

第二章 误差和分析数据处理

1. 指出下列各种误差是系统误差还是偶然误差？如果是系统误差，请区别方法误差、仪器和试剂误差或操作误差，并给出它们的减免方法。

答：①砝码受腐蚀：

系统误差(仪器误差)；更换砝码。

②天平的两臂不等长：

系统误差(仪器误差)；调校天平两臂使等长。

③容量瓶与移液管未经校准：

系统误差(仪器误差)；校准量器。

④在重量分析中，试样的非被测组分被共沉淀：

系统误差(方法误差)；修正方法，严格沉淀条件。

⑤试剂含被测组分：

系统误差(试剂误差)；做空白实验。如果空白值大，需要提纯或更换试剂。

⑥试样在称量过程中吸潮：

系统误差(操作误差)；严格按操作规程操作。

⑦化学计量点不在指示剂的变色范围内：

系统误差(方法误差)；另选指示剂。

⑧读取滴定管读数时，最后一位数字估计不准：

偶然误差；严格按操作规程操作，增加测定次数。

⑨在分光光度法测定中，波长指示器所示波长与实际波长不符：

系统误差(仪器误差)；校准仪器。

⑩在 HPLC 测定中，待测组分峰与相邻杂质峰部分重叠

系统误差(方法误差)；改进分析方法实验条件。

2. 答：表示样本精密度的统计量偏差 d 、平均偏差 \bar{d} 、相对平均偏差 \bar{d}_r 、标准偏差 S 、相对标准偏差 RSD 。标准偏差是偏差平方值求和后计

②标准偏差能突出大偏差的影响，更好的反应数据离散程度。

③第一组数据精密度高。

7. 测定碳的相对原子质量所得数据：12.0080、12.0095、12.0099、12.0101、12.0102、12.0106、12.0111、12.0113、12.0118 及 12.0120。求算：

①平均值；②标准偏差；③平均值的标准偏差；④平均值在 99%置信水平的置信限。

解：① $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 12.0104$

② $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0012$

④ $\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.00038$

$$u = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

⑤ 置信限 $= \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$ 查表2-2, $f = 9$ 时, $t_{0.01} = 3.250$
 $= \pm 3.25 \times 0.00038 = \pm 0.0012$

8. 在用氯丁二烯氯化生产二氯丁二烯时，产品中总有少量的三氯丁二烯杂质存在。分析表明，杂质的平均含量为 1.60%。改变反应条件进行试生产，取样测定，共取 6 次，测定杂质含量分别为：1.46%、1.62%、1.37%、1.71%、1.52%及 1.40%。问改变反应条件后，产品中杂质百分含量与改变前相比，有明显差别吗？（ $\alpha = 0.05$ 时）

解： $\bar{x} = 1.51\%$ $S = 0.132\%$ $S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n} = 0.132\%/\sqrt{6} = 0.054\%$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{|1.51\% - 1.60\%|}{0.054\%} = 1.7$$

查表 2-2, $t_{5, 0.05} = 2.571$, $t_{\text{计算}} < t_{\text{临界值}}$ 。

所以，改变反应条件后，杂质含量与改变前无明显差别。

9、解：HPLC 数据：

97.2%，98.1%，99.9%，99.3%，97.2%，98.1%（6 次）

$$\bar{x} = 98.3\% , S = 1.1\%$$

化学法数据:

97.8%, 97.7%, 98.1%, 96.7%, 97.3% (5次)

$$\bar{x} = 97.6\%, S = 0.54\%$$

①用 F 检验两种方法结果的精密度是否存在显著差别

$$F = \frac{1.1\%^2}{0.54\%^2} = 4.15, \text{查表2-4, } f_1 = 5, f_2 = 4 \text{时, } F = 6.26$$

$F_{\text{计}} < F_{0.05,4,4}$ 说明两种方法的精密度没有显著性差别

用 t 检验平均值是否有显著性差别

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1)1.1\%^2 + (5 - 1)0.54\%^2}{6 + 5 - 2}} = 0.895\%$$

$$t = \frac{|98.3\% - 97.6\%|}{0.895\%} \sqrt{\frac{6 \times 5}{6 + 5}} = 1.29 < t_{0.05,9}(2.262)$$

说明两种方法的平均值没有显著差别。

②在该项分析中, HPLC 法可以代替化学法。

10、解: ①

$$\bar{x} = \frac{0.1019 + 0.1027 + 0.1021 + 0.1020 + 0.1018}{5} = 0.1021(\text{mol/L})$$

$$S = 0.000354$$

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{S} = \frac{|0.1027 - 0.1021|}{0.000354} = 1.695$$

查表2-6, $\alpha = 0.05$, 测定6次, $G_{\text{临界值}} = 1.89$

$G_{\text{计算}} < G_{\text{临界值}} \therefore 0.1027\text{mol/L}$ 这个数据应保留

$$\textcircled{2} \bar{x} = \frac{0.1019 + 0.1027 + 0.1021 + 0.1020 + 0.1018}{5} = 0.1021(\text{mol/L})$$

$$S = 0.000354$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.000354}{0.1021} \times 100\% = 0.35\%$$

11、解：

$$\textcircled{1} P = 0.95, \alpha = 0.05; f = 6 - 1 = 5; \text{查得 } t_{0.05,5} = 2.571$$

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$P = 95\%$ 时，

$$u = 2.74 \pm 2.571 \times \frac{0.56}{\sqrt{6}} = 2.74 \pm 0.59\%$$

$$\textcircled{2} P = 99\% \text{时， } t_{0.01,5} = 4.032$$

$$u = 2.74 \pm 4.032 \times \frac{0.56}{\sqrt{6}} = 2.74 \pm 0.92\%$$

第三章 滴定分析法概论

1、解：不可直接配制标准溶液的物质：

NaOH，化学性质不稳定 HCl，不是固体，无法准确称量

H₂SO₄，不是固体 KMnO₄，难制得纯度高的纯净物

Na₂S₂O₃，难制得纯净物，化学性质不稳定

2、答：草酸晶体部分风化后标定氢氧化钠溶液浓度结果偏低（称取一定质量基准物，实际物质的量超过计算值，消耗了更多的氢氧化钠，浓度标定结果偏低），用此氢氧化钠溶液测定有机酸摩尔质量时结果偏高；碳酸钠吸潮带有少量水分后标定盐酸溶液浓度结果偏高（称取一定质量基准物，实际物质的量小于计算值，消耗了更少的盐酸，浓度标定结果偏高），用此盐酸溶液测定有机碱摩尔质量时结果偏低。

注：本题的后一问即“用 NaOH(HCl)溶液测定某有机酸（有机碱）摩尔质量时，结果偏低还是偏高”，课堂讲解与参考教材都有错误，现在最后定稿的习题参考解答中予以更正，请同学们注意。

3、(1)读数偏大，结果(HCl)浓度偏低

(2)0.1248 > 0.1238，结果偏高

(3)HCl 浓度比真实浓度低，需要消耗更多的 HCl，结果偏低

(4)相同质量的碳酸氢钠比碳酸钠消耗的盐酸少，导致消耗盐酸体积

减小，盐酸浓度测定值偏高。

4、写出下列各体系的质子条件式。

解：(1) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ：

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NH}_3]$$

(2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C}_1) + \text{HCOOH}(\text{C}_2)$ ：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCOO}^-]$$

(3) $\text{NaOH}(\text{C}_1) + \text{NH}_3(\text{C}_2)$ ：

$$[\text{H}^+] + \text{C}_1 + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

(4) $\text{HAc}(\text{C}_1) + \text{NaAc}(\text{C}_2)$ ：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] - \text{C}_2$$

(5) $\text{HCN}(\text{C}_1) + \text{NaOH}(\text{C}_2)$ ：

$$[\text{H}^+] + \text{C}_2 = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-]$$

5、写出① H_3AsO_4 ② MgBr_2 水溶液的电荷平衡式。

解：① $[\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2[\text{HAsO}_4^{2-}] + 3[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{H}^+]$

② $2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-]$

6、解：

$$n = \frac{V_{\text{浓}} \rho w}{M} = c V_{\text{稀}} \quad V_{\text{浓}} = \frac{c V_{\text{稀}} M}{\rho w}$$

$$\textcircled{1} V_{\text{浓}} = \frac{2.0 \times \frac{500}{1000} \times 17.03}{0.89 \times 29\%} = 66(\text{ml})$$

$$\textcircled{2} V_{\text{浓}} = \frac{2.0 \times \frac{500}{1000} \times 60.05}{1.05 \times 1009\%} = 57(\text{ml})$$

$$\textcircled{3} V_{\text{浓}} = \frac{2.0 \times \frac{500}{1000} \times 98.08}{1.84 \times 96\%} = 55.5(\text{ml})$$

8、已知 1ml 某 HCl 标准溶液中含氯化氢 0.004374g/mL，试计算：① 该 HCl 溶液对 NaOH 的滴定度②该 HCl 溶液对 CaO 的滴定度。

解： $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HCl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{HCl}}} \times 0.004374 = 0.004799(\text{g/ml})$$

$$T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{HCl}} \times 2} \times 0.004374 = 0.003365(\text{g/ml})$$

9、解: $\text{CaCO}_3 \sim 2\text{HCl}$

$$n_{\text{碳酸钙}} = \frac{1}{2} n_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} (0.2600 \times 25 - 0.1225 \times 13.00) = 2.454(\text{mmol})$$

$$w_{\text{碳酸钙}} = \frac{M_{\text{碳酸钙}} \times n_{\text{碳酸钙}}}{m_s} \times 100\% = \frac{100.09 \times 2.454 \times 10^{-3}}{0.2500} \times 100\% = 98.2\%$$

补充: 二元弱酸 H_2A , 已知 $\text{pH}=1.92$ 时, $\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \delta_{\text{HA}^-}$; $\text{pH}=6.22$ 时, $\delta_{\text{HA}^-} = \delta_{\text{A}^{2-}}$ 。计算: ① H_2A 的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2}$ ② HA^- 溶液的 pH 。

解: ① $\text{p}K_{\text{a}1}=1.92$, $\text{p}K_{\text{a}2}=6.22$

(二元酸分布系数公式, 两个相等处, 一个极大值)

$$\text{②pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2}) = 4.07$$

第四章 酸碱滴定法

➤ 补充习题: 下列各酸, 哪些能用 NaOH 溶液直接滴定或分步滴定? 哪些不能? (题目未给出浓度的默认初始浓度为 0.1mol/L)

(1) 甲酸(HCOOH) $K_{\text{a}}=1.8 \times 10^{-4}$

答: $cK_{\text{a}} > 10^{-8}$, 可以直接滴定。可以采用酚酞指示剂

(2) 硼酸(H_3BO_3) $K_{\text{a}1}=5.4 \times 10^{-10}$

答: $cK_{\text{a}1} < 10^{-8}$, 不可以直接滴定。

(3) 琥珀酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) $K_{\text{a}1}=6.9 \times 10^{-5}$, $K_{\text{a}2}=2.5 \times 10^{-6}$

答: $cK_{\text{a}1} > 10^{-8}$, $cK_{\text{a}2} > 10^{-8}$, 但 $K_{\text{a}1}/K_{\text{a}2} < 10^4$ 。不能分步滴定, 但可以直接一次性滴定。

(4) 柠檬酸($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)

$K_{\text{a}1}=7.2 \times 10^{-4}$, $K_{\text{a}2}=1.7 \times 10^{-5}$, $K_{\text{a}3}=4.1 \times 10^{-7}$

答: $cK_{\text{a}1} > 10^{-8}$, $cK_{\text{a}2} > 10^{-8}$, $cK_{\text{a}3} \approx 10^{-8}$ 但 $K_{\text{a}1}/K_{\text{a}2} < 10^4$, $K_{\text{a}2}/K_{\text{a}3} < 10^4$ 。不能分步滴定, 但可以直接一次性滴定。

(5) 顺丁烯二酸 $K_{a1}=1.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=8.5 \times 10^{-7}$

答: $cK_{a1} > 10^{-8}$, $cK_{a2} \approx 10^{-8}$, 且 $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$ 。可以分步滴定。

(6) 邻苯二甲酸 $K_{a1}=1.3 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=3.1 \times 10^{-6}$

答: $CK_{a1} > 10^{-8}$, $CK_{a2} > 10^{-8}$, 但 $K_{a1}/K_{a2} < 10^4$ 。不能分步滴定, 但可以直接一次性滴定。

➤ 补充习题: 吸收了空气中 CO_2 的 NaOH 标准溶液, 用于测定强酸或弱酸时, 对测定结果有无影响?

解: NaOH 吸收 CO_2 , 将部分转化为 Na_2CO_3 。每 2mol NaOH 生成 $1\text{mol Na}_2\text{CO}_3$ 。

① 滴定强酸, 如果以甲基橙为指示剂, 终点产物为氯化钠, 每 2mol NaOH 消耗 1mol 盐酸, 每 $0.5\text{mol Na}_2\text{CO}_3$ 也是消耗 1mol 盐酸, 化学计量关系不变, 可以认为基本无影响 (终点时二氧化碳和碳酸的存在因使用甲基橙指示剂变色点 $\text{pH} \approx 4.0$, 所以影响很小)。若以酚酞为指示剂, 则碳酸钠与盐酸反应产物不是氯化钠而是碳酸氢钠, $0.5\text{mol Na}_2\text{CO}_3$ 只消耗 0.5mol 盐酸, 对结果有明显影响。

② 滴定弱酸时计量点为弱碱性, 终点 $\text{pH} > 7$, 只能选择酚酞类弱碱性范围变色的指示剂, Na_2CO_3 与弱酸反应只能到碳酸氢钠, 对结果有很大影响。

➤ 补充习题: 为什么用盐酸可以滴定硼砂却不能滴定醋酸钠? 为什么用氢氧化钠可以滴定醋酸而不能直接滴定硼酸?

答: 硼砂溶于水将生成极弱酸硼酸和一元弱碱硼酸根离子



硼酸不与盐酸作用, 一元弱碱根离子的 $K_b = K_w/K_{a,\text{硼酸}} = 1.8 \times 10^{-5}$, 满足直接滴定的条件, 因此可以用盐酸准确滴定。

而醋酸钠 K_b 极小 $\approx 5.7 \times 10^{-10}$, 不满足直接滴定条件, 无法准确滴定。

氢氧化钠可以测定醋酸而不能滴定硼酸同理。

➤ 补充习题: 在下列何种溶剂中, 醋酸、苯甲酸、盐酸及高氯酸的酸强度都相同?

①纯水；②浓硫酸；③液氨；④甲基异丁酮

答：液氨(碱性溶剂是酸的均化性溶剂)

➤ 补充习题：下列溶剂中何者为质子溶剂？何者为无质子溶剂？若为质子溶剂，是酸性溶剂还是碱性溶剂？若为无质子溶剂，是偶极亲质子溶剂还是惰性溶剂？

①冰醋酸；②二氧六环；③乙二胺；④甲基异丁酮；⑤苯；⑥水；⑦乙醚；⑧异丙醇；⑨丙酮；⑩丁胺

答：质子溶剂：①③⑥⑧⑩；其中，酸性溶剂：①；碱性溶剂：③⑩

无质子溶剂：②④⑤⑦⑨；其中，偶极亲质子溶剂：④⑨；惰性溶剂：②⑤⑦

➤ 补充习题：有一碱液，可能是 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 或其中两者的混合物。今用盐酸滴定，以酚酞为指示剂时消耗 HCl 的体积为 V₁，加入甲基橙，继续用盐酸滴定又消耗 HCl 的体积为 V₂。当出现下列情况时，溶液各由哪些物质组成？

①V₁>V₂>0；②V₂>V₁>0；③V₁=V₂；④V₁=0，V₂>0；⑤V₁>0，V₂=0

答：①NaOH+Na₂CO₃；②Na₂CO₃+NaHCO₃；

③Na₂CO₃；④NaHCO₃；⑤NaOH。

=====以下为书本教材课后习题解答=====

1、解：

①0.10mol/L NaH₂PO₄ 两性物质溶液，

$$K_{a1} = 6.9 \times 10^{-3}; K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$c < 20K_{a1}; cK_{a2} > 20K_w$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{cK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + c}} \\ &= \sqrt{\frac{6.9 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8} \times 0.10}{6.9 \times 10^{-3} + 0.10}} \\ &= 2.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

pH = 4.70(课本教材参考答案为4.68, 有误。)

② 0.05mol/L HAc 和 0.05mol/L NaAc 混合溶液

缓冲溶液，用缓冲溶液公式计算

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}} \\ &= 4.76 + \lg \frac{0.05}{0.05} \\ &= 4.76 \end{aligned}$$

③ 0.1mol/L NaAc 溶液 碱性溶液，按一元弱碱公式计算

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{cK_{\text{b}}} = \sqrt{c \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a,HAc}}}} \\ &= \sqrt{0.1 \times \frac{10^{-14}}{1.7 \times 10^{-5}}} \\ &= 7.67 \times 10^{-6} (\text{mol/L}) \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = 8.88$$

④ 0.10mol/L NH_4CN ，两性物质溶液，用最简公式计算

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2}) \\ &= \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a,NH}_4^+} + \text{p}K_{\text{a,HCN}}) \\ &= \frac{1}{2} (9.25 + 9.21) \\ &= 9.23 \end{aligned}$$

⑤ 0.10mol/L H_3BO_3 ，一元弱酸溶液，用最简公式计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_{\text{a}}} = \sqrt{0.10 \times 5.4 \times 10^{-10}} = 7.35 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = 5.13$$

⑥ 0.05mol/L NH_4NO_3 ，一元弱酸溶液，用最简公式计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_{\text{a,NH}_4^+}} = \sqrt{0.05 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 5.29 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = 5.28$$

2、已知水的离子积常数 $K_s=10^{-14}$ ，乙醇的离子积常数 $K_s=10^{-19.1}$ ，求：

(1)纯水的 pH 和乙醇的 $pC_2H_5OH_2$ 。

(2)0.0100mol/LHClO₄ 的水溶液和乙醇溶液的 pH、 $pC_2H_5OH_2$ 及 pOH、 pC_2H_5O 。(设 HClO₄全部离解)

$$\text{解：(1) } pH = \frac{1}{2}pK_s = 7.00 \quad pC_2H_5OH_2 = \frac{1}{2}pK_s = 9.55$$

(2)因 HClO₄全部离解，故水溶液中：

$$pH = -\lg 0.0100 = 2.00, \quad pOH = 14.00 - 2.00 = 12.00$$

乙醇溶液中：

$$pC_2H_5OH_2 = -\lg 0.0100 = 2.00, \quad pC_2H_5O = 19.10 - 2.00 = 17.10$$

3、解：①HA 的摩尔质量

滴定至计定至计量点时弱酸HA与NaOH的量相等：

$$n_{HA} = \frac{m_{HA}}{M_{HA}} = (cV)_{NaOH}$$

$$M_{HA} = \frac{m_{HA}}{(cV)_{NaOH}} = \frac{1.250}{0.0900 \times 41.20 / 1000} = 337.1(\text{g/mol})$$

②HA的 K_a 值

滴定剂加到8.24mL时，溶液 pH = 4.30。

$$\text{此时，} n_{HA} \text{ 剩余量} = 3.708 \times 10^{-3} - \frac{0.0900 \times 8.24}{1000} = 0.0029664 (\text{mol})$$

$$\text{生成NaA的物质的量} = \frac{0.0900 \times 8.24}{1000} = 7.416 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{n_{NaA}}{n_{HA}} = pK_a + \lg \frac{7.416 \times 10^{-4}}{0.0029664} = 4.30$$

$$pK_a = 4.902 \quad K_a = 10^{-4.902} = 1.26 \times 10^{-5}$$

③化学计量点pH的计算

化学计量点完全生成NaA，溶液呈弱碱性，为一元弱碱溶液：

$$[OH^-] = \sqrt{c_{sp} K_b} = \sqrt{\frac{0.0900 \times 41.20}{41.20 + 50} \times \frac{10^{-14}}{1.26 \times 10^{-5}}}$$

$$= 5.68 \times 10^{-6}$$

$$pOH = 5.24 \quad pH = 14.00 - 5.24 = 8.76$$

4、解：化学计量点时，完全生成 NaAc 0.0500mol/L

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}} = \sqrt{\frac{0.0500 \times 1.0 \times 10^{-14}}{1.7 \times 10^{-5}}} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH}=5.27; \text{pH}=8.73。$$

终点误差计算略，计算结果相等均为 0.03%。

5、解：甲基橙指示剂变色范围为 pH=3.2~4.4，与 NaH₂PO₄ 溶液 pH 值接近（4.68），因此滴定至甲基橙终点，滴定产物为 NaH₂PO₄。酚酞指示剂变色范围为 pH=8.0~9.6，与 Na₂HPO₄ 溶液 pH 值接近（9.76），因此滴定至酚酞终点，滴定产物为 Na₂HPO₄。

酚酞做指示剂，消耗盐酸 12.00mL，说明试样中有 Na₃PO₄。



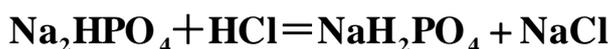
$$n_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = n_{\text{HCl}} = 0.5000 \times \frac{12.00}{1000} = 0.0060(\text{mol})$$

$$m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.0060 \times 163.94 = 0.98364(\text{g})$$

试样中 Na₃PO₄ 的含量为：

$$0.98364 / 2.00 = 49.18\%$$

滴定至甲基橙终点时，



与 Na₂HPO₄ 反应消耗的 HCl 为：

$$32.00 - 2 \times 12.00 = 8.00(\text{mL})$$

试样中 Na₂HPO₄ 的质量为：

$$\frac{8.00}{1000} \times 0.5000 \times 142.14 = 0.568(\text{g})$$

试样中 Na₂HPO₄ 的含量为：

$$0.568 / 2.00 = 28.4\%$$

无法确定试样中是否有 NaH₂PO₄。

6、解：

α -萘酸为一元酸,1-羟基- α -萘酸为二元酸。

第一计一计量点羧基被中和；消耗标准液3.58ml；

第二计量点时,酚羟基被中和消耗标准液(5.19 - 3.58) = 1.61ml。

∴有：

$$n_{\alpha\text{-萘酸}} + n_{1\text{-羟基-}\alpha\text{-萘酸}} = 0.1790 \times 3.58$$

$$n_{1\text{-羟基-}\alpha\text{-萘酸}} = 1.61 \times 0.1790 = 0.288(\text{mmol})$$

$$n_{\alpha\text{-萘酸}} = 0.353(\text{mmol})$$

$$w_{\alpha\text{-萘酸}} = \frac{0.353 \times 172.0}{1000 \times 0.1402} \times 100\% = 43.3\%$$

$$w_{1\text{-羟基-}\alpha\text{-萘酸}} = \frac{0.288 \times 188.0}{1000 \times 0.1402} \times 100\% = 38.6\%$$

7、解：尿素分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ；每分子尿素能产生 2 分子能被吸收滴定的 NH_3 。因此滴定剂 HCl 物质的量为尿素物质的量 2 倍。

$$m_{\text{尿素}} = 1/2(M \times (cV)_{\text{HCl}}) = 0.5 \times 60.05 \times 0.2000 \times 37.50/1000 = 0.2252(\text{g})$$

$$w = 0.2252/0.3000 \times 100\% = 75.06\%$$

第五章 配位滴定法

1、答：滴定单一离子时，根据配离子稳定常数确定滴定的 pH 下限（最高允许酸度）；根据金属离子氢氧化物溶度积确定滴定的 pH 上限（最低酸度）。混合离子测定时，需要控制酸度使被测金属离子满足被准确滴定条件的同时其他金属离子不会干扰测定（条件稳定常数与计量点浓度之积 $c_N K_{NY}'$ 小或等于 10）。若被测金属离子与干扰离子的稳定常数与浓度之积 $(c_M K_{MY}') / (c_N K_{NY}')$ 满足选择性滴定条件（商大或等于 10^5 ），可以通过控制酸度的方法来实现选择性滴定；否则，需要先掩蔽干扰离子。

2、答：直接滴定，应用于满足直接滴定条件的反应。返滴定，适用于被测离子能与 EDTA 定量反应但反应缓慢或无合适指示剂。置换滴定，适用于被测离子与 EDTA 反应不完全或配合物不稳定。间接滴定，适用于测定不能与 EDTA 发生配位反应的某些离子。

3、解：此题题意为 Al^{3+} 总浓度为 0.10mol/L 。

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Al(F)}} &= 1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \dots + \beta_6[\text{F}^-]^6 \\ &= 1 + 1.4 \times 10^4 + 1.4 \times 10^7 + \underline{1.0 \times 10^9} + \underline{5.6 \times 10^9} + \underline{2.3 \times 10^9} + 6.9 \times 10^7 \\ &= 8.9 \times 10^9\end{aligned}$$

比较式中各项数值相对大小，可见主要存在形式为 AlF_3 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-}
 $[\text{Al}^{3+}] = c_{\text{Al}} / \alpha_{\text{Al(F)}} = 0.10 / (8.9 \times 10^9) = 1.1 \times 10^{-11} (\text{mol/L})$

4、解：Mg-EDTA 稳定常数 $\lg K = 8.69$ ， $\text{pH} = 10.00$ 时，EDTA 酸效应系数 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$ 。 $\lg K' = 8.69 - 0.45 = 8.24$ 。用 0.01mol/L EDTA 滴定同浓度 Mg^{2+} ， $c_{\text{sp}} \times K' = 0.01/2 \times 10^{8.24} = 8.7 \times 10^5$ ， $\approx 10^6$ ，勉强可以准确滴定。

5、待测溶液含 $2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的 Zn^{2+} 和 $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Ca^{2+} ，

(1) 能否用控制酸度的方法选择滴定 Zn^{2+} ？

(2) 若能，控制酸度范围是多少？

解：

$\Delta \lg (cK) = 6.81 > 5$ ，可用控制酸度的方法选择滴定 Zn^{2+} 。

首先计算控制酸度的限，

根据 $\lg(c_{\text{Zn, sp}} K'_{\text{ZnY}}) \geq 6$

$$c_{\text{Ca, sp}} = (2.0 \times 10^{-2}) / 2 = 1.0 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

要求： $\lg K'_{\text{ZnY}} \geq 8$

$$\lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \geq 8$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} \leq \lg K_{\text{ZnY}} - 8 = 8.50$$

查表6-2得， $\text{pH} = 4.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.44$

\therefore 准确测定Zn的pH下限是4.0

为防止 Ca^{2+} 不干扰 Zn^{2+} 测定：

要求 $\lg(cK'_{\text{CaY}}) \leq 1.0$

$$\lg c + \lg K'_{\text{CaY}} \leq 1.0$$

$$\lg c + \lg K_{\text{CaY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \leq 1.0$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} \geq \lg c + \lg K_{\text{CaY}} - 1.0$$

$$= \lg(2.0 \times 10^{-3}) + 10.69 - 1.0$$

$$= 6.99$$

查表可知此时对应 $\text{pH} \approx 4.72$ ，因此，可以在 $\text{pH} 4.0 \sim 4.72$ 选择滴定锌离子。

6. 解: (1) 能否选择性滴定的思路 分别计算 K'_{ZnY} 和 K'_{CdY} , 看能够满足选择性滴定的条件 $\Delta \lg(cK') \geq 5$ 。

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_Y = 16.50 - 4.65 = 11.85$$

$$\lg K'_{CdY} = \lg K_{CdY} - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{Cd} = 16.46 - 4.64 - 7.379 = 4.441$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Cd} &= \alpha_{Cd(I)} = 1 + \beta_1[I^-] + \beta_2[I^-]^2 + \beta_3[I^-]^3 + \beta_4[I^-]^4 \\ &= 1 + 10^{2.4} \times 2.0 + 10^{3.4} \times 2.0^2 + 10^{5.0} \times 2.0^3 + 10^{6.15} \times 2.0^4 = 10^{7.379} \end{aligned}$$

$11.85 - 4.441 > 5$ 满足选择性滴定的条件 可以选择性滴定 Zn^{2+}

$$(2) TE = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{c_{M,sp} K'_{MY}}} \times 100\%$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_Y = 16.50 - 7.08 = 9.42$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Cd)} - 1 = 10^{4.65} + 10^{-9.379} 10^{16.46} = 10^{7.08}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{c_{Cd}}{\alpha_{Cd(I)}} = \frac{0.020/2}{10^{7.379}} = 10^{-9.38}$$

$$pM_{sp} = 1/2(pc_{M(sp)} + \lg K'_{MY}) = \frac{1}{2}(2 + 9.42) = 5.71$$

$$\Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp} = 6.5 - 5.71 = 0.79$$

$$TE = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{c_{M,sp} K'_{MY}}} = \frac{10^{0.79} - 10^{-0.79}}{\sqrt{10^{-2} \times 10^{9.42}}} \times 100\% = 0.12\%$$

7. 取 100mL 水样, 用氨性缓冲溶液调节至 pH=10, 以 EBT 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液(0.008826 mol/L)滴定至终点, 共消耗 12.58mL, 计算水的总硬度。如果将上述水样再取 100mL, 用 NaOH 调节 pH=12.5, 加入钙指示剂, 用上述 EDTA 标准溶液滴定至终点, 消耗 10.11mL, 试分别求出水样中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的量。

$$\text{解: } \rho_{\text{总硬度}} = \frac{0.008826 \times 12.58 \times 100.1}{100/1000} = 111.0 \text{ mg/L (CaCO}_3\text{)}$$

$$\rho_{Ca} = \frac{0.008826 \times 10.11 \times 40.078}{100/1000} = 35.76 \text{ (mg/L)}$$

$$\rho_{Mg} = \frac{0.008826(12.58 - 10.11) \times 24.305}{100/1000} = 5.297 \text{ (mg/L)}$$

8、称取葡萄糖酸钙试样 0.5500g，溶解后，在 pH=10 的氨性缓冲溶液中用 EDTA 滴定(EBT 为指示剂)，滴定消耗浓度为 0.04985mol/L 的 EDTA 标准溶液 24.50ml，试计算葡萄糖酸钙的含量。（分子式 $C_{12}H_{22}O_{14}Ca \cdot H_2O$ ）

解：

$$n_{\text{葡萄糖酸钙}} = n_{\text{Ca}} = n_{\text{EDTA}}$$

$$\frac{m_{\text{葡萄糖酸钙}}}{M_{\text{葡萄糖酸钙}}} = cV_{\text{EDTA}}$$

$$\frac{m_{\text{葡萄糖酸钙}}}{448.4} = 0.04985 \times \frac{24.50}{1000}$$

$$m_{\text{葡萄糖酸钙}} = 0.5476(\text{g})$$

$$w_{\text{葡萄糖酸钙}} = \frac{0.5476}{0.5500} \times 100\% = 99.6\%$$

第 6 章 氧化还原滴定法

1、解：参考教材 P88 例 6-1。虽然 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对标准电极电势(0.0159V) 小于碘电对的标准电极电势(0.534V)，但因为过量 I⁻ 存在的条件下， $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对的还原态 Cu^{+} 在溶液中的平衡浓度因为 CuI 沉淀的生成而急剧下降至极微量，从而提高了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对的电极电势（变为 +0.87V 超过了碘电对）。根据电对电极电势影响因素之数学表达式的能斯特方程式，电对还原态平衡浓度下降将导致电对电极电势升高。所以，当沉淀生成，电对的氧化态或还原态平衡浓度降低非常显著时，将很大程度上影响电对的电极电势，从而使得在标准态下无法自发进行的氧化还原反应可能自发。*注：可以用自发过程的热力学判据，化

学反应的吉布斯自由能变 $\Delta_r G$ 与电池电动势的关系理解氧化还原反应自发方向逆转的问题。

2.解： 根据题意，有 $[Y'] = 0.10 \text{ mol/L}$

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.10}{10^{13.51}} = 10^{-14.51}$$

对于 Fe^{3+} ，有 $c_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-] = 1.00 \text{ mol/L}$

$$\frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][Y^{4-}]} = K_{\text{FeY}^-} \frac{1.00 - [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]10^{-14.51}} = 10^{25.1}$$

解得 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-10.59} (\text{mol/L})$

对于 Fe^{2+} ，有 $c_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeY}^{2-}] = 1.00 \text{ mol/L}$

$$\frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][Y^{4-}]} = K_{\text{FeY}^{2-}} \frac{1.00 - [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]10^{-14.51}} = 10^{14.32}$$

解得 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.61 \text{ mol/L}$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.771 + 0.059 \lg \frac{10^{-10.59}}{0.61} = 0.159 (\text{V})$$

$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} < \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} (0.534 \text{V})$ 反应从右向左进行

$$\begin{aligned} 3.解: \lg K^0 &= \frac{n(\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)}{0.059} \\ &= \frac{5(1.51 - 0.771)}{0.059} = 62.63 \quad K^0 = 10^{62.63} \end{aligned}$$

反应定量进行的下限是 $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} [\text{Fe}^{3+}]$ ，此时 $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-3} [\text{Mn}^{2+}]$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.771 + 0.059 \lg 10^3 = 0.948 (\text{V})$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg ([\text{H}^+]^8 \times 10^{-3}) = 0.948 \end{aligned}$$

可以解得： $[\text{H}^+] = 2.6 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$

4、解：① $\lg K' = \frac{n(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_1^{\theta})}{0.059} = \frac{2(0.70 - 0.14)}{0.059} = 18.98$ 反应完全

② 计量点电位

$$E_{sp} = \frac{n_1 \varphi_1^{\theta} + n_2 \varphi_2^{\theta}}{n_1 + n_2} = \frac{0.70 + 2 \times 0.14}{3} = 0.33V$$

③ 电位突跃范围 $\varphi_2^{\theta} + \frac{0.059}{n_2} \times 3 \sim \varphi_1^{\theta} - \frac{0.059}{n_1} \times 3$ 即：

$$0.14 + \frac{0.059}{2} \times 3 = 0.23V \sim 0.70 - \frac{0.059}{1} \times 3 = 0.52V$$

应选亚甲蓝指示剂(理论变色点 0.36V)。

5、解：根据化学计量关系，硫代硫酸钠的物质的量为重铬酸钾物质的量 6.

$$(cV)_{Na_2S_2O_3} = 6n_{K_2Cr_2O_7}$$

$$\begin{aligned} c_{Na_2S_2O_3} &= \frac{6n_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}} \times \frac{20.00}{100.0} = \frac{6m_{K_2Cr_2O_7} / M_{K_2Cr_2O_7}}{5V_{Na_2S_2O_3}} \\ &= \frac{6 \times 0.5012 / 294.2}{5 \times 20.05 / 1000} \\ &= 0.1020(\text{mol/L}) \end{aligned}$$

6、解：先确定有关化学计量关系 $2Cu^{2+} \sim I_2 \sim 2Na_2S_2O_3$
计算胆矾试样含量

$$n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} &= (cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \\ &= 0.1020 \times 20.58 / 1000 \times 249.69 \\ &= 0.5241(\text{g}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} &= \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{0.5241}{0.5580} \times 100\% \\ &= 93.9\% \end{aligned}$$

7、解： 本题是返滴定法测定盐酸小檗碱的含量

10%左右，是以盐酸盐的状态存在于黄连中。市售的黄连素片（糖衣片、胶囊）的主要成分为盐酸小檗碱（ $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClNO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； $M_r=407.85$ ），它具有还原性，能和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 定量反应，反应的计量关系为 $n_{\text{重铬酸钾}}/n_{\text{盐酸小檗碱}}=1/2$ 。

重铬酸钾与盐酸小檗碱反应化学计量关系为 1:2。

滴定度 $T=2c_{\text{重铬酸钾}} M_{\text{盐酸小檗碱}}=13.05(\text{mg/ml})$

与盐酸小檗碱反应的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量为总量减去剩余量
 剩余 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的一部分（250ml 中取 100ml）用置换碘量法与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作用。

求算 50.00ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 过量的量：

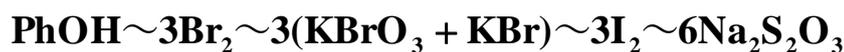
$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{过量}} = (cV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{过量}} = \frac{250}{100} \times \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{6}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{过量}} &= \frac{250 \times (cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{100 \times 6 \times c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \\ &= \frac{250 \times 0.1002 \times 11.26}{100 \times 6 \times 0.01600} \\ &= 29.38(\text{ml}) \end{aligned}$$

与盐酸小檗碱作用的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为 $(50 - 29.38) = 20.62\text{ml}$

$$w_{\text{盐酸小檗碱}} = \frac{m_{\text{盐酸小檗碱}}}{m_s} \times 100\% = \frac{20.62 \times \frac{13.05}{1000}}{0.2740} \times 100\% = 98.2\%$$

8、解：本题化学过程较复杂，简单讲解如下：苯酚会和溴液（实质就是单质溴 Br_2 ，因实际应用时单质溴化学性质活泼不稳定而一般无法直接购买试剂使用，需要使用溴酸钾+溴化钾酸化作用后生成单质溴的方式来制备和使用。）反应生成 1,3,5-三溴苯酚，化学计量比为苯酚：单质溴=1:3。溴液过量，剩余的溴液置换为单质碘后用硫代硫酸钠滴定。总溴液量由空白实验滴定消耗的硫代硫酸钠确定。苯酚量为（总溴量-样品测定中剩余溴液量=与苯酚反应的溴液量。）最终的化学计量比如下所示。



设原试样中含苯酚为 x 克，有：

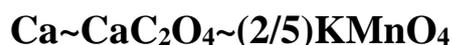
$$\frac{x}{94.11} \times \frac{20.00}{100.0} = \frac{1}{6} \times 0.1023 \times \frac{(37.80 - 20.02)}{1000}$$

解得： $x = 0.14265(\text{g})$

试样中苯酚的质量分数：

$$w_{\text{苯酚}} = \frac{0.14265}{0.1528} \times 100\% = 93.4\%$$

9、解： $1\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim (2/5)\text{KMnO}_4$



设 5.00ml 血液中钙的物质的量为 n mol, 有:

$$\left(n \times \frac{10.00}{25.00}\right) = \frac{5}{2} \times 0.001700 \times \frac{1.20}{1000}$$

$$\text{解得: } n = 0.001275(\text{mmol})$$

100ml 血样中,

$$m_{\text{Ca}} = \frac{100}{5.00} \times n \times M_{\text{Ca}} = 20 \times 0.001275 \text{mmol} \times 40.08 \text{g/mol} = 10.22 \text{mg}$$

10、解：本题较复杂，只说下简单思路

草酸溶液一部分与二氧化铅作用将其还原，化学计量关系为 1:1；

沉淀

剩余草酸用高锰酸钾滴定，化学计量关系为 5:2；

沉淀溶解后消耗高锰酸钾量为全部铅离子的量。

详细具体参考解答见配套参考教材 P88 例 6-13。（化学过程简单，但步骤多而繁琐，体现分析化学计算的知识综合应用，难度较大。）

第 7 章 沉淀滴定法

1、说明以下测定中，分析结果偏高、偏低还是没影响？为什么？

(1) 在 pH4 或 pH11 时，以铬酸钾指示剂法测定 Cl^- 。

(2) 采用铁铵矾指示剂法测定 Cl^- 或 Br^- ，未加硝基苯。

(3) 吸附指示剂法测定 Cl^- ，选曙红为指示剂。

(4) 用铬酸钾指示剂法测定 NaCl 、 Na_2SO_4 混合液中的 NaCl 。

答：(1) 偏高。指示剂变色延迟或 Ag^+ 水解。

(2) 偏低。沉淀转化，消耗过多 SCN^- 。

(3) 偏低。指示剂吸附太强，终点提前。

(4) 偏高，硫酸银难溶，消耗更多 Ag^+ 标准溶液。

2、答：铁铵矾指示剂法测 Cl^- ，只能采用返滴定法，先加入过量准确量硝酸银标准溶液反应生成氯化银，再用硫氰化铵标准溶液滴定剩余银离子。由于硫氰酸银比氯化银更难溶，为防止氯化银沉淀转化带来误差，必须采取一定的措施如过滤或加硝基苯保护沉淀后再滴定，因此铁铵矾法返滴定测氯离子误差较大。而碘化银和溴化银溶度积较硫氰酸银小，返滴定时不会发生沉淀转化，结果较准确。

3、仅含有纯的 NaBr ($M=102.9$) 和 NaI ($M=149.9$) 的混合物 0.2500g ，用 0.1000mol/L 的 AgNO_3 滴定，消耗 22.01mL 可使沉淀完全。求试样中 NaBr 和 NaI 各自的百分质量分数。

解：设试样中 NaBr 的质量分数为 x ，则：

$$\frac{0.2500x}{102.9} + \frac{0.2500(1-x)}{150.0} = 0.1000 \times 22.01 \times 10^{-3}$$

$$x=69.96\%$$

试样中 NaI 的百分质量分数 30.04%

4、解：根据题意，和沉淀滴定反应的有关化学计量关系，可以得到两个关系式：

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{0.1173}{58.49} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot \frac{30.00}{1000} - c_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \frac{3.20}{1000}$$

$$c_{\text{AgNO}_3} \cdot \frac{20.00}{1000} = c_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \frac{21.00}{1000}$$

可以解得： $c_{\text{AgNO}_3} = 0.07441(\text{mol/L})$

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0.07087(\text{mol/L})$$

5、解： LiCl 消耗等量的 AgNO_3 ； BaBr_2 消耗 2 倍量的 AgNO_3 。消耗 AgNO_3 的总量等于全部硝酸银的量减去返滴定消耗的 NH_4SCN 的量。

$$n_{\text{LiCl}} + 2n_{\text{BaBr}_2} = n_{\text{AgNO}_3(\text{消耗})} = c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3(\text{总})} - c_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

$$n_{\text{LiCl}} + 2n_{\text{BaBr}_2} = 0.2017 \times \frac{45.15}{1000} - 0.1000 \times \frac{25.00}{1000} \quad (1)$$

$$n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}} + n_{\text{BaBr}_2} M_{\text{BaBr}_2} = m_s$$

$$\text{即: } 42.39n_{\text{LiCl}} + 297n_{\text{BaBr}_2} = 0.7000 \quad (2)$$

联立上述方程(1)和(2)可以解得: $n_{\text{BaBr}_2} = 1.979(\text{mmol})$

$$w_{\text{BaBr}_2} \% = \frac{m_{\text{BaBr}_2}}{m_s} \times 100\% = \frac{1.979 \times 10^{-3} \times 297}{0.7000} = 83.94\%$$

6、解题思路： 分别用返滴定化学计量关系可以计算无机氯和有机氯的含量。

2.00ml试液中，转化氯乙醇后所测氯为总氯；不转化氯乙醇所测氯为无机氯

$$\begin{aligned} n_{\text{总氯}} &= c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \\ &= 0.1038 \times 30.05 - 0.1055 \times 9.30 \\ &= 2.13804(\text{mmol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{无机氯}} &= c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \\ &= 0.1038 \times 30.00 - 0.1055 \times 19.20 \\ &= 1.0884(\text{mmol}) \end{aligned}$$

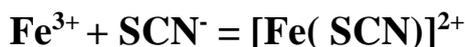
$$n_{\text{有机氯}} = n_{\text{总氯}} - n_{\text{无机氯}} = 1.04964(\text{mmol})$$

$$w_{\text{总氯}} \% = \frac{m_{\text{Cl}^-, \text{总}}}{m_s} \times 100\% = \frac{2.13804 \times 35.45 \times 10^{-3}}{2.00 \times 1.033} = 3.67\%$$

$$w_{\text{有机氯}} \% = \frac{m_{\text{氯乙醇}}}{m_s} \times 100\% = \frac{1.04964 \times 80.51 \times 10^{-3}}{2.00 \times 1.033} = 4.09\%$$

$$w_{\text{无机氯}} \% = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_s} \times 100\% = \frac{1.08844 \times 35.45 \times 10^{-3}}{2.00 \times 1.033} = 1.87\%$$

7、解： 终点显色反应为 Fe^{3+} 与 SCN^- 配位平衡反应：



该显色反应平衡常数 $K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 200$ 。 将 $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] =$

$6.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 和 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{mol/L}$ 代入计算可得: $[\text{SCN}^-] = 2.0 \times$

10^{-6}mol/L 。

沉淀转化反应为： $\text{AgCl} + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$

该转化反应平衡常数 $K = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{K_{\text{sp,AgCl}}}{K_{\text{sp,AgSCN}}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.1 \times 10^{-12}} = 163.64$

将 $[\text{SCN}^-] = 2.0 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ 代入得： $[\text{Cl}^-]_{\text{ep}} = 3.27 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。该游离 $[\text{Cl}^-]$ 即为沉淀转化反应产生，其物质的量与沉淀转化而多消耗的KSCN标准液的量相等。即：

$n(\text{KSCN, 转化}) = [\text{Cl}^-]_{\text{ep}} \cdot V_{\text{终点溶液}} = 3.27 \times 10^{-4} \times 70 = 0.0229(\text{mmol})$

由于沉淀转化而多消耗的KSCN标准液体积

$V_{\text{KSCN, 转化}} = n(\text{KSCN, 转化}) \div c_{\text{KSCN}} = 0.0229 \div 0.1000 = 0.229(\text{ml})$

第8章 重量分析法

1、答：沉淀重量分析法对沉淀反应环节要考虑的因素即对沉淀形式的要求。①沉淀的溶解度要小。沉淀溶解损失量应不超过分析天平称量误差范围（ $< \pm 0.2\text{mg}$ ），所以沉淀反应必须定量完全的进行。②沉淀必须纯净。③沉淀应易于过滤和洗涤，尽量获得粗大的晶型沉淀或致密的无定型沉淀。④沉淀形式易于转化为具有固定组成的称量形式。

沉淀重量法对沉淀的要求与沉淀滴定法对反应的要求的异同点：

①都要求沉淀的溶解度小。②都要求沉淀反应要有明确的计量关系，必须定量完全的进行。③沉淀滴定法要求有适当的方法指示化学计量点，而沉淀重量法不需要。④沉淀滴定法要求沉淀吸附现象不影响终点的确定；沉淀重量法要求吸附现象不影响沉淀的纯度。

2、解：

$$(1) F = \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \times 26.98}{101.96} = 0.5292$$

$$(2) F = \frac{M[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{2M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{392.1}{2 \times 233.39} = 0.8400$$

$$(3) F = \frac{2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \times 100\% = \frac{2 \times 231.54}{3 \times 159.69} = 0.5292$$

(4) 被测组分为 SO_3 时:

被测组分为 S 时:

$$F = \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{80.064}{233.39} = 0.3430$$

$$F = \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{32.065}{233.39} = 0.1374$$

$$(5) F = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{PbCrO}_4}} = \frac{152.0}{2 \times 323.18} = 0.4703$$

(6) 被测组分为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 时:

$$F = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}} = \frac{310}{2 \times 1873.49} = 0.08273$$

被测组分为 P_2O_5 时:

$$F = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}} = \frac{141.94}{2 \times 1873.49} = 0.03788$$

*注: 本题的称量形式化学式复杂, 一般习惯称磷钼酸铵。其晶体(带结晶水)为有光泽黄色单斜晶系柱状结晶。从不同方法制得的磷钼酸铵所含结晶水的数目和组成不同, 颜色也有所不同。磷钼酸铵水中溶解度较小, 并易被还原为蓝色的磷钼蓝(可用于分光光度法比色测定分析钢铁、土壤、化肥、农作物等中的磷含量的一种复杂蓝色化合物。钼蓝是钼以混合价态所形成的一系列氧化物和氢氧化物混合型化合物之总称。因呈深蓝色, 故名。钼的平均化合价在 5~6 之间。)

磷钼酸铵可由钼酸铵与含硝酸的磷酸溶液加热反应而得。能溶于碱、氨、磷酸。溶于乙酸、过氧化氢、联苯胺, 变为蓝色。在硫酸真空保干器中失去结晶水, 得到无色的无水磷钼酸铵晶体。

磷钼酸铵的用途: 主要用于在分析化学中检测磷酸盐。

本题被测组分在实际工作中也经常可能就是磷元素, 若为磷元素则换算因素计算得约 0.01653。

3、解：

$$(cV)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \left(\frac{m}{M}\right)_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.3675}{0.5 \times 244.24} = 3.0 \times 10^{-3} (\text{L}) = 3.0 (\text{mL})$$

按照沉淀剂过量50%，需用硫酸 $3.0 \times 150\% = 4.5 (\text{mL})$

若按照沉淀剂过量100%，需硫酸6.0ml。

所需硫酸理论用量应在5 ~ 6.0ml较合适。

4、解：

$$F = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{141.95}{222.25} = 0.6387$$

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{F \times m_{\text{称量形式}}}{m_s} = \frac{0.6387 \times 0.2836}{1.0239} = 17.69\%$$

5、解：

$$(1) \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+] + K_{a2}}{K_{a2}} = \frac{0.1 + 0.01}{0.01} = 11$$

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}'} = \sqrt{K_{\text{sp}} \alpha} = \sqrt{11 \times 1.6 \times 10^{-8}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

*注：本题课本教材答案有误，配套辅导教材上有过程，是因为所引用的硫酸的 $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$ 与课本教材上的 1.0×10^{-2} 不符导致。现根据课本教材题目中和附录中给出的常数予以更正，请同学们注意。

(2) 解答过程在下页

$$s = [\text{SO}_4^{2-}] = c_{\text{Ba}^{2+}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaY}]$$

由于 Ba^{2+} 与EDTA配合反应的常数很大,且EDTA浓度大,

$$\therefore [\text{BaY}] \approx s \quad [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} \quad [\text{Ba}^{2+}] = K_{\text{sp}} / s$$

$$c_{\text{Y}} = [\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}] + \dots + [\text{H}_6\text{Y}] + [\text{BaY}]$$

$$\approx [\text{Y}] \cdot \alpha_{\text{Y(H)}} + s = 0.020 \text{ mol/L} \quad (1)$$

$$K_{\text{BaY}} = \frac{[\text{BaY}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}]} \approx \frac{s}{[\text{Y}]K_{\text{sp}}/s} \Rightarrow [\text{Y}] = \frac{s^2}{K_{\text{BaY}}K_{\text{sp}}} \quad (2)$$

将(2)代入(1)得一元二次方程:

$$s^2 \alpha_{\text{Y(H)}} + K_{\text{BaY}}K_{\text{sp}}s - 0.02K_{\text{BaY}}K_{\text{sp}} = 0$$

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{-0.45} \quad K_{\text{BaY}} = 10^{7.86} \quad K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$\text{代入解方程得:} \quad s = 6.24 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

6、解: ①

$$w_{\text{小檗碱}} = \frac{F \times m_{\text{称量形式}}}{m_s} = \frac{0.6587 \times 0.2768}{0.2058} = 88.59\%$$

$$\textcircled{2} w_{\text{干品中小檗碱}} = \frac{w_{\text{小檗碱}}}{100\% - \text{干燥失重百分数}} = \frac{88.59}{100\% - 9.20\%} = 97.57\%$$

7、参考解答:

解题思路: 用换算因素计算比较简单。

$$w(\%) = \frac{m_{\text{称}} \times F}{m_s} \times 100\% = \frac{0.0129 \times \frac{323}{2 \times 143}}{1.03} \times 100\% = 1.41\%$$

===== 《分析化学(第8版)》课后习题参考解答(化学分析部分)至此结束 =====
