 $FeSO_4$ 。在化学计量点时有下列关系: $n_{FeSO_4} = n_{\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7}$ 。在置换滴定法和间接滴定法中, 涉及两个以上的反应, 要会从总的反应中找出滴定剂与被滴物之间化学计量关系。例如在酸性溶液中以 KIO_3 为基准物质, 标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度时, 是一种置换滴定法, 首先是在酸性溶液中 KIO_3 与过量 KI 反应析出一定量 I_2 :



然后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定析出的 I_2 :



可找出 KIO_3 与 $Na_2S_2O_3$ 在反应中的计量数 $\frac{b}{t} = \frac{1}{6}$, 故 $n_{Na_2S_2O_3} = 6n_{KIO_3}$ 。若以等物质的量规则计算, 选 $Na_2S_2O_3$ 为基本单元, 选 KIO_3 的基本单元为 $\frac{1}{6} KIO_3$, 则 $n_{Na_2S_2O_3} = n_{\frac{1}{6} KIO_3}$ 。

③标准溶液浓度的计算

直接配制法: 准确称取一定量 (m_B) 基准物质 B, 配制准确的体积 V_B (L), 已知物质 B 的摩尔质量为 M_B , 求算标准溶液浓度:

$$c_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V_B} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

标定法: 若以固体基准物质标定标准溶液, 称取基准物质质量为 m_T , 其摩尔质量为 M_T , 滴定反应的化学计量数为 $\frac{b}{t}$, 则在化学计量点 (或滴定终点) 时, 可依公式计算:

$$c_B \cdot V_B = \frac{b}{t} \cdot \frac{m_T}{M_T}, \text{ 故 } c_B = \frac{b}{t} \frac{m_T}{M_T \cdot V_B} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

若以已知准确浓度的标准溶液 c_T 来标定某待标定溶液的准确浓度 c_B , 则有公式:

$$c_B = \frac{b c_T \cdot V_T}{t V_B} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

④待测组分含量的计算

设称取试样的质量为 $m_s(\text{g})$, 而测得其中待测组分 B 的质量为 $m_B(\text{g})$, 则待测组分 B 的含量用质量分数 w_B 表示为: $w_B = m_B / m_s$ (无量纲), 依据滴定反应的化学计量关系, 常以下面公式计算:

$$w_B = \frac{\frac{b}{t} c_T \cdot V_T M_B}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

式中分母乘以 1000, 可以理解为是滴定体积 V_T 以 mL 数表示时, 将 V_T 的单位由 mL 换算为 L, c_T 以单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示, m_s 指直接参加滴定反应的试样质量(g)。总之, 分子分母的单位应统一。

关于滴定分析法中的计算, 一定要反复演算一些典型例题, 才能熟练掌握其要领、精华, 达到举一反三的目的。

二、例题解析

1-1 用基准 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液的准确浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 所得数据为: 0.2041, 0.2049, 0.2039, 0.2043, 计算分析结果的平均值($\bar{x}$)、平均偏差($\bar{d}$)和相对平均偏差。

解: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

产物是 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$, 第二化学计量点 $\text{pH} \geq 3.9$, 所以选用甲基橙为指示剂。

由 $\frac{m}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} : (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) = 1:2$ (化学计量数为 $\frac{1}{2}$)

得 $c_{\text{HCl}} = \frac{2m}{M \cdot V} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

平行测定 4 次:

$$\begin{aligned} \text{平均值}(\bar{x}) &= \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4} \\ &= \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043}{4} \\ &= 0.2043 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{绝对偏差 } d_1 = x_1 - \bar{x} = 0.2041 - 0.2043 = -0.0002$$

$$d_2 = +0.0006, d_3 = -0.0004, d_4 = 0.0000$$

$$\begin{aligned}\text{平均偏差 } \bar{d} &= \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{4} \\ &= \frac{0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0}{4} = 0.0003\end{aligned}$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 1000\% = 1.5\%$$

一般常量分析中精密度的相对平均偏差来衡量,要求小于2‰为好。

1-2 电光分析天平的分度值为0.1mg/格,如果要求分析结果达到1.0‰的准确度,问称取试样的质量至少是多少?如称样50mg和100mg,相对误差各是多少?

解:一般半自动或全自动电光分析天平的分度值为0.1mg/格,校准砝码作为真值。

$$1.0 = \frac{0.1\text{mg}}{m_s} \times 1000$$

$$m_s = 0.1 \times 1000 = 100.0\text{mg} = 0.1000\text{g}$$

$$E_r = \frac{\pm 0.1\text{mg}}{50\text{mg}} \times 10^3\% = \pm 2.0\%$$

$$E_r = \pm 0.1\text{mg}/100\text{mg} \times 10^3\% = \pm 1.0\%$$

一般常量分析要求分析结果的准确度以相对误差 E_r 表示,小于2‰为好。

答:称取试样至少100.0mg;相对误差分别为 $\pm 2.0\%$ 和 $\pm 1.0\%$ 。

1-3 下列数值各有几位有效数字?

0.043; 0.02000; 1000; 100.00; 998; 6.023×10^{23} ; pH=6.05; 1.0×10^3

解:0.043是2位,数字前的零起定位作用,可表示为 4.3×10^{-2} 。0.02000是4位,前面的零是定位,后面的零起有效数字位数的作用,可表示为 2.000×10^{-2} 。1000不确定,由具体计算内容来决定,有效位数可以是1位、2位、3位等。100.00为5位有效数字,前面零和后面的零都表示有效数字的位数。998可表示为4位有效数字,因为998都是大数字,可疑数引起的误差为 $\frac{\pm 1}{998} = 1.002 \times 10^{-3}$,与1000(4位数),所引起误差基本相等($\frac{\pm 1}{1000} = 1.0 \times 10^{-3}$)。同理,99可表示为3位有效数字。请注意这样的大数位表示有效位数。 6.023×10^{23} 若是指阿伏伽德罗常数这个物理量,可表示不定位,即依具体要求来定有效位数,可以是5位、6位等;若就是指这个数 6.023×10^{23} ,可表示为4位有效数字。化学上的相对原子质量 A_r , 相对分子质量 M_r 的数,都可表示为不定位数。pH=6.05是二位有效数字,前面6是负指数关系,不算有效位数。因为 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, 所以 $[\text{H}^+] = 10^{-6.05}$, 即 $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 1.0×10^3 是2位,是提倡的科学记数法。