

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$4. \text{解: } \textcircled{1} \lg K' = \frac{n(\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_1^{\ominus})}{0.059} = \frac{2(0.70 - 0.14)}{0.059} = 18.98 \quad \text{反应完全}$$

② 计量点电位

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

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

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

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。

$$(cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} &= \frac{6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \times \frac{20.00}{100.0} = \frac{6m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{5V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \\ &= \frac{6 \times 0.5012 / 294.2}{5 \times 20.05 / 1000} \\ &= 0.1020(\text{mol/L}) \end{aligned}$$

6、解：先确定有关化学计量关系 $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

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（ $C_{20}H_{18}ClNO_4 \cdot 2H_2O$ ； $M_r=407.85$ ），它具有还原性，能和 $K_2Cr_2O_7$ 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 $K_2Cr_2O_7$ 的量为总量减去剩余量
 剩余 $K_2Cr_2O_7$ 的一部分（250ml 中取 100ml）用置换碘量法与 $Na_2S_2O_3$ 作用。

求算 50.00ml $K_2Cr_2O_7$ 过量的量：

$$n_{K_2Cr_2O_7, \text{过量}} = (cV)_{K_2Cr_2O_7, \text{过量}} = \frac{250}{100} \times \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{6}$$

$$V_{K_2Cr_2O_7, \text{过量}} = \frac{250 \times (cV)_{Na_2S_2O_3}}{100 \times 6 \times c_{K_2Cr_2O_7}}$$

$$= \frac{250 \times 0.1002 \times 11.26}{100 \times 6 \times 0.01600}$$

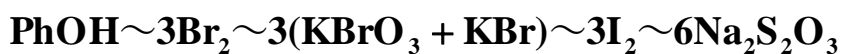
$$= 29.38(\text{ml})$$

与盐酸小檗碱作用的 $K_2Cr_2O_7$ 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。苯酚的量为（总

溴量-样品测定中剩余溴液的量=与苯酚反应的溴的量。) 最终的化学计量比如下所示。



设原试样中含苯酚为 x 克, 有:

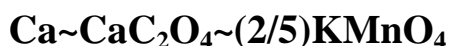
$$\frac{x}{94.11} \times \frac{20.00}{100.0} = \frac{1}{6} \times 0.1023 \times \frac{(37.80 - 20.02)}{1000}$$

$$\text{解得: } x = 0.14265(\text{g})$$

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。)
