



"十二五"普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

分析化学

习题解答 上册

配套武汉大学编
《分析化学》(第6版上册)

曾百肇 赵发琼 编

高等教育出版社



"十二五"普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

分析化学

习题解答 上册

配套武汉大学编
《分析化学》(第6版上册)

曾百肇 赵发琼 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《分析化学》(第6版,上册)的配套教学参考书。全书共11章,编写顺序与主教材一致,对主教材的思考题和习题进行了详细解答,部分章节还增加了一些补充题。

本书既可作为高等学校化学类及相近专业的本科生学习分析化学课程的习题集,又可作为高年级学生考研复习阶段的参考资料,同时也可供广大教师作为教学参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学习题解答. 上册 / 曾百肇, 赵发琼编. --
北京: 高等教育出版社, 2018.6
ISBN 978-7-04-049761-8

I. ①分… II. ①曾… ②赵… III. ①分析化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第107345号

Fenxihuaxue Xiti Jieda

策划编辑 鲍浩波	责任编辑 鲍浩波	封面设计 张申申	版式设计 于 婕
插图绘制 于 博	责任校对 刘丽娴	责任印制 尤 静	

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×960mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	9.5	版 次	2018年6月第1版
字 数	170千字	印 次	2018年6月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	18.40元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 49761-00

前 言

武汉大学主编的《分析化学》已出版多年,不时有人来询是否有相应的习题解和其他教辅材料供参考。考虑到这些可能会给学生学习带来一些负面影响,故一直以来未引起足够重视,尽管这种顾虑并无依据。如今,为适应教学形势的变化,越来越多的国内外教材在出版的同时也提供相应的习题解和电子资源供选用,方便了教与学,受到普遍欢迎,取得了良好的效果。鉴于此,为便于读者使用武汉大学主编的《分析化学》(第6版,上册),我们编写了这本习题解答。

本书对主教材中的思考题和习题都做了较详细的解答,尽管有些解答只是多种方法中的一种或只针对大概率出现的情况。至于题意有点模糊的一些习题,解答时尽量把它阐述清楚。譬如 NaOH 标准溶液吸收了少量 CO_2 ,对滴定酸会有什么影响?就分为 CO_2 是在标定 NaOH 溶液前吸入的还是后吸入的?标定和滴定酸时的指示剂是否相同?又如,用 1 cm 厚的比色皿测定,它的有效数字位数不能只看做是一位。此外,对于教材上的一些未尽之处和一些老师和同学们反馈的问题,我们也尽量通过习题解答后的注释及补充题的形式予以阐明,以便理解。

本书由武汉大学曾百肇、赵发琼教授编写,在编写和出版过程中,得到了一些兄弟院校的老师、武汉大学化学与分子科学学院的同事及高等教育出版社鲍浩波先生的热情支持,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请同行和同学们指正。

编 者

2018 年于武汉大学

目 录

第 1 章	概论	1
第 2 章	分析试样的采集与处理	12
第 3 章	分析化学中的误差与数据处理	16
第 4 章	分析化学中的质量保证与质量控制	28
第 5 章	酸碱滴定法	32
第 6 章	配位滴定法	53
第 7 章	氧化还原滴定法	76
第 8 章	沉淀滴定法和滴定分析小结	100
第 9 章	重量分析法	106
第 10 章	吸光光度法	122
第 11 章	分析化学中常用的分离和富集方法	132
参考文献		143

第1章 概 论

思 考 题

1. 简述分析化学的定义、任务和作用。

答: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等信息的一门科学,也称为分析科学。它的任务是要确定物质的化学组成(由哪些元素、离子、官能团或化合物组成)、结构(化学结构、晶体结构、空间分布等)、有关成分的含量或浓度及相关功能等。分析化学的作用是为生产、生活、科研等活动提供及时有效的相关物质信息,以便发现和解决实际问题,保障相关活动的顺利进行,并为科学预测和决策等提供依据。

2. 简述分析方法的主要分类。

答:根据分析要求、测定原理、分析对象、试样用量与待测成分含量的不同及工作性质等,分析方法可分为不同种类,如:

根据分析要求分为定性分析、定量分析和结构分析;

根据测定原理分为化学分析和仪器分析;

根据分析对象分为无机分析、有机分析和生物分析;

根据试样用量与待测成分含量的不同分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析;

根据工作性质分为例行分析和仲裁分析。

3. 讨论选择分析方法的基本原则。

答:分析方法多种多样,每种方法都有一定的适用性和局限性,实际中选用分析方法的基本原则是:在能满足实际需要的前提下,尽量简便、花费少、环保。具体可从这几个方面考虑:(1)测定的具体要求、待测组分是什么、待测组分的性质及含量范围;(2)共存组分的性质及对测定的影响,待测组分是否需要分离富集;(3)测定精准度、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。

4. 简述一般试样的分析过程。

答:一般试样的分析过程包括:试样的采集与处理,试样的分解、分离与富集,分析方法的选择与测定,分析结果的计算与评价。

5. 解释以下名词术语:滴定分析法、基准物质、标准溶液、化学计量点、滴定

终点、终点误差、指示剂。

答:滴定分析法:也称容量分析法,是将一种已知准确浓度的试剂(标准溶液)滴加到被测物质的溶液中,或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计量关系定量反应完全为止,然后根据试剂溶液的浓度和用量,计算被测物质的含量的方法。

基准物质:能用于直接配制标准溶液或标定溶液准确浓度的物质,须有确定的化学式,纯度足够高、稳定,能定量反应,摩尔质量较大。

标准溶液:是指已知准确浓度的溶液。

化学计量点:滴定时加入的标准溶液(或待测溶液)与被测物溶液(或标准溶液)恰好完全反应时即为化学计量点。

滴定终点:在滴定中判断为指示剂发生了颜色变化所对应的溶液状态点(或滴加溶液体积)称为滴定终点。

终点误差:滴定终点与化学计量点不一致所造成的分析误差。

指示剂:用来指示滴定终点的试剂。在一定条件下,随着滴定反应的进行,它可发生颜色变化、产生浑浊或沉淀等可视现象。

6. 用于滴定分析的化学反应应符合哪些条件?

答:须符合如下条件:(1) 反应必须具有确定的化学计量关系,即反应按一定的化学反应方程式进行;(2) 反应必须定量进行,即反应的完全程度要达到99.9%以上;(3) 反应速率足够快,对于反应速率较慢的,应可通过适当加热或加入催化剂加速反应的进行;(4) 有适当简便的方法确定滴定终点,如指示剂法和仪器指示法等;(5) 反应有较好的选择性,或有合适的消除共存物干扰的方法。

7. 基准物质应具备哪些条件?

答:化学分析中使用的基准物质应具备下述条件:(1) 组成与化学式完全符合(若含结晶水,如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等,其结晶水的含量均应符合化学式);(2) 纯度高(质量分数或含量在99.9%以上);(3) 性质稳定(不易发生化学变化、不易与空气中的 CO_2 及 O_2 等反应、不易吸收空气中的水分);(4) 参加滴定反应时应按反应式定量进行,没有副反应;(5) 有较大的摩尔质量(以减少称量误差)。(注:仪器分析对基准物质的要求稍有区别。)

8. 简述滴定度的表示方法及意义。

答:滴定度是指每毫升滴定剂溶液相当于被测物质的质量(克或毫克),单位为 $\text{mg}(\text{g}) \cdot \text{mL}^{-1}$ 。在生产单位的例行分析中,为了简化计算,常用滴定度表示标准溶液的浓度。

9. 标定 NaOH 溶液浓度时,邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M=204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)和二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M=126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)都可以作为基准

物质。你认为选择哪一种更好?为什么?

答:选择邻苯二甲酸氢钾较好,因为它的摩尔质量较大,消耗等物质的量的氢氧化钠时,所需邻苯二甲酸氢钾的质量比水合草酸的质量大,相对称量误差较小。

10. 用什么方法配制下列各物质的标准溶液?如需标定,请给出相应的基准物质的名称,并写出各标准溶液浓度的计算式。

a. NaOH; b. HCl; c. H_2SO_4 ; d. NaCl; e. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; f. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; g. KMnO_4 ; h. KBrO_3 ; i. AgNO_3 。

答: a. NaOH: 间接配制法

基准物质: 邻苯二甲酸氢钾或二水合草酸(或用已知准确浓度的 HCl 溶液标定)

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} V_{\text{NaOH}}}$$

b. HCl: 间接配制法

基准物质: 硼砂或碳酸钠(或用已知准确浓度的 NaOH 溶液标定)

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} V_{\text{HCl}}}$$

c. H_2SO_4 : 间接配制法

基准物质: 硼砂或碳酸钠(或用已知准确浓度的 NaOH 溶液标定)

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times 2V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

d. NaCl: 直接用 NaCl 基准物质配制

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}$$

e. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 间接配制法

基准物质: KIO_3 或重铬酸钾、溴酸钾

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6m_{\text{KIO}_3}}{M_{\text{KIO}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

f. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 直接用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质配制

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

g. KMnO_4 : 间接配制法

基准物质: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KMnO}_4}}$$

h. KBrO_3 : 直接用 KBrO_3 基准物质配制

$$c_{\text{KBrO}_3} = \frac{n_{\text{KBrO}_3}}{V_{\text{KBrO}_3}} = \frac{m_{\text{KBrO}_3}}{M_{\text{KBrO}_3} V_{\text{KBrO}_3}}$$

i. AgNO_3 : 间接配制法

基准物质: NaCl

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} V_{\text{AgNO}_3}}$$

习 题

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

$$\text{解: } c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0.3250 \text{ g}}{65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 250.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.01988 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 有 $0.09820 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480.0 mL, 现欲使其浓度增至 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则应加入 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

解: 设应加入 $V_2(\text{mL})$ $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 则

$$0.09820 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 480.0 \text{ mL} + 0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2 = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (480.0 \text{ mL} + V_2)$$

$$V_2 = 2.16 \text{ mL}$$

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:



$$\text{解: } c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = \frac{m}{MV} = \frac{9.21 \text{ g}}{368.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 500 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由化学反应方程式可知, $n_{\text{Zn}^{2+}} : n_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 3:2$, 故

$$\begin{aligned} T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} &= \frac{3}{2} c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} M_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= \frac{3}{2} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4.90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

4. 要求在滴定时消耗 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 25~30 mL, 应称取基准物质邻苯二甲酸氢钾多少克? 如果改用二水合草酸作基准物质, 则应称取多少克?

解: 相关反应方程式为





$$n_{\text{NaOH}} : n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 1 : 1, n_{\text{NaOH}} : n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1, \text{故}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \\ &= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 1.0 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m'_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= c_{\text{NaOH}} V'_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \\ &= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 1.2 \text{ g} \end{aligned}$$

所以,以邻苯二甲酸氢钾为基准物质需称取 1.0~1.2 g。

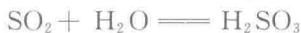
$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{2} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L}}{2} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 0.3 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m'_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= \frac{c_{\text{NaOH}} V'_{\text{NaOH}}}{2} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L}}{2} \times 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx 0.4 \text{ g} \end{aligned}$$

因此,若改用二水草酸为基准物质,则需称取 0.3~0.4 g。

5. 含 S 有机试样 0.471 g,在氧气中燃烧使 S 氧化为 SO_2 ,用预中和过的 H_2O_2 将 SO_2 吸收,全部转化为 H_2SO_4 ,以 $0.108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 标准溶液滴定至化学计量点,消耗 28.2 mL。计算试样中 S 的质量分数。

解:相关反应方程式为



$$n_{\text{S}} : n_{\text{SO}_2} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{KOH}} = 1 : 1 : 1 : 2, \text{故}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{S}} &= \frac{m_{\text{S}}}{m} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} M_{\text{S}}}{m} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times 0.108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0282 \text{ L} \times 32.059 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.471 \text{ g}} \\ &= 10.4\% \end{aligned}$$

(注:本章的习题多为滴定分析应用题,与后面各章相关,因此,也可在学习

后面的内容时再做。)

6. 将 50.00 mL $0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到 1.000 g 含 NaF 的试样溶液中, 过滤、洗涤。滤液及洗涤液中剩余的 Ca^{2+} 用 $0.050\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA(常用 H_2Y 表示)标准溶液滴定, 消耗 24.20 mL。计算试样中 NaF 的质量分数。

解: 相关反应方程式为



$n_{\text{NaF}} : n_{\text{Ca}^{2+}} = 2 : 1$, 故

$$\begin{aligned} w_{\text{NaF}} &= \frac{2n_{\text{Ca}^{2+}} M_{\text{NaF}}}{m} \times 100\% \\ &= \frac{2(c_{\text{Ca}^{2+}} V_{\text{Ca}^{2+}} - c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}) M_{\text{NaF}}}{m} \times 100\% \\ &= \frac{2(0.100\ 0 \times 50.00 \times 10^{-3} - 0.050\ 00 \times 24.20 \times 10^{-3}) \times 41.99}{1.000} \times 100\% \\ &= 31.83\% \end{aligned}$$

7. 今有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯试剂一瓶, 假设不含其他杂质, 但有部分失水变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 测定其中 Mg 含量后, 全部按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计算, 得其质量分数为 100.96%。计算试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

解: 设试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 w , 根据题意有

$$\begin{aligned} (100\% - w) + w \frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} &= 100.96\% \\ (100\% - w) + w \frac{246.5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{228.5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} &= 100.96\% \end{aligned}$$

$$w = 12.19\%$$

8. 不纯 Sb_2S_3 0.251 3 g, 将其置于氧气流中灼烧, 产生的 SO_2 通入 FeCl_3 溶液中, 使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 $0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 消耗 KMnO_4 溶液 31.80 mL。计算试样中 Sb_2S_3 的质量分数。若以 Sb 计, 质量分数又为多少?

解: 相关反应方程式为



$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} : n_{\text{SO}_2} : n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{MnO}_4^-} = 1 : 3 : 6 : \frac{6}{5}$, 故

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{5}{6} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{5}{6} \times 0.020\,00\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 31.80 \times 10^{-3}\,\text{L} = 0.000\,530\,0\,\text{mol}$$

$$\omega_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{m_0} \times 100\% = \frac{0.000\,530\,0\,\text{mol} \times 339.68\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.251\,3\,\text{g}} \times 100\% = 71.64\%$$

若以 Sb 计, 因为 $n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} : n_{\text{Sb}} = 1 : 2$, 故

$$n_{\text{Sb}} = 2n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 0.001\,060\,\text{mol}$$

$$\omega_{\text{Sb}} = \frac{n_{\text{Sb}} M_{\text{Sb}}}{m_0} \times 100\% = \frac{0.001\,060\,\text{mol} \times 121.76\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.251\,3\,\text{g}} \times 100\% = 51.36\%$$

9. 已知在酸性溶液中, Fe^{2+} 与 KMnO_4 反应时, 1.00 mL KMnO_4 溶液相当于 0.111 7 g Fe, 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与 0.200 mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。则需要多少毫升 0.200 0 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液才能与 1.00 mL 上述 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

解: Fe^{2+} 与 KMnO_4 的反应方程式为



$$n_{\text{KMnO}_4} = c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{5} \times \frac{0.111\,7\,\text{g}}{55.85\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.000 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{4.000 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{1.00 \times 10^{-3}\,\text{L}} = 0.400\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 KMnO_4 的反应方程式为



$$n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{4} n_{\text{KMnO}_4}$$

$$c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{4} c_{\text{KMnO}_4} V'_{\text{KMnO}_4}$$

$$c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 1.00 \times 10^{-3}\,\text{L} = \frac{5}{4} \times 0.400\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.200 \times 10^{-3}\,\text{L}$$

$$c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.100\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 的反应方程式为



$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 3n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 3c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V'_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{3c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V'_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{3 \times 0.100\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3}\,\text{L}}{0.200\,0\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.50\,\text{mL}$$

(注: 溶液中未必存在 $\text{HC}_2\text{O}_4^- \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 这么写便于确定化学计量关系, 也可分开写成 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 或写成两个反应方程式。)

10. 用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度, 若 0.211 2 g As_2O_3 在酸性溶液

中恰好与 36.42 mL KMnO_4 溶液反应,则该 KMnO_4 溶液的浓度是多少?

解:相关反应方程式为



$n_{\text{As}_2\text{O}_3} : n_{\text{MnO}_4^-} = 5 : 4$, 故

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} n_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{4}{5} \times \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{M_{\text{As}_2\text{O}_3}} = \frac{4}{5} \times \frac{0.2112 \text{ g}}{197.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{8.542 \times 10^{-4} \text{ mol}}{36.42 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.02345 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

11. 称取大理石试样 0.2303 g, 溶于酸中, 调节酸度后加入过量 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 使 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 , 过滤、洗净。将沉淀溶于稀 H_2SO_4 中, 溶解后的溶液用浓度为 $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 标准溶液滴定, 消耗 22.30 mL。计算大理石中 CaCO_3 的质量分数。

解: 相关反应方程式为



$$\begin{aligned} n_{\text{CaCO}_3} &= n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{1}{2} n_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} \\ &= \frac{1}{2} \times 0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 22.30 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.243 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{CaCO}_3} &= \frac{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3}}{m_0} \times 100\% \\ &= \frac{2.243 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 100.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.2303 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 97.39\% \end{aligned}$$

12. $\text{Cr}(\text{III})$ 因与 EDTA 反应缓慢而采用返滴定法测定。某含 $\text{Cr}(\text{III})$ 的药物试样 2.63 g 经处理后加入 5.00 mL $0.0103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液。反应完毕, 剩余的 EDTA 需 1.32 mL $0.0122 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 标准溶液返滴定至终点。计算此药物试样中 CrCl_3 ($M = 158.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的质量分数。

解: Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 与 EDTA 都是 1:1 反应, 故

$$\begin{aligned} n_{\text{Cr}^{3+}} &= n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= 0.0103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.0122 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.32 \times 10^{-3} \text{ L} \\ &= 3.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$w_{\text{CrCl}_3} = \frac{n_{\text{CrCl}_3} M_{\text{CrCl}_3}}{m_0} \times 100\%$$

$$= \frac{3.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 158.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.63 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0.213\%$$

13. 计算质量浓度为 $5.442 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的物质的量浓度, 以及该溶液对 Fe_3O_4 ($M=231.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的滴定度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

$$\text{解: } c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{\rho}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{5.442 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{294.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01850 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Fe_3O_4 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的相关反应方程式为



$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2:1$, 故滴定度为

$$T_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$= 2 \times 0.01850 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 231.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.567 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 8.567 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

(注:一般将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后滴定, 所以化学计量关系为 $2:1$ 。若用酸将 Fe_3O_4 溶解后即滴定, 则化学计量关系为 $6:1$ 。)

14. 0.200 g 某含锰试样中锰含量的分析过程如下: 加入 $50.0 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液还原 MnO_2 到 Mn^{2+} , 完全还原以后, 过量的 Fe^{2+} 在酸性溶液中用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定, 需 KMnO_4 溶液 15.0 mL 。计算该试样中锰的含量[以 Mn_3O_4 ($M=228.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的形式表示]。

反应为



解: 由反应方程式可知, $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{MnO}_4^-} = 5:1$, 因此剩余的 Fe^{2+} 的物质的量为

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.0 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.00150 \text{ mol}$$

与锰试样反应的 Fe^{2+} 的物质的量为

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.0 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.00150 \text{ mol} = 0.00350 \text{ mol}$$

而 $n_{\text{MnO}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.00350 \text{ mol}}{2} = 0.00175 \text{ mol}$, 故

$$\omega_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = \frac{\frac{1}{3} n_{\text{MnO}_2} M_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{m_0} \times 100\%$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1 \times 0.001\,75 \text{ mol} \times 228.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.200 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= 66.7\%
 \end{aligned}$$

(注:依题意,Mn的实际存在形式为 MnO_2 ,并非 Mn_3O_4 ,只是将其换算为 Mn_3O_4 来表示含量。)

15. 国家标准规定,化学试剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M=278.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的含量:99.50%~100.5%为一级(GR);99.00%~100.5%为二级(AR);98.00%~101.0%为三级(CP)。现以 KMnO_4 法测定,称取试样 1.012 g,在酸性介质中用 $0.020\,34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定至终点时消耗 35.70 mL。计算此试剂中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数,并判断此试剂符合哪一级化学试剂标准。

相关反应方程式为



$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 5n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \times 0.020\,34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 35.70 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.631 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 w_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{m_0} \times 100\% \\
 &= \frac{3.631 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 278.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.012 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= 99.75\%
 \end{aligned}$$

因此,该化学试剂等级为一级。

16. CN^- 可通过 EDTA 间接滴定法测定,即加入一定量且过量的 Ni^{2+} 与 CN^- 反应生成 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$,过量的 Ni^{2+} 用 EDTA 标准溶液滴定,此时 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 不发生反应。取 12.70 mL 含 CN^- 的试液,加入 25.00 mL Ni^{2+} 标准溶液以形成 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$,过量的 Ni^{2+} 需与 10.10 mL $0.013\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液完全反应。已知 39.30 mL $0.013\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液与 30.00 mL 上述 Ni^{2+} 标准溶液完全反应。计算试液中 CN^- 的物质的量浓度。

解:相关反应方程式为



$$n_{\text{Ni}^{2+}} : n_{\text{EDTA}} = 1 : 1, n_{\text{Ni}^{2+}} : n_{\text{CN}^-} = 1 : 4, \text{故}$$

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{V_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{n_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{0.013\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 39.30 \times 10^{-3} \text{ L}}{30.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.017\,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n'_{\text{Ni}^{2+}} = c_{\text{Ni}^{2+}} V'_{\text{Ni}^{2+}} = 0.017\,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 4.258 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n'_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} V'_{\text{EDTA}} = 0.013\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10.10 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.313 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CN}^-} = 4(n'_{\text{Ni}^{2+}} - n'_{\text{EDTA}}) = 1.178 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{n_{\text{CN}^-}}{V_{\text{CN}^-}} = \frac{1.178 \times 10^{-3} \text{ mol}}{12.70 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.09276 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

17. 称取硫酸铝试样 0.373 4 g, 用水溶解, 溶液中加入 BaCl_2 定量沉淀 SO_4^{2-} 为 BaSO_4 , 沉淀经过滤、洗涤, 溶入 50.00 mL $0.02121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液中, 过量的 EDTA 用 11.74 mL 浓度为 $0.02568 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 标准溶液滴定至终点。计算试样中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量分数。

解: 由题意可知

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_4^{2-}} &= n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Mg}^{2+}} \\ &= 0.02121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.00 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.02568 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 11.74 \times 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.0007590 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \frac{\frac{1}{3} n_{\text{SO}_4^{2-}} M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{m_0} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{3} \times 0.0007590 \text{ mol} \times 342.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.3734 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 23.17\% \end{aligned}$$

补 充 题

1. 好的分析方法一般应具备哪些优点?
2. 基准物质 CaCO_3 可用于标定 EDTA 浓度, 但不宜用于标定 HCl 溶液浓度, 为什么?



补充题答案

第2章 分析试样的采集与处理

思考题

1. 为了探讨某江河地段底泥中工业污染物的聚集情况,某单位于不同地段采集足够量的原始平均试样,混匀后,取部分试样送交分析部门。分析人员称取一定量试样,经处理后,用不同方法测定其中有害化学成分的含量。这样做对不对,为什么?

答:不对。这里是要考察不同地段的污染情况,而不是这个江河地段的整体(平均)污染情况。因此,应该分别取样测定,而不应将不同地段采得的试样混匀后取样检测,以免样本失去代表性。

2. 分解无机试样与有机试样的主要区别有哪些?

答:分解无机试样是要将待测物转化为可溶形式,一般为离子,较适合的方法有溶解法、熔融法与半熔法。分解有机试样是要破坏有机物,将其中的卤素、硫、磷及金属元素等转化为离子或其他可溶形式,又不至于挥发损失,因此较合适的方法为干式灰化法、湿式消化法,一些有机物也可以选用溶解法。微波辅助消解法可用于有机试样的氧化分解,也可用于难熔无机材料的分解。

[注:这里是针对有机试样的元素分析而言。实际上,化学分析的内容主要也是与元素或无机组分分析有关。若要检测有机分子(如维生素、激素等),则不宜用这种破坏性的分解方法,而应通过萃取等将被测组分提取出来。]

3. 测定锌合金中 Fe、Ni、Mg 的含量,宜采用什么溶剂溶解试样?

答:采用碱性溶剂(这里习惯称之为溶剂,是因为它起溶解作用,实际上可能是溶液,也可能是纯溶剂)较为合适,如 NaOH 溶液、KOH 溶液。这样,Fe、Ni、Mg 形成沉淀,过滤后再用酸溶解沉淀,制成分析试液,可避免大量 Zn 的干扰。

(注:先用酸溶,再加碱、过滤,然后再用酸溶解沉淀,这样既多一步,又会造成 Fe 等的损失。)

4. 欲测定硅酸盐中 SiO_2 的含量,应选用什么方法分解试样?若是测定其中的 Fe、Al、Ca、Mg、Ti 的含量,又该如何?

答:欲测定硅酸盐中 SiO_2 的含量,宜采用熔融法比较合适,以 NaOH 等碱性溶剂分解试样。若是测定其中的 Fe、Al、Ca、Mg、Ti,可用 NaF 与 H_2SO_4 的混合物溶解。