



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类(二)  
配高教社《分析化学》第五版 上册 武汉大学 主编

# 分析化学

(武大五版) 上册

## 同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心  
丛书主编 清华大学 苑慧萍  
本书主编 清华大学 周立玮

- ◆ 紧扣教材 ◆ 知识精讲 ◆ 习题全解
- ◆ 应试必备 ◆ 联系考研 ◆ 网络增值

# 分析化学

## 同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心  
丛书主编 清华大学 苑慧萍  
本书主编 清华大学 周 玮

中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,武汉大学主编的《分析化学》(第五版上册)教材的配套辅导书。全书由课程学习指南、知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解及考研考试指导等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校分析化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业教师及相关工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学同步辅导及习题全解 / 周玮主编. —徐州:  
中国矿业大学出版社,2008.1  
(高等学校教材经典同步辅导丛书)  
ISBN 978 - 7 - 81107 - 911 - 1  
I . 分… II . 周… III . 分析化学—高等学校—教学参考  
资料 IV . O65  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003085 号

书 名 分析化学同步辅导及习题全解

主 编 周 玮

责任编辑 罗 浩

选题策划 孙怀东

特约编辑 时虎平

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮政编码 221008)

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

经 销 新华书店

开 本 720×960 1/16 本册印张 14.75 本册字数 376 千字

版次印次 2008 年 2 月第 1 版 2008 年 2 月第 1 次印刷

总 定 价 173.00 元

# 高等学校教材

## 经典同步辅导丛书编委会

主任：清华大学 王 飞

副主任：清华大学 夏应龙

清华大学 倪铭辰

中国矿业大学 李瑞华

---

### 编 委 (按姓氏笔画排序)：

于志慧 王海军 王 煊 韦爱荣

甘 露 丛 维 师文玉 吕现杰

朱凤琴 朵庆春 刘胜志 刘淑红

严奇荣 杨 涛 李 丰 李凤军

李 冰 李 波 李炳颖 李 娜

李晓光 李晓炜 李雅平 李燕平

何联毅 邹绍荣 宋 波 张旭东

张守臣 张鹏林 张 慧 陈晓东

陈瑞琴 范亮宇 孟庆芬 高 锐

## 前 言

## PREFACE

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,我们根据多年教学经验编写了这本与此教材配套的《分析化学同步辅导及习题全解》(第五版上册)。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. 课程学习指南** 从该课程的知识体系出发,对各个章节在全书的位置,以及与其他章节的联系作了简明扼要的阐述,使学习更有重点。

**2. 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。

**3. 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、详细地讨论和分析,并引导学生思考问题,能够举一反三、拓展思路。

**4. 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。

**5. 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知识点。

**6. 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

# 目 录

# CONTENTS

<b>课程学习指南</b>	1
<b>第一章 概论</b>	3
知识点归纳	3
典型例题与解题技巧	7
历年考研真题评析	9
课后习题全解	10
<b>第二章 分析试样的采集与制备</b>	19
知识点归纳	19
典型例题与解题技巧	21
历年考研真题评析	22
课后习题全解	23
<b>第三章 分析化学中的误差与数据处理</b>	25
知识点归纳	25
典型例题与解题技巧	32
历年考研真题评析	35
课后习题全解	36
<b>第四章 分析化学中的质量保证与质量控制</b>	46
知识点归纳	46
<b>第五章 酸碱滴定法</b>	55
知识点归纳	55
典型例题与解题技巧	62
历年考研真题评析	65
课后习题全解	68

<b>第六章 络合滴定法</b>	83
知识点归纳	83
典型例题与解题技巧	90
历年考研真题评析	94
课后习题全解	97
<b>第七章 氧化还原滴定法</b>	113
知识点归纳	113
典型例题与解题技巧	118
历年考研真题评析	121
课后习题全解	125
<b>第八章 沉淀滴定法和滴定分析小结</b>	144
知识点归纳	144
典型例题与解题技巧	146
历年考研真题评析	149
课后习题全解	150
<b>第九章 重量分析法</b>	153
知识点归纳	153
典型例题与解题技巧	158
历年考研真题评析	161
课后习题全解	164
<b>第十章 吸光光度法</b>	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	191
<b>第十一章 分析化学中常用的分离和富集方法</b>	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

<b>考研考试指导</b>	215
<b>考研考点归纳</b>	215
<b>清华大学研究生入学考试试题</b>	216
<b>参考答案</b>	219

# 课程学习指南

分析化学是高等院校化学、应用化学、材料科学、生命科学、环境科学、医学、药学、农学、地学等专业重要基础课之一，同时也是化工类各专业研究生入学考试的必考科目之一。

学习分析化学的目的是掌握分析化学中的基础理论知识、基本分析和实验方法，进而解决在化学研究中出现的相关问题，同时也为后续专业课程的学习打下良好的基础。

分析化学是基础化学学科的组成之一，分析化学与化学、物理学、生命科学、信息科学、材料科学、环境科学、能源科学、地球与空间科学都有密切的联系，且相互交叉和渗透，所以说分析化学是进行各种相关分析研究的基础，无论是工科学生还是理科学生都需要牢固掌握分析化学知识。

分析化学(上册)课程共分十一章内容，各种分析方法分开编写，结构清晰，便于理解掌握和系统学习。第一章绪论主要概述分析化学中的一些定义和基本概念。第二章到第四章主要介绍分析化学中具体操作的基本环节。第五章到第十章主要讲解分析化学中一些重要的分析方法及其原理与应用，分别是：酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法和吸光光度法等。第十一章主要讲述了分析化学中常用的分离和富集方法。

分析化学是一门重要的基础化学分支学科，它的实用性很强。为了学好这门课程，建议在学习过程中按以下方法学习：

1. 掌握各种分析方法的基本操作过程、注意事项和适用范围。
2. 注意在实际练习或操作中几种方法的互相结合。
3. 认真进行实验，发现并解决问题。
4. 学会综合应用和分析，全面考虑问题，抓住各章重点并注意章节之间的联系。

通过前后联系，反复思考，才能达到逐步熟悉进而融汇贯通的境界。

5. 一定要抽出合适的时间去熟悉过往学过的知识。

同时，为了帮助学生在考研及期末考试中取得好成绩，我们提出以下建议：

1. 认真做课后习题，巩固所学知识。

2. 善于观察实验现象，化抽象为具体。
3. 多与老师、同学交流，不懂的知识一定要牢牢记住。
4. 分析化学内容并不十分深奥，一定要保持认真仔细的态度和良好的兴趣，才能深入研究，取得较大的收获。

# 第一章

---

# 概论

## III 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的研究的技能，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类为常量组分分析、微量组分分析、痕量组分分析和超痕量组分分析。

#### 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

$$w_B = \frac{m_B}{m_S} \quad (1-1)$$

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  $mol \cdot L^{-1}$ 。

- 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  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
- 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 反滴定法。

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

$$c_B = n_B/V \quad (1-2)$$

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  $\text{m}^3$ 、 $\text{dm}^3$  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  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 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  $n_B = \frac{b}{t} n_T$  或  $n_T = \frac{t}{b} n_B$  (1-3)

$\frac{b}{t}$  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  $M_B(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ ,质量为  $m_B(\text{g})$ ,则物质 B 的物质的量为

$$n_B = m_B/M_B \quad (1-4a)$$

若将其配制成体积为  $V_B(\text{L})$  的标准溶液,它的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B} \quad (1-4b)$$

亦可表示为  $m_B = c_B V_B M_B$ 。

#### (2) 标定法

设以浓度为  $c_T(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  的标准溶液滴定体积  $V_B(\text{mL})$  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  $V_T(\text{mL})$ ,则滴定剂(标准溶液)和物质 B 的物质的量分别为

$$n_T = c_T V_T \quad (1-5a)$$

$$n_B = c_B V_B \quad (1-5b)$$

该滴定反应计量数  $\frac{b}{t}$ ,由(1-3)式得

$$n_B = \frac{b}{t} n_T, \quad c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T \quad (1-6a)$$

$$c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B} \quad (1-6b)$$

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B \quad (1-6c)$$

$$c_B = \frac{bm_T}{tM_T V_B} \quad (1-6d)$$

#### 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

$$w_B = m_B / m_S \quad (1-7)$$

将(1-6c) 式代入上式, 得到

$$w_B = \frac{\frac{b}{t} c_T V_T M_B}{m_S} \quad (1-8)$$

### III 典型例题与解题技巧

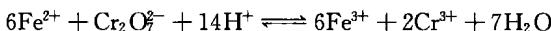
**例 1** 计算密度为  $1.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的冰 HAc(含 HAc 99.6%) 的浓度, 欲配制  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液 500 mL, 应取冰 HAc 多少毫升? [ $M_r(\text{HAc}) = 60.05$ ]

解  $c_{\text{HAc}} = \frac{1.05 \times 0.996 \times 1000}{60.05} = 17.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

**例 2** 称取铁矿试样 0.500 0 g, 溶解后将全部铁还原为亚铁, 用  $0.01500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定至化学计量点时, 消耗 33.45 mL, 试求试样中的铁以 Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 Fe<sup>2+</sup> 与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的反应式为



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

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} \times 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 159.7}{0.5000} \times 100\% = 48.08\%$$

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

**例 3** 今有  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  纯试剂一瓶, 设不含其它杂质, 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 设  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的含量为  $x$ , 则  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为  $(1-x)$ 。

$$(1-x) + \frac{x \cdot M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} = 1.0096$$

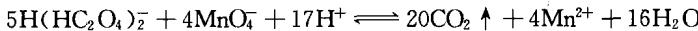
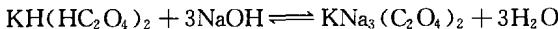
$$1.0789x - x = 0.0096$$

$$x = 0.1217$$

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 mol·L<sup>-1</sup> 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  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 终点时消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液 28.36 mL, 计算  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度。

**解** 反应式为



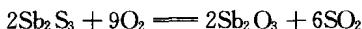
$$n[\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] = \frac{1}{3}n(\text{NaOH}), \quad n[\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] = \frac{5}{4}n(\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{1}{3}(20.00 \times 0.1000) = \frac{5}{4}[c(\text{KMnO}_4) \times 28.36]$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{1}{3} \times 20.00 \times 0.1000}{28.36 \times \frac{5}{4}} = 0.01881 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**例 5** 称取  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  试样 1.2647 g, 将其在氧气流中灼烧所产生的  $\text{SO}_2$  气体通入 100 mL  $\text{FeCl}_3$  溶液中, 使  $\text{Fe}^{3+}$  还原至  $\text{Fe}^{2+}$ , 取 10 mL 还原产物以 0.01068 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液 22.40 mL, 计算试样中  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的质量分数, 若按 Sb 计算, 结果为多少?

**解** 反应式为



$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{5}{6}n_{\text{KMnO}_4}$$

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

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

**例 6** 已知在酸性介质中,  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{Fe}^{2+}$  反应时, 4.00 mL  $\text{KMnO}_4$  溶液相当于 0.4468 g  $\text{Fe}^{2+}$ ; 而 1.00 mL  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液在酸性介质中恰好和 0.2 mL 上述  $\text{KMnO}_4$  溶液完全反应。问需要多少毫升 0.200 mol·L<sup>-1</sup> 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** 依题意有  $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

$$\frac{n_{MnO_4^-}}{n_{Fe^{2+}}} = \frac{1}{5}$$

$$c_{MnO_4^-} \times V_{KMnO_4} = \frac{m_{Fe^{2+}}}{5M_{Fe^{2+}}}$$

$$c_{MnO_4^-} = \frac{m_{Fe^{2+}}}{5 \times M_{Fe^{2+}} \times V_{KMnO_4}} = 0.400 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

又  $4MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 17H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 20CO_2 \uparrow + 16H_2O$

$$\frac{c_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{c_{KH(HC_2O_4)_2} \times V_{KH(HC_2O_4)_2}} = \frac{4}{5}$$

$$\text{故 } c_{KH(HC_2O_4)_2} = \frac{5 \times 0.400 \text{ mol/L} \times 0.2 \text{ mL}}{4 \times 1.00 \text{ mL}} = 0.100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

由  $H_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 3NaOH \rightarrow 2C_2O_4^{2-} + 3H_2O + 3Na^+$

$$3c_{HC_2O_4^- \cdot H_2C_2O_4} \times V_{HC_2O_4^- \cdot H_2C_2O_4} = c_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

解得  $V_{NaOH} = 1.50 \text{ mL}$

### III 历年考研真题评析

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

- A. 0.2 g 左右      B. 0.2 ~ 0.4 g  
 C. 0.4 ~ 0.8 g      D. 0.8 ~ 1.6 g

**解** 选 C.

**题 2** (中国科技大学,2004 年) 用  $K_2Cr_2O_7$  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  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定, 若使滴定管上消耗的  $K_2Cr_2O_7$  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  $K_2Cr_2O_7$  溶液的浓度为多少? ( $M_{K_2Cr_2O_7} = 294.2, M_{Fe_2O_3} = 159.7$ )

**【分析】** 首先  $K_2Cr_2O_7$  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  $K_2Cr_2O_7$  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** 测定中有关的化学方程式为



由以上反应可知

$$n_{Fe_2O_3} = 3n_{K_2Cr_2O_7}$$

$$\text{所以 } Fe_2O_3\% = \frac{3(c_{K_2Cr_2O_7}) \times M_{Fe_2O_3}}{m \times 1000} \times 100\%$$

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