

九章丛书

分析化学

第五版 上册

同步辅导及习题全解

主编 苏志平

- ◆ 知识点窍 ◆ 逻辑推理 ◆ 习题全解
- ◆ 全真考题 ◆ 名师执笔 ◆ 题型归类



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新版

高校经典教材同步辅导丛书

分析化学（第五版·上册） 同步辅导及习题全解

主 编 苏志平



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内容提要

本书是与高等教育出版社出版的、武汉大学主编的《分析化学》(第五版·上册)一书配套的同步辅导和习题解答辅导书。

本书共有十一章,分别介绍概论、分析试样的采集与制备、分析化学中的误差与数据处理、分析化学中的质量保证与质量控制、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和滴定分析小结、重量分析法、吸光光度法、分析化学中常用的分离和富集方法。本书按教材内容安排全书结构,各章均包括知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解四部分内容。全书按教材内容,针对各章节习题给出详细解答,思路清晰,逻辑性强,循序渐进地帮助读者分析并解决问题,内容详尽,简明易懂。

本书可作为高等院校学生学习分析化学课程的辅导教材,也可作为考研人员复习备考的辅导教材,同时可供教师备课课题作为参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学(第五版·上册)同步辅导及习题全解 /
苏志平主编. — 北京:中国水利水电出版社, 2011.8
(高校经典教材同步辅导丛书)
ISBN 978-7-5084-8847-9

I. ①分… II. ①苏… III. ①分析化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①065

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第145382号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:李佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书 分析化学(第五版·上册)同步辅导及习题全解
作 者	主 编 苏志平
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net (万水) sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)、82562819 (万水)
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	北京市梦宇印务有限公司
规 格	170mm×227mm 16开本 14印张 290千字
版 次	2011年8月第1版 2011年8月第1次印刷
印 数	0001—7000册
定 价	22.80元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

编 委 会

(排名不分先后)

程丽园	李国哲	陈有志	苏昭平
郑利伟	罗彦辉	邢艳伟	范家畅
孙立群	李云龙	刘 岩	崔永君
高泽全	于克夫	尹泉生	林国栋
黄 河	李思琦	刘 闯	侯朝阳

前言

分析化学是化学及其相关专业重要的基础课之一,也是报考该类专业硕士研究生考试的必考科目。武汉大学主编的《分析化学》(第五版)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《分析化学(第五版·上册)同步辅导及习题全解》。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。

考虑到分析化学这门课程的特点,我们在内容上作了以下安排:

1. **知识点归纳** 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。
2. **典型例题与解题技巧** 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论和分析,并引导学生思考问题,能够举一反三、拓展思路。
3. **历年考研真题评析** 精选历年名校考研真题并进行深入地讲解。
4. **课后习题全解** 给出了武汉大学主编的《分析化学》(第五版·上册)各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且对有难度或综合性较强的习题做了分析和小结,从而更好地帮助学生理解掌握每一个知识点。
5. **考研考试指导** 首先归纳了本课程的考研考点,然后精选了清华大学等名校的最新研究生入学考试试题并给出了参考答案,以帮助学生顺利通过相关考试。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

编者

2011年6月

目 录

第一章 概 论	1
知识点归纳	1
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	7
课后习题全解	9
第二章 分析试样的采集与制备	17
知识点归纳	17
典型例题与解题技巧	19
历年考研真题评析	20
课后习题全解	21
第三章 分析化学中的误差与数据处理	23
知识点归纳	23
典型例题与解题技巧	30
历年考研真题评析	33
课后习题全解	34
第四章 分析化学中的质量保证与质量控制	44
知识点归纳	44
第五章 酸碱滴定法	53
知识点归纳	53
典型例题与解题技巧	60
历年考研真题评析	63
课后习题全解	66
第六章 络合滴定法	81
知识点归纳	81
典型例题与解题技巧	89
历年考研真题评析	93
课后习题全解	96

第七章 氧化还原滴定法	112
知识点归纳	112
典型例题与解题技巧	117
历年考研真题评析	121
课后习题全解	124
第八章 沉淀滴定法和滴定分析小结	143
知识点归纳	143
典型例题与解题技巧	145
历年考研真题评析	148
课后习题全解	149
第九章 重量分析法	152
知识点归纳	152
典型例题与解题技巧	157
历年考研真题评析	160
课后习题全解	163
第十章 吸光光度法	182
知识点归纳	182
典型例题与解题技巧	186
历年考研真题评析	189
课后习题全解	192
第十一章 分析化学中常用的分离和富集方法	199
知识点归纳	199
典型例题与解题技巧	206
历年考研真题评析	208
课后习题全解	210

第一章

概 论

知识点归纳

一、分析化学的定义、任务和作用

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。

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。通过本课程的学习,学生可以掌握分析化学的基本理论、基础知识和实验方法,培养严谨的科学态度、踏实细致的作风、实事求是的科学道德和初步从事科学研究技能,提高其综合素质和创新能力。

二、分析方法的分类与选择

1. 定性分析、定量分析和结构分析

定性分析的任务是鉴定物质由哪些元素、原子团或化合物所组成;定量分析的任务是测定物质中有关成分的含量;结构分析的任务是研究物质的分子结构、晶体结构或综合形态。

2. 化学分析和仪器分析

以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析是分析化学的基础,又称经典分析法,主要有重量分析(称重分析)法和滴定分析(容量分析)法等。

重量分析法和滴定分析法主要用于高含量和中含量组分(又称常量组分,即待测组分的质量分数在1%以上)的测定。

3. 无机分析和有机分析

无机分析的对象是无机物质,有机分析的对象是有机物质。

4. 常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析

根据试样中被分析的组分在试样中的相对含量的高低可分为常量分析、微量分析、半微量分析和超微量分析。

5. 例行分析和仲裁分析

一般分析实验室对日常生产流程中的产品质量指标进行检查控制的分析称为例行分析,不同企业部门间对产品质量和分析结果有争议时,请权威的分析测试部门进行裁判的分析称为仲裁分析。

6. 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、分析化学发展简史与发展趋势

四、分析化学参考文献

分析化学参考文献的种类和形式多样,如丛书、大全、手册、教材、期刊、论文、政府出版物以及专利等,又有因特网,真可谓数量庞大、增长迅速。作为一位分析化学工作者应能通过多种途径和媒体,如纸质媒体和电子媒体,查阅有关的分析化学文献资料。

五、分析化学过程及分析结果的表示

1. 分析化学过程

分析化学的分类多样,这里主要概述定量分析过程。通常包括:取样、试样的处理与分解、分离与富集、分析方法的选择与分析测定、分析结果的计算与评价。

2. 分析结果的表示

(1) 待测组分的化学表示形式

分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示,如果待测组分的实际存在形式不清楚,则分析结果最好以氧化物或元素形式的含量表示。在工业分析中,有时还用所需要的组分的含量表示分析结果。电解质溶液的分析结果,常以所存在离子的含量表示,如以 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等的含量或浓度表示。

(2) 待测组分含量的表示方法

① 固体试样 固体试样中待测组分含量,通常以质量分数表示,试样中含待测物质 B 的质量以 m_B 表示,试样的质量以 m_s 表示,它们的比称为物质 B 的质量分数,以符号 w_B 表示,即

$$w_B = \frac{m_B}{m_s}$$

当待测组分含量非常低时,可采用 $\mu g \cdot g^{-1}$ (或 10^{-6})、 $ng \cdot g^{-1}$ (或 10^{-9}) 和 $pg \cdot g^{-1}$ (或

10^{-12})来表示。

②液体试样 液体试样中待测组分的含量可用下列方式来表示:

- a. 物质的量浓度:表示待测组分的物质的量除以试液的体积,常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- b. 质量摩尔浓度:表示待测组分的物质的量除以溶剂的质量,常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
- c. 质量分数:表示待测组分的质量除以试液的质量,量纲为 1。
- d. 体积分数:表示待测组分的体积除以试液的体积,量纲为 1。
- e. 摩尔分数:表示待测组分的物质的量除以试液的物质的量,量纲为 1。
- f. 质量浓度:表示待测组分的质量除以试液的体积,以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 等表示。

③气体试样 气体试样中的常量或微量组分的含量,通常以体积分数或质量浓度表示。

六、滴定分析法概述

1. 滴定分析法的特点

滴定分析法又称为容量分析法,是将一种已知准确浓度的试剂即溶液标准溶液,滴加到被测物质的溶液中,或者是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式计量关系定量反应完为止,然后根据试剂溶液的浓度和用量,计算被测物质的含量。

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

适合滴定分析法的化学反应,应该具备以下几个条件:

- ①反应必须具有确定的化学计量关系,即反应按一定的反应方程式进行。这是定量计算的基础。
- ②反应必须定量地进行。
- ③必须具有较快的反应速率。对于反应速率较慢的反应,有时可加热或加入催化剂来加速反应的进行。

④必须有适当简便的方法确定滴定终点。

(2) 滴定方式

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

七、基准物质和标准溶液

1. 基准物质

滴定分析中离不开标准溶液。能用于直接配制标准溶液或标定溶液准确浓度的物质称为基准物质。

2. 标准溶液的配制

配制标准溶液的方法有以下两种:

(1) 直接法

准确称取一定量基准物质,溶解后配成一定体积的溶液,根据物质质量和溶液体积,即可计算出该标准溶液的准确浓度。

(2) 标定法

有很多物质不能直接用来配制标准溶液,但可将其先配制成一种近似于所需浓度的溶液,然后用基准物质(或已经用基准物质标定过的标准溶液)来标定它的准确浓度。

八、滴定分析中的计算

1. 标准溶液浓度的表示方法

标准溶液的浓度通常用物质的量浓度表示。

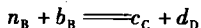
物质 B 的物质的量浓度,是指单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量,用符号 c_B 表示

$$c_B = n_B / V$$

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,单位可以为 m^3 、 dm^3 等,在分析化学中,最常用的体积单位为 L(升)或 mL。浓度 c_B 的常用单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

2. 滴定剂与被滴定物质之间的计量关系

在直接滴定法中,设滴定剂 T(标准溶液)与被滴定物质 B 有下列化学反应:



式中, C 和 D 为滴定产物。

$$n_T : n_B = t : b$$

即

$$n_B = \frac{b}{t} n_T \text{ 或 } n_T = \frac{t}{b} n_B$$

$\frac{b}{t}$ 或 $\frac{t}{b}$ 称为反应计量数比。

3. 标准溶液浓度的计算

(1) 直接配制法

设基准物质 B 的摩尔质量为 $M_B(g \cdot mol^{-1})$, 质量为 $m_B(g)$, 则物质 B 的物质的量为

$$n_B = m_B / M_B$$

若将其配制成体积为 $V_B(mL)$ 的标准溶液, 它的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B}$$

亦可表示为 $m_B = c_B V_B M_B$ 。

(2) 标定法

设以浓度为 $c_T(mol \cdot L^{-1})$ 的标准溶液滴定体积 $V_B(mL)$ 的物质 B 的溶液。若在化学计量点时, 用去标准溶液的体积为 $V_T(mL)$, 则滴定剂(标准溶液)和物质 B 的物质的量分别为

$$n_T = c_T V_T$$

$$n_B = c_B V_B$$

该滴定反应计量数 $\frac{b}{t}$, 由(1-3)式得

$$n_B = \frac{b}{t} n_T, c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T$$

$$c_B = \frac{b}{t} C_T \frac{V_T}{V_B}$$

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t c_T V_T M_B}$$

$$c_B = \frac{b m_T}{t M_T V_B}$$

4. 待测组分含量的计算

设试样的质量为 $m_s(g)$, 测得其中待测组分 B 的质量为 $m_B(g)$, 则待测组分在试样中的质量分数 w_B 为

$$w_B = m_B / m_s$$

将(1-6c)式代入上式, 得到

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

典型例题与解题技巧

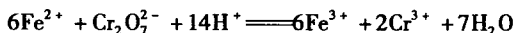
例1 计算密度为 $1.05 g \cdot mL^{-1}$ 的冰 HAc (含 HAc 99.6%) 的浓度, 欲配制 $0.10 mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液 500mL, 应取冰 HAc 多少毫升? [$M_r(\text{HAc}) = 60.05$]

【解题过程】 $c_{\text{HAc}} = \frac{1.05 \times 0.996 \times 1000}{60.05} mol \cdot L^{-1} = 17.4 mol \cdot L^{-1}$

$$V_{\text{HAc}} = \frac{0.10 \times 500}{17.4} mL = 2.9 mL$$

例2 称取铁矿试样 0.5000g, 溶解后将全部铁还原为亚铁, 用 $0.01500 mol \cdot L^{-1} K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定至化学计量点时, 消耗 33.45mL, 求试样中的铁以 Fe, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 表示时, 质量分数各为多少? [$M_r(\text{Fe}) = 55.85$, $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.70$, $M_r(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231.5$]

【解题过程】 Fe^{2+} 与 $K_2Cr_2O_7$ 的反应式为



$$w_{Fe} = \frac{6cVM}{m_s} = \frac{6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 55.85}{0.5000} \times 100\% = 33.63\%$$

$$w_{Fe_2O_3} = \frac{\frac{1}{2} \times 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 159.7}{0.5000} \times 100\% = 48.08\%$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\frac{1}{3} \times 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 231.5}{0.5000} \times 100\% = 46.46\%$$

例3 今有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯试剂一瓶, 设不含其他杂质, 有部分失水变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 测定其中 Mg 的质量分数时, 如全部以 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计算为 100.96%, 试计算试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。[$M_r(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246.46$; $M_r(\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 228.44$]

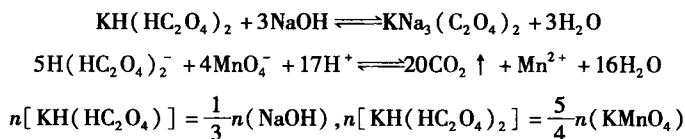
【解题过程】 设 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量为 x , 则 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量为 $(1-x)$ 。

$$\begin{aligned} (1-x) + \frac{x_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \\ 1.0789x - x = 0.0096 \\ x = 0.1217 \end{aligned}$$

试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量为 12.17%。

例4 今有 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 取该溶液 25.00 mL, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 耗去 20.00 mL, 若取相同体积该溶液, 在酸性介质中以 KMnO_4 溶液滴定, 终点时消耗 KMnO_4 溶液 28.36 mL, 计算 KMnO_4 溶液的浓度。

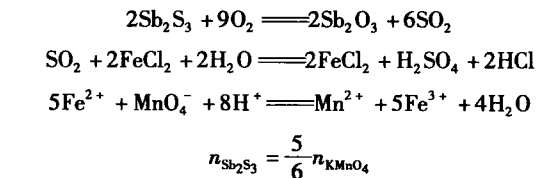
【解题过程】 反应式为



$$\begin{aligned} \frac{1}{3}(20.00 \times 0.1000) &= \frac{5}{4}[c(\text{KMnO}_4) \times 28.36] \\ c_{\text{KMnO}_4} &= \frac{\frac{1}{3} \times 20.00 \times 0.1000}{28.36 \times \frac{5}{4}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01881 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

例5 称取 Sb_2S_3 试样 1.2647 g, 将其在氧气流中灼烧所产生的 SO_2 气体通入 100 mL FeCl_3 溶液中, 使 Fe^{3+} 还原至 Fe^{2+} , 取 10 mL 还原产物以 $0.01068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定, 消耗 KMnO_4 溶液 22.40 mL, 计算试样中 Sb_2S_3 的质量分数, 若按 Sb 计算, 结果是多少?

【解题过程】 反应式为



$$w_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{\frac{5}{6} \times 0.01068 \times 22.40 \times 10^{-3} \times 339.6}{1.2647 \times (10/100)} = 0.5355$$

$$w_{\text{Sb}} = \frac{2 \times \frac{5}{6} \times 0.01068 \times 22.40 \times 10^{-3} \times 121.8}{1.2647 \times \frac{10}{100}} = 0.3840$$

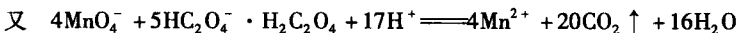
例 6 已知在酸性介质中, KMnO_4 与 Fe^{2+} 反应时, 4.00 mL KMnO_4 溶液相当于 0.446 g Fe^{2+} ; 而 $1.00 \text{ mL KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在酸性介质中恰好和 0.2 mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。问需要多少毫升 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液才能与 1.00 mL 作为酸的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

【解题过程】 依题意有 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1}{5}$$

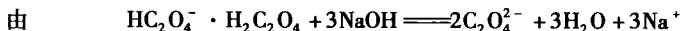
$$c_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{5M_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$c_{\text{MnO}_4^-} = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{5 \times M_{\text{Fe}^{2+}} \times V_{\text{KMnO}_4}} = 0.400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$\frac{c_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{c_{\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2} \times V_{\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2}} = \frac{4}{5}$$

$$\text{故 } c_{\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2} = \frac{5 \times 0.4000 \text{ mol/L} \times 0.2 \text{ mL}}{4 \times 1.00 \text{ mL}} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$c_{\text{HC}_2\text{O}_4^- \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{HC}_2\text{O}_4^- \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

解得

$$V_{\text{NaOH}} = 1.50 \text{ mL}$$

历年考研真题评析

题 1 (暨南大学, 2000 年) 用邻苯二甲酸氢钾 ($M_r = 204.2$) 为基准物标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 每份基准物的称取量宜为()

A. 0.2 g 左右

B. $0.2 \sim 0.4 \text{ g}$

C. $0.4 \sim 0.8 \text{ g}$

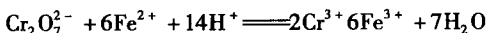
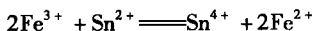
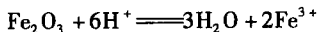
D. $0.8 \sim 1.6 \text{ g}$

【解题过程】 选 C。

题 2 (中国科技大学, 2004 年) 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中 Fe_2O_3 含量, 称取铁矿石试样 1.000 g , 用酸溶解后, 以 SnCl_2 把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 再用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 若使滴定管上消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积在数值上恰好等于试样中 Fe_2O_3 的质量分数, 则配制的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为多少? ($M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

【逻辑推理】 首先 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe_2O_3 的计量关系要正确, 其次要正确理解“滴定管上消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积在数值上恰好等于试样中 Fe_2O_3 的质量分数”的意思。其中质量分数是乘以 100% 的。

【解题过程】 测定中有关的化学方程式为



由以上反应可知

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

所以

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{3(cV_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3})}{m \times 1000} \times 100\%$$

要使滴定管上体积读数在数值上恰好等于试样中 Fe_2O_3 的质量分数,则

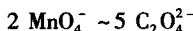
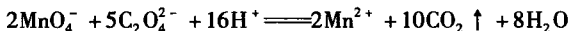
$$\frac{3 \times c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m \times 1000} \times 100 = 1$$

即

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1000m}{300M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{1000}{300 \times 159.7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02087 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

题3 (东南大学,2005年)一定量纯的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 样品可析出 BaSO_4 沉淀 1.041 g,若同样质量的样品,用 KMnO_4 标准溶液滴定,则需消耗 KMnO_4 标准溶液多少毫升? 已知 1 mL 高锰酸钾标准溶液相当于 0.006305 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 ($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{BaSO}_4} = 233.4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

【解题过程】依题意有

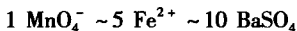
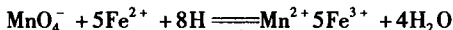


$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{2} \times c_{\text{KMnO}_4} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

所以

$$c_{\text{KMnO}_4} = \left(\frac{2}{5} \times 0.006305 \times 1000 / 126.1 \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.020 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于



$$0.02 \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{10} \times \frac{1.041}{233.4/1000}$$

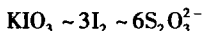
故

$$V_{\text{KMnO}_4} = 22.30 \text{mL}$$

题4 (东南大学,2004年)用 KIO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度,称取 KIO_3 356.7 mg,溶于水并稀释至 100 mL,移取所得溶液 25.00 mL,加入硫酸和碘化钾溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 24.98 mL 滴定析出的碘,求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的物质的量浓度。若取上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25.00 mL,用碘溶液 24.83 mL 滴定至终点,求碘溶液的物质的量溶液。 ($M_{\text{KIO}_3} = 214.00$)

【解题过程】 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

所以



$$(1) c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{6M_{\text{KIO}_3} \times \frac{25}{100}}{M_{\text{KIO}_3}}}{\frac{1}{1000} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{6 \times 0.3567 \times \frac{125}{100}}{\frac{214.00}{1000} \times 24.98} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1001 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) 1 \text{mol I}_2 \sim 2 \text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$c_{I_2} = \frac{1}{2} \times (cV_{Na_2S_2O_3})/V_{I_2} = \left(\frac{1}{2} \times 25.00 \times 0.1001/24.83\right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.05039 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

课后习题全解

1. 称取纯金属锌 0.325 0 g, 溶于 HCl 后, 定量转移并稀释到 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。计算 Zn^{2+} 溶液的浓度。

【逻辑推理】 该题为标准溶液的配制及溶度的计算, 所以采用浓度的定义即可求出 Zn^{2+} 溶液的浓度。

【解题过程】 反应式为



$$c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_B} = \left(\frac{0.3250}{65.38 \times 250} \times 1000\right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01988 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以 Zn^{2+} 溶液的浓度为 0.019 88 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 有 0.098 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480 mL, 现欲使其浓度增至 0.100 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问应加入 0.500 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

【逻辑推理】 该题为两种不同浓度溶液混合配制某浓度溶液, 所以在计算中只涉及溶液体积的变化, 没有化学反应。其计算依据是混合前后, 溶液中 H_2SO_4 的总物质的量不变。

【解题过程】 设需加入 x mL 0.500 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 则有

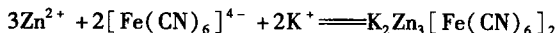
$$0.0982 \times 480/1000 + 0.5000 \times x/1000 = 0.1000 \times (480 + x)/1000$$

解得

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

所以需 2.16 mL 0.500 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液。

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



【逻辑推理】 该题涉及尝试 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 及滴定度 ($T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}$) 的概念。

【解题过程】 $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{VM} = \frac{9.21}{0.500 \times 368.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

又 $3\text{Zn}^{2+} \sim 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 所以化学计量数为 $\frac{t}{b} = \frac{2}{3}$, 则

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

即

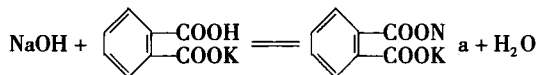
$$T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}/M_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{3}{2} \cdot c_{\text{Fe}(\text{CN})_6}$$

$$T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = c \cdot M_{\text{Zn}^{2+}} \times \frac{3}{2} = \left(0.0500 \times 65.38 \times \frac{3}{2}\right) \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

溶液浓度为 0.050 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滴定度为 4.90 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4. 要求在滴定时消耗 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 25 ~ 30 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?

【解题过程】 标定 NaOH 标准溶液的准确浓度,常用邻苯二甲酸氢钾或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质:



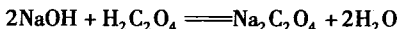
依上述反应式可知,化学计量数 $\frac{t}{b} = \frac{1}{1}$, 而 $M_{\text{KHP}} = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

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

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

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

因为 NaOH 浓度是配成近似浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 只有 1 位有效数字, 称取基准物质的质量也仅需一定范围, 所以这里 m_1, m_2 只表示 2 位有效数字就可以了。



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

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

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

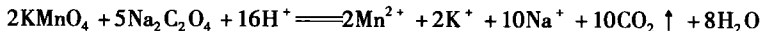
$$m_4 = \left(\frac{1}{2} \times 0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 126.07 \right) \text{ g} = 0.38 \text{ g}$$

这里可以看出, 用邻苯二甲酸氢钾作基准物质标定 NaOH 要比 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物为好。这是因为邻苯二甲酸氢钾的 M_{KHP} 大, 称取的质量大, 引起称量误差小, $m_1 = 1.0 \text{ g}$, 而称草酸 $m_3 = 0.32 \text{ g}$ 。另外邻苯二甲酸氢钾很稳定, 而 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 有结晶水, 易失水, 更易引起称量误差, 使标定的分析结果不准确些。

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 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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?

【逻辑推理】 题中涉及的是氧化还原反应标准溶液的标定。

【解题过程】 其反应式为



$$(c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}) : (c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) = 2:5$$

若 $V_{\text{KMnO}_4} \approx V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, 则

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

若配制 100 mL, 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 设需 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 x \text{ g}$, 而 $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以

$$\frac{x}{134.0} = 0.05 \times \frac{100}{1000}$$