

三 导 丛 书

分 析 化 学
导教 · 导学 · 导考
(武大 · 第四版)

卢 荣 高 新 顾 玲 张 小 燕 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是与武汉大学分析化学教研室主编的《分析化学》(第四版)教材配套使用的教学辅导书,参照原书的内容,各章按五个板块设计。通过学习与训练,帮助读者正确理解分析化学的基本概念,掌握题解的方法与技巧。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学(武大·第四版)导教·导学·导考/卢荣等编. —西安:
西北工业大学出版社, 2004. 6

(三导丛书)

ISBN 7-5612-1779-X

I. 分… II. 卢… III. 分析化学—高等学校—教学参考资料
IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 047975 号

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号 邮编: 710072 电话: (029)88493844

网 址: www.nwpup.com

印刷者: 陕西友盛印务有限责任公司

开 本: 850 mm×1 168 mm 1/32

印 张: 11

字 数: 358 千字

版 次: 2004 年 6 月第 1 版 2005 年 1 月第 2 次印刷

定 价: 15.00 元

前 言

分析化学是工科大（轻）工类专业和相关专业的一门基础课，是以定量为主，注意应用，重视实验的一门课程；是理学、工学相关专业硕士研究生入学考试的一门考试科目；对于化学、化工、医学、环保、文物保护等专业的学生来说更是需要掌握的基本知识内容和必修必考内容。它的基本任务是：使学生了解和掌握有关分析方法的基本理论知识和基本操作技术；培养学生良好的实验习惯，实事求是的科学态度和严谨细致的工作作风，为后续课程的学习和将来参加社会生产实践打下基础。

在分析化学的学习过程中，许多初学者都感到内容好学但题难做；感到有的内容很抽象；还有一些学生感觉很多公式太长，不易掌握规律，难以记忆；也有一些学生不知道如何理解这门实践性很强的课程，如何理论联系实际，如何完成分析试验等等。为了满足广大读者学习与考研复习应试的需要，作者根据多年从事分析化学课程教学及其相关科研实践的经验，编写了本书。

本书基本上按照高等教育出版社出版的面向 21 世

纪课程教材,由武汉大学主编的《分析化学》(第四版)的章节次序来编写。内容分别为:第一章定量分析化学概论,第二章酸碱平衡和酸碱滴定法,第三章络合滴定法,第四章氧化还原滴定法,第五章重量分析法和沉淀滴定法,第六章吸光光度法,第七章分析化学中的数据处理,第八章分析化学常用的分离和富集方法,第九章复杂物质的分析示例(教材已有详尽分析讨论,本书不做本章分析讨论和练习)。每章设计了5个知识板块:

- 一、大纲要求及考点提示;
- 二、主要概念、重要定律与公式;
- 三、考研典型题及常考题型范例精解;
- 四、学习效果测试题及答案;
- 五、课后习题全解。

编者的目的是通过以上5个层次的学习与训练,来帮助读者正确理解分析化学的基本概念,掌握解题的方法与技巧,提高综合分析问题及解决问题的能力。

全书由卢荣、高新、顾玲、张小燕编写,卢荣统稿。其中:卢荣执笔第三章和附录,高新执笔第四章和符号及缩写,顾玲执笔第五、七、八章,张小燕执笔第一、二、六章和考研训练模拟题。最后由西北大学化工学院博士生导师宋纪蓉教授审阅定稿。

本书在编写过程中,西北大学张粉艳、张杏梅、袁涛、王刚、赵景禅、杨德玉、陈开勋、樊君和陕西科技大学李仲谨、苏秀霞等许多同志给予了热心支持和具体帮助,对此,谨致谢忱。

由于水平有限,书中疏漏与不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2003年10月于西北大学

符号及缩写

1. 英 文

a	①activity	活度
	②fractiontitrated	滴定分数
a	acid	酸
A	absorbance	吸光度
A_r	relative atomic mass	相对原子质量
AR	analytical reagent	分析(纯)试剂
b	base	碱
$[B]$	equilibrium concentration of species B	形式 B 的平衡浓度
c_B	analytical concentration of substance B	物质 B 的分析浓度
CV	coefficient of variation	变异系数(相对标准偏差)
CBE	charge balance equation	电荷平衡方程
D	distribution ratio	分配比
$\bar{d}$	mean deviation	平均偏差
e	electron	电子
E	①Extraction rate	萃取率
	②Electro depotential	电极电势
$E^\ominus$	standard electro depotential	标准电极电势
$E^{\ominus'}$	conditional electro depotential	条件电位
E_a	absolute error	绝对误差
E_r	relative error	相对误差
ep	end point	终点
EBT	eriochrome black T	铬黑 T
$EDTA$	ethylenediamine tetraacetic acid	乙二胺四乙酸
f	degree of freedom	自由度
F	stoichiometric factor	化学因数(换算因数)

GR	guarantee dreagent	保证(纯)试剂
I	①Ionic strength	离子强度
	②electric current	电流
	③luminous intensity	光强度
In	indicator	指示剂
K	equilibrium constant	平衡常数
K'	conditional equilibrium constant	条件平衡常数
K°	thermodynamic constant	热力学常数
K°	concentration constant	浓度常数
K^{mix}	mixed constant	混合常数
K_t	titration constant	滴定常数
K_D	distribution coefficient	分配系数
M	molar mass	摩尔质量
m_B	mass of substance B	物质 B 的质量
MO	methyl orange	甲基橙
MR	methyl red	甲基红
MBE	material balance equation	物料平衡方程
n	①amount of substance	物质的量
	②sample capacity	样本容量
Ox	oxidation state	氧化态
P	①probability	概率
	②confidence level	置信水平
PP	phenolphthalein	酚酞
PBE	proton balance equation	质子平衡方程
R	range	极差
Red	reduced state	还原态
Redox	reduction—oxidation	氧化还原
RSD	relative standard deviation	相对标准偏差
RMD	relative mean deviation	相对平均偏差
s	①sample	试样
	②standard deviation	标准偏差
	③solubility	溶解度

sp	stoichiometric point	化学计量点
t	①time ②student distribution	时间 t 分布
T	①thermodynamic temperature ②transmittance	热力学温度 透射比
E_t	①end point error ②titration error	终点误差 滴定误差
V	volt	伏特
V	volume	体积
w	mass fraction	质量分数
XO	xylenol orange	二甲酚橙
$\bar{x}$	mean(average)	平均值
x_T	true value	真值
x_M	median	中位数

2. 希 文

α	①side reaction coefficient ②buffer capacity ③significanc elevel	副反应系数 缓冲容量 显著性水平
β	①buffer index ②cumulative stability constant	缓冲指数 累积稳定常数
γ	activity coefficient	活度系数
δ	①distribution fraction ②population mean deviation	分布分数 总体平均偏差
ϵ	molar absorption coefficient	摩尔吸收系数
λ	wavelength	波长
μ	population mean	总体平均值
ρ	mass density	质量浓度
σ	population standard deviation	总体标准偏差

目 录

第一章 定量分析化学概论	1
一、大纲要求及考点提示	1
二、主要概念、重要定理与公式	1
三、考研典型题及常考题型范例精解	5
四、学习效果测试题及答案	9
五、课后习题全解	17
第二章 酸碱平衡和酸碱滴定法	26
一、大纲要求及考点提示	26
二、主要概念、重要定理与公式	26
二、考研典型题及常考题型范例精解	29
四、学习效果测试题及答案	38
五、课后习题全解	49
第三章 络合滴定法	65
一、大纲要求及考点提示	65
二、主要概念、重要定理与公式	65
三、考研典型题及常考题型范例精解	76
四、学习效果测试题及答案	85
五、课后习题全解	96
第四章 氧化还原滴定法	110
一、大纲要求及考点提示	110
二、主要概念、重要定理与公式	110

三、考研典型题及常考题型范例精解	112
四、学习效果测试题及答案	118
五、课后习题全解	128
第五章 重量分析法和沉淀滴定法	145
一、大纲要求及考点提示	145
二、主要概念、重要定理与公式	145
三、考研典型题及常考题型范例精解	153
四、学习效果测试题及答案	170
五、课后习题全解	184
第六章 吸光光度法	203
一、大纲要求及考点提示	203
二、主要概念、重要定理与公式	203
三、考研典型题及常考题型范例精解	207
四、学习效果测试题及答案	214
五、课后习题全解	218
第七章 分析化学中的数据处理	228
一、大纲要求及考点提示	228
二、主要概念、重要定理与公式	228
三、考研典型题及常考题型范例精解	236
四、学习效果测试题及答案	243
五、课后习题全解	252
第八章 分析化学中常用的分离和富集方法	265
一、大纲要求及考点提示	265
二、主要概念、重要定理与公式	265
三、考研典型题及常考题型范例精解	269
四、学习效果测试题及答案	275
五、课后习题全解	287

模拟测试题及解答.....	293
附录.....	308
参考文献.....	332

第一章 定量分析化学概论

一、大纲要求及考点提示

大纲内容与要求：了解滴定分析方法的分类与滴定反应的条件，定量分析过程。理解分析化学中的基准物质及其必须具备的条件。掌握标准溶液的配制和标定，以及标准溶液浓度的几种常用的表示方法。滴定分析结果的计算及表示。

知识点：滴定分析概述，基准物质，标准溶液，滴定分析结果的计算。

二、主要概念、重要定理与公式

(一)概述

1. 定量分析过程

- (1)取样；
- (2)试样分解和分析试液的制备；
- (3)分离及测定；
- (4)分析结果的计算及评价。

2. 分析试样的制备及分解

(1)分析试样的采集与制备：首先根据矿石的堆放情况及颗粒的大小来选取合适的样点及采集量，将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后才能得到符合分析要求的试样。

(2)试样的分解：在试样分解过程中要防止待测组分的损失，同时还要避免引入干扰测定的杂质。常用的分解方法有溶解法和熔融法。有机试样的分解

通常采用干式灰化法和湿式消化法。

3. 定量分析结果的表示

(1) 待测组分的化学表示形式。

(2) 待测组分含量的表示方法。

1) 固体试样: 通常以质量分数表示。

2) 液体试样: 通常以物质的量浓度、质量摩尔浓度、质量分数、体积分数、摩尔分数、质量浓度来表示。

3) 气体试样: 通常以体积分数表示。

(二) 分析化学中的误差

1. 真值(x_T), 平均值($\bar{x}$), 中位数(x_M)

2. 准确度和精密度

分析结果和真实值之间的差值称为误差。误差越小, 分析结果的准确度越高。

在同一条件下平行测定的几次分析结果数值比较接近, 表示分析结果的精密度高。

3. 误差和偏差

测定结果(x) 与真值(x_T) 之间的差值称为误差(E), 即

$$E = x - x_T$$

偏差(d) 表示测定结果(x) 与平均结果($\bar{x}$) 之间的差值, 即

$$d = x - \bar{x}$$

平均偏差($\bar{d}$) 表示其精密度, 因此

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n}$$

单次测量结果的相对平均偏差为

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

4. 极差(R)

一组测量数据中, 最大值($x_{\max}$) 与最小值($x_{\min}$) 之差称为极差, 又称全距或范围误差为

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

相对误差为

$$E_r = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

5. 系统误差和随机误差

(1) 系统误差：系统误差是由某种固定的原因所造成的，具有重复性、单向性。

系统误差产生的基本原因是：

- 1) 试验人员个人的测量误差；
- 2) 测量仪器产生的误差；
- 3) 分析方法的测量误差，即方法误差。

(2) 随机误差：由一些随机的、偶然的原因造成的误差。

(三) 有效数字及其运算规则

1. 有效数字的意义

2. 数字修约规则和计算规则

规则 1 在处理分析结果或解题时，所进行的不同数值的各种数学运算保留一定位数的有效数字，只有最后一位数字是可疑的，而倒数第二位数字必须准确。

规则 2 “四舍六入五成双”的规则。

规则 3 在对几个数值进行加减运算时，应以这些数值中小数点后位数最少的那个数值的位数为准，记录并计算结果。

规则 4 在乘除运算中，所得计算结果的相对误差（不可靠性），不得小于这些数值中准确度最低的那个数值的相对误差。

规则 5 有效数字位数相同的数值，它们近似的数值积，也应包含同样多位数的有效数字。

规则 6 如把每一因子的准确数字位数增加一位，则可得到具有原先有效数字位数的两个数值的积。

规则 7 进行近似数值除法运算时，在一些情况下，商必须保留的有效数字应和被除数及除数位数相同。

规则 8 在对数的乘除运算中，对数尾数的位数和准确度最低的数值具有的有效数字的位数相同。

(四) 滴定分析法概述

1. 滴定分析法的特点

主要概念：滴定分析法、滴定剂、滴定、化学计量点、滴定终点、终点误差。

2. 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

(1) 应该具备条件：

1) 反应必须具有确定的化学反应计量关系，即反应按一定反应方程式进行。

2) 反应必须定量进行。

3) 必须具有较快的反应速度。

4) 必须有适当简便的方法确定滴定终点。

(2) 滴定方法：除直接滴定法外，还应了解返滴定法、置换滴定法、间接滴定法。

3. 基准物质和标准溶液

了解基准物质的概念及其必须符合的要求；了解标准溶液配制的直接法和间接法。

4. 滴定分析法计算

(1) 标准溶液浓度的表示方法：常用物质的量浓度表示，即

$$c_B = n_B/V$$

(2) 滴定剂与被滴物质之间的计量关系：根据滴定反应中滴定剂 T 与被滴物质 B 的化学计量数比计算或根据等物质的量规则计算。

(3) 标准溶液浓度的计算：

1) 直接配制法

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

2) 标定法

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

(4) 待测组分含量的计算：

由式

$$w_B = m_B/m_S$$

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

可求得组分含量。

三、考研典型题及常考题型范例精解

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

$$\text{解 } c_{\text{HAc}} = \frac{1.05 \times 0.996 \times 1\,000}{60.05} = 17.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

例 1-2 要求在滴定时消耗 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 25 ~ 30 mL, 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? 如果改用草酸作基准物质, 又应称取多少克? 若天平的称量误差为 $\pm 0.2 \text{ mg}$, 以上两种试剂的相对误差各为多少? 计算结果说明什么问题?

(已知 $M_{\text{r,KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.22$, $M_{\text{r,H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07$)

解 设 25 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液需 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 为 m_1 (g), 则

$$m_1 = 204 \times 0.1 \times 25 \times 10^{-3} = 0.5 \text{ g}$$

同理, 30 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液需要 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量为 $m_2 = 0.6 \text{ g}$, 应称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ $0.5 \sim 0.6 \text{ g}$ 。

天平称量相对误差约为

$$\frac{\pm 0.2}{500} \times 100\% = \pm 0.04\%$$

若改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 基本单元取 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 故

$$m_3 = \frac{126}{2} \times 0.1 \times 25 \times 10^{-3} = 0.16 \text{ g}$$

$$m_4 = 63 \times 0.1 \times 30 \times 10^{-3} = 0.19 \text{ g}$$

所以应称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.16 \sim 0.19 \text{ g}$ 。

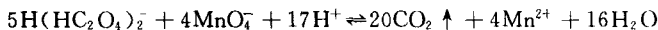
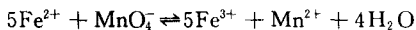
此时, 天平称量的相对误差约为

$$\frac{\pm 0.2}{160} \times 100\% = \pm 0.12\%$$

计算结果表明, 由于 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量较 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为大, 在相同情况下, 使用前者作为标定碱溶液的基准物质比使用后者所引起的相对称量误差要小。

例 1-3 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 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液滴定, 耗去 20.00 mL, 若取相同体积该溶液, 在酸性介质中用 KMnO_4 溶液滴定, 终点时消耗溶液 28.36 mL, 计算 KMnO_4 溶液的浓度。

解 反应式为



$$n_{\text{KH}(\text{HC}_2\text{O}_4)} = \frac{1}{3} n_{\text{NaOH}}$$

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

例 1-4 氯化钡中结晶水含量为 14.75%, 分析测得的量为 14.70%。计算测定的绝对误差和相对误差。

解 设理论结晶水含量为 q_1 , 测得的量为 q_2 , 绝对误差为 D_1 , 相对误差为 D_2 , 则

$$D_1 = q_2 - q_1 = 14.70\% - 14.75\% = -0.05\%$$

$$D_2 = -0.05 \times 100 / 14.75 = -0.34\%$$

例 1-5 为了验证测定钙的方法, 准确称量纯样品溶于水, 为使配制样与实际样相似, 加入一系列组分, 然后用水准确稀释至 500mL。当用验证方法分析时, 每次吸取 50.0 mL 试样溶液(其中准确含 Ca 为 400 mg), 经几次测定, 得到以下结果(单位 mg): 398, 396, 398, 392, 393, 401。对该样本进行计算:

- (1) 平均值;
- (2) 极差;
- (3) 相对于平均值的平均绝对误差与平均相对误差;
- (4) 试样 1 测量的绝对误差与相对误差;
- (5) 平均绝对误差与平均相对误差。

解 (1)

$$\bar{q} = \frac{q_1 + \bar{q}_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6}{n} = \frac{398 + 396 + 398 + 392 + 393 + 401}{6} =$$

$$396.3 \approx 396 \text{ mg}$$

$$(2) \quad R = q_6 - q_4 = 401 - 392 = 9 \text{ mg}$$

$$(3) \quad \bar{d} = \frac{\sum |q_i - \bar{q}|}{n} = \frac{2+0+2+4+3+5}{6} = 2.7 \text{ mg}$$

$$Eq_1 = \frac{\bar{d} \cdot 100}{q} = \frac{2.7 \times 100}{396} = 0.7\%$$

$$(4) \quad \bar{d}_1 = 396 - 398 = -2 \text{ mg}$$

$$E_1 = \frac{-2 \times 100}{396} = -0.5\%$$

$$(5) \quad d^* = \bar{q} - q^0 = 396 - 400 = -4 \text{ mg}$$

$$E^* = \frac{d^* \cdot 100}{q^0} = \frac{-4 \times 100}{400} = -1\%$$

例 1-6 已知海水的平均密度为 1.02 g/mL, 若其中 Mg^{2+} 的含量为 0.115%, 求每升海水中所含 Mg^{2+} 的物质的量 $n_{\text{Mg}^{2+}}$ 及其浓度 $c_{\text{Mg}^{2+}}$ 。取海水 2.50 mL, 以蒸馏水稀释至 250.0 mL, 计算该溶液中 Mg^{2+} 的质量浓度 (mg/L)。

(已知 $A_{r_{\text{Mg}}} = 24.3$)

$$\text{解} \quad n_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.115 \times 1\,000 \times 1.02}{100 \times 24.3} = 0.0483 \text{ mol}$$

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.0483}{1.0} = 0.0483 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

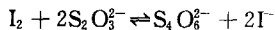
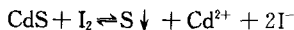
稀释后的质量浓度

$$\rho_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.115 \times 1\,000 \times 1.02 \times 2.5}{100 \times 250} \times 10^3 = 11.7 \text{ mg/L}$$

例 1-7 将 5.000 g 钢样中的 S 以 H_2S 形式分离出来并收集到 CdCl_2 的氨性溶液中, 形成的 CdS 沉淀加入 10.00 mL $0.04123 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 溶液中来氧化 CdS , 过量的 I_2 用 $0.05103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 至 10.02 mL 时到达终点, 计算钢样中硫的含量。

(已知 $A_{r_{\text{S}}} = 32.06$)

解 反应如下:



$$n_{\text{CdS}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{I}_2}$$

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{\frac{1}{2} \times (2 \times 10.00 \times 0.04123 - 10.02 \times 0.05103) \times 10^{-3} \times 32.06}{5.000} =$$