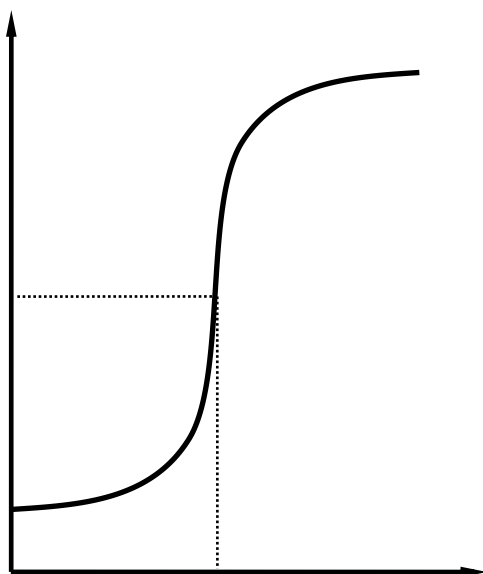


分析化学习题答案



河北科技大学理学院
分析化学教研室

目 录

2	误差及分析数据的统计处理	
	思考题.....	1
	习 题.....	3
3	滴定分析	
	思考题.....	7
	习 题.....	9
4	酸碱滴定法	
	思考题 4—1	14
	习 题 4—1	17
	思考题 4—2	25
	习 题 4—2	28
	思考题 4—3	31
	习 题 4—3	37
5	配位滴定法	
	思考题.....	47
	习 题.....	51
6	氧化还原滴定法	
	思考题.....	56
	习 题.....	61
7	重量分析和沉淀滴定法	
	思考题.....	76
	习 题.....	80
8	电位分析法	
	思考题.....	87
	习 题.....	91
9	吸光光度法	
	思考题.....	98

习 题	101
11 气相色谱分析法（附：高效液相色谱分析法）	
思考题	109
习 题	123
13 分析化学中的分离与富集方法	
思考题	129
习 题	134
14 分析的一般步骤	
思考题	137
样 卷 1	139
样卷 1 答案	145
样 卷 2	148
样卷 2 答案	154

第二章：误差及分析数据的统计处理

思 考 题

1. 正确理解准确度和精密度，误差和偏差的概念。

答：准确度是测定平均值与真值接近的程度，常用误差大小来表示，误差越小，准确度越高。精密度是指在确定条件下，将测试方法实施多次，所得结果之间的一致程度。精密度的大小常用偏差来表示。

误差是指测定值与真值之差，其大小可用绝对误差和相对误差来表示。偏差是指个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别，其大小可用绝对偏差和相对偏差表示，也可以用标准偏差表示。

2. 下列情况分别引起什么误差？如果是系统误差，应如何消除？

- (1) 砝码被腐蚀；
- (2) 天平两臂不等长；
- (3) 容量瓶和吸管不配套；
- (4) 重量分析中杂质被共沉淀；

- (5) 天平称量时最后一位读数估计不准；
 (6) 以含量为 99% 的邻苯二甲酸氢钾作基准物标定碱溶液。

答：(1) 引起系统误差，校正砝码；

(2) 引起系统误差，校正仪器；

(3) 引起系统误差，校正仪器；

(4) 引起系统误差，做对照试验；

(5) 引起偶然误差；

(6) 引起系统误差，做对照试验或提纯试剂。

3. 用标准偏差和算术平均偏差表示结果，哪一种更合理？

答：用标准偏差表示更合理。因为将单次测定值的偏差平方后，能将较大的偏差显著地表现出来。

4. 如何减少偶然误差？如何减少系统误差？

答：在一定测定次数范围内，适当增加测定次数，可以减少偶然误差。

针对系统误差产生的原因不同，可采用选择标准方法、进行试剂的提纯和使用校正值等办法加以消除。如选择一种标准方法与所采用的方法作对照试验或选择与试样组成接近的标准试样做对照试验，找出校正值加以校正。对试剂或实验用水是否带入被测成分，或所含杂质是否有干扰，可通过空白试验扣除空白值加以校正。

5. 某铁矿石中含铁 39.16%，若甲分析得结果为 39.12%，39.15% 和 39.18%，乙分析得 39.19%，39.24% 和 39.28%。试比较甲、乙两人分析结果的准确度和精密度。

解：计算结果如下表所示

	$\bar{x}$	$E = \bar{x} - \mu$	$\bar{d}$	s
甲	39.15	-0.01	0.02	0.03
乙	39.24	+0.08	0.03	0.05

由绝对误差 E 可以看出，甲的准确度高，由平均偏差 $\bar{d}$ 和标准偏差 s 可以看出，甲的精密度比乙高。所以甲的测定结果比乙好。

6. 甲、乙两人同时分析一矿物中的含硫量。每次取样 3.5g，分析结果分别报告为

甲：0.042%，0.041% 乙：0.04199%，0.04201% .哪一份报告是合理的？为什么？

答：甲的报告是合理的。

因为取样时称量结果为 2 位有效数字，结果最多保留 2 位有效数字。甲的分析结果是 2 位有效数字，正确地反映了测量的精确程度；乙的分析结果保留了 4 位有效数字，人为地夸大了测量的精确程度，不合理。

第二章 习 题

1. 已知分析天平能称准至 $\pm 0.1\text{mg}$, 要使试样的称量误差不大于 0.1% , 则至少要称取试样多少克?

解: 设至少称取试样 m 克,

由称量所引起的最大误差为 $\pm 0.2\text{mg}$, 则

$$\frac{0.2 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \leq 0.1\% \quad m \geq 0.2\text{g}$$

答: 至少要称取试样 0.2g 。

2. 某试样经分析测得含锰质量分数(%)为: 41.24, 41.27, 41.23, 41.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。

$$\text{解: } \bar{x} = \left(\frac{41.24 + 41.27 + 41.23 + 41.26}{4} \right) \% = 41.25\%$$

各次测量偏差分别是

$$d_1 = -0.01\% \quad d_2 = +0.02\% \quad d_3 = -0.02\% \quad d_4 = +0.01\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \left(\frac{0.01 + 0.02 + 0.02 + 0.01}{4} \right) \% = 0.015\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.01)^2 + (0.02)^2 + (0.02)^2 + (0.01)^2}{4-1}} \% = 0.018\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.018}{41.25} \times 100\% = 0.044\%$$

3. 某矿石中钨的质量分数(%)测定结果为: 20.39, 20.41, 20.43。计算标准偏差 s 及置信度为 95% 时的置信区间。

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{20.39 + 20.41 + 20.43}{3} \% = 20.41\% \quad s = \sqrt{\frac{(0.02)^2 + (0.02)^2}{3-1}} \% = 0.02\%$$

查表知, 置信度为 95% , $n=3$ 时, $t=4.303$

$$\therefore \mu = \left(20.41 \pm \frac{4.303 \times 0.02}{\sqrt{3}} \right) \% = (20.41 \pm 0.05)\%$$

4. 水中 Cl^- 含量, 经 6 次测定, 求得其平均值为 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $s=0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算置信度为 90% 时平均值的置信区间。

解: 查表得, 置信度为 90% , $n=6$ 时, $t=2.015$

$$\therefore \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = (35.2 \pm \frac{2.015 \times 0.7}{\sqrt{6}}) \text{mg/L} = (35.2 \pm 0.6) \text{mg/L}$$

5. 用 Q 检验法, 判断下列数据中, 有无舍去? 置信度选为 90% 。

(1) 24.26, 24.50, 24.73, 24.63;

(2) 6.400, 6.416, 6.222, 6.408;

(3) 31.50, 31.68, 31.54, 31.82.

解：（1）将数据按升序排列：24.26, 24.50, 24.63, 24.73

可疑值为 24.26 $Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{24.50 - 24.26}{24.73 - 24.26} = 0.51$

查表得：n=4 时， $Q_{0.90}=0.76$ $Q_{\text{计算}} < Q_{0.90 \text{ 表}}$ 故 24.26 应予保留。

（2）将数据按升序排列：6.222, 6.400, 6.408, 6.416

可疑值为 6.222 $Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{6.400 - 6.222}{6.416 - 6.222} = 0.92$ $Q_{\text{计算}} > Q_{0.90 \text{ 表}}$

故 6.222 应舍去

（3）将数据按升序排列：31.50, 31.54, 31.68, 31.82

可疑值为 31.82 $Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{31.82 - 31.68}{31.82 - 31.50} = 0.44$ $Q_{\text{计算}} < Q_{0.90 \text{ 表}}$

故 31.82 应予保留。

6. 测定试样中 P_2O_5 质量分数（%），数据如下：8.44, 8.32, 8.45, 8.52, 8.69,

8.38 . 用 Grubbs 法及 Q 检验法对可疑数据决定取舍，求平均值、平均偏差 $\bar{d}$ 、标准偏差 s 和置信度选 90% 及 99% 的平均值的置信范围。

解：将测定值由小到大排列 8.32, 8.38, 8.44, 8.45, 8.52, 8.69. 可疑值为 x_n

（1）用 Grubbs 法决定取舍 8.69 为可疑值

由原始数据求得 $\bar{x} = 8.47\%$ $s = 0.13\%$

$G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{8.69 - 8.47}{0.13} = 1.69$

查表 2-3, 置信度选 95%, n=6 时, $G_{\text{表}} = 1.82$

$G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$, 故 8.69% 应予保留。

（2）用 Q 值检验法

$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{8.69 - 8.52}{8.69 - 8.32} = 0.46$

查表 2-4, n=6 时, $Q_{0.90} = 0.56$ $Q_{\text{计算}} < Q_{\text{表}}$

故 8.69% 应予保留。两种判断方法所得结论一致。

（3） $\bar{x} = \left(\frac{8.44 + 8.32 + 8.45 + 8.52 + 8.69 + 8.38}{6} \right) \% = 8.47\%$

$\bar{d} = \left(\frac{0.03 + 0.15 + 0.02 + 0.05 + 0.22 + 0.09}{6} \right) \% = 0.09\%$

$s = \sqrt{\frac{(0.03)^2 + (0.15)^2 + (0.02)^2 + (0.05)^2 + (0.22)^2 + (0.09)^2}{6-1}} \% = 0.13\%$

（4）查表 2-2, 置信度为 90%, n=6 时, $t = 2.015$

因此 $\mu = \left(8.47 \pm \frac{2.015 \times 0.13}{\sqrt{6}} \right) = (8.47 \pm 0.11) \%$

同理, 对于置信度为 99%, 可得

$$\mu = (8.47 \pm \frac{4.032 \times 0.13}{\sqrt{6}}) \% = (8.47 \pm 0.21) \%$$

7. 有一标样, 其标准值为 0.123%, 今用一新方法测定, 得四次数据如下 (%): 0.112, 0.118, 0.115 和 0.119, 判断新方法是否存在系统误差。(置信度选 95%)

解: 使用计算器的统计功能求得: $\bar{x} = 0.116\%$ $s = 0.0032\%$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|0.116 - 0.123|}{0.0032} \sqrt{4} = 4.38$$

查表 2-2 得, $t_{(0.95, n=4)} = 3.18$ $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$

说明新方法存在系统误差, 结果偏低。

8. 用两种不同方法测得数据如下:

方法 I: $n_1 = 6$ $\bar{x}_1 = 71.26\%$ $s_1 = 0.13\%$ 方法 II: $n_2 = 9$ $\bar{x}_2 = 71.38\%$ $s_2 = 0.11\%$

判断两种方法间有无显著性差异?

$$\text{解: } F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{(0.13)^2}{(0.11)^2} = 1.40 \quad \text{查表 2-5, } F \text{ 值为 } 3.69$$

$F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ 说明两组的方差无显著性差异

$$\text{进一步用 } t \text{ 公式计算: } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(6 - 1) \times (0.13)^2 + (9 - 1) \times (0.11)^2}{6 + 9 - 2}} \% = 0.12 \%$$

$$t = \frac{|71.26 - 71.38|}{0.12} \sqrt{\frac{6 \times 9}{6 + 9}} = 1.90$$

查表 2-2, $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 9 - 2 = 13$, 置信度 95%, $t_{\text{表}} \approx 2.20$

$t_{\text{计算}} < t_{\text{表}}$ 故两种方法间无显著性差异

9. 用两种方法测定钢样中碳的质量分数 (%):

方法 I: 数据为 4.08, 4.03, 3.94, 3.90, 3.96, 3.99

方法 II: 数据为 3.98, 3.92, 3.90, 3.97, 3.94

判断两种方法的精密度是否有显著差别。

解: 使用计算器的统计功能

$$S_I = 0.065\% \quad S_{II} = 0.033\% \quad F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{(0.065)^2}{(0.033)^2} = 3.88$$

查表 2-5, F 值为 6.26 $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$

答: 两种方法的精密度没有显著差别

10. 下列数据中包含几位有效数字

(1) 0.0251 (2) 0.2180 (3) 1.8×10^{-5} (4) pH=2.50

答: (1) 3 位 (2) 4 位 (3) 2 位 (4) 2 位

11. 按有效数字运算规则, 计算下列各式:

(1) $2.187 \times 0.854 + 9.6 \times 10^{-5} - 0.0326 \times 0.00814$;

(2) $51.38 / (8.709 \times 0.09460)$;

(3) $\frac{9.827 \times 50.62}{0.005164 \times 136.6}$;

(4) $\sqrt{\frac{1.5 \times 10^{-8} \times 6.1 \times 10^{-8}}{3.3 \times 10^{-6}}}$;

解: (1) 原式= $1.868 + 0.000096 - 0.000265$

=1.868

(2) 原式=62.36 (3) 原式=705.2 (4) 原式= 1.7×10^{-5}

第三章 滴定分析

思考题

1. 什么叫滴定分析? 它的主要分析方法有哪些

答: 使用滴定管将一种已知准确浓度的试剂溶液即标准溶液, 滴加到待测物溶液中, 直到待测物组分恰好完全反应, 即加入标准溶液的物质的量与待测组分的物质的量符合反应式的化学计量关系, 然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积, 算出待测组分的含量, 这一类分析方法统称为滴定分析法。

按照所利用的化学反应不同, 滴定分析法一般可分成酸碱滴定法、沉淀滴定法、配位滴定法和氧化还原滴定法等分析方式。

2. 能用于滴定分析的化学反应必须符合哪些条件?

答: 化学反应很多, 但是适用于滴定分析法的化学反应必须具备下列条件:

- (1) 反应定量地完成, 即反应按一定的反应式进行, 无副反应发生, 而且进行完全 (99.9%), 这是定量计算的基础。
- (2) 反应速率要快。对于速率慢的反应, 应采取适当措施提高其反应速率。
- (3) 能用较简便的方法确定滴定终点。

凡是能满足上述要求的反应, 都可以用于直接滴定法中, 即用标准溶液直接滴定被测物质。

3. 什么是化学计量点? 什么是终点?

答: 滴加的标准溶液与待测组分恰好反应完全的这一点, 称为化学计量点。

在待测溶液中加入指示剂, 当指示剂变色时停止滴定, 这一点称为滴定终点。

4. 下列物质中哪些可以用直接法配制标准溶液? 哪些只能用间接法配制? H_2SO_4 , KOH ,

KMnO₄, K₂Cr₂O₇, KIO₃, Na₂S₂O₃ · 5H₂O

答: K₂Cr₂O₇, KIO₃ 可以用直接法配制标准溶液, 其余只能用间接法配制。

5. 表示标准溶液浓度的方法有几种? 各有何优缺点?

答: 常用的表示标准溶液浓度的方法有物质的量浓度和滴定度两种。

(1) 物质的量浓度 (简称浓度) 是指单位体积溶液所含溶质的物质的量, 即 $C = \frac{n}{V}$ 。

在使用浓度时, 必须指明基本单元。

(2) 滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量, 用 $T_{\text{被测物/滴定剂}}$ 表示。

特别适用于对大批试样测定其中同一组分的含量。有时滴定度也可以用每毫升标准溶液中所含溶质的质量来表示, 如 $T_{I_2} = 0.01468 \text{ g/mL}$ 。这种表示方法应用不广泛。

6. 基准物条件之一是要具有较大的摩尔质量, 对这个条件如何理解?

答: 作为基准物, 除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质应具备的三个条件外, 最好还应具备较大的摩尔质量, 这主要是为了降低称量误差, 提高分析结果的准确度。

7. 若将 H₂C₂O₄ · 2H₂O 基准物长期放在硅胶的干燥器中, 当用它标定 NaOH 溶液的浓度时, 结果是偏低还是偏高?

答: 偏低。因为 H₂C₂O₄ · 2H₂O 失去了部分结晶水, 用它作基准物时, 消耗 NaOH 溶液的体积偏大, 导致测定结果 C_{NaOH} 偏低。

8. 什么叫滴定度? 滴定度与物质的量浓度如何换算? 试举例说明。

答: 滴定度是指与每毫升标准溶液相当的被测组分的质量, 用 $T_{\text{被测物/滴定剂}}$ 表示, 如 $T_{\text{Fe/KMnO}_4} = 0.005682 \text{ g/mL}$, 即表示 1 mL KMnO₄ 溶液相当于 0.005682 克铁。

滴定度与物质的量浓度之间的换算关系为: $T_{A/B} = \frac{a}{b} C_B M_A \times 10^{-3}$

例如用 NaOH 滴定 H₂C₂O₄ 的反应为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

则滴定度为: $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{NaOH}} = \frac{1}{2} C_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 10^{-3}$ 。

第三章 习 题

1. 已知浓硝酸的相对密度 1.42, 其中含 HNO₃ 约为 70%, 求其浓度。如欲配制 1L 0.25mol · L⁻¹HNO₃ 溶液, 应取这种浓硝酸多少毫升?

解: (1) $C = \frac{n}{V} = \frac{1.42V \times 70\%}{M_{\text{HNO}_3} V \times 10^{-3}} = \frac{1.42 \times 70\%}{63.01 \times 10^{-3}} = 16 \text{ mol/L}$

(2) 设应取浓硝酸 x mL, 则 $0.25 \times 1000 = 16x$ $x = 16 \text{ mL}$

答: HNO₃ 浓度为 16 mol/L, 应取这种浓硝酸 16mL。

2. 已知浓硫酸的相对密度为 1.84, 其中 H₂SO₄ 含量约为 96%。如欲配制 1L 0.20mol · L⁻¹H₂SO₄ 溶液, 应取这种浓硫酸多少毫升?

解: 设应取这种浓硫酸 VmL, 根据稀释前后所含 H₂SO₄ 的质量相等, 则

$$1.84V \times 96\% = 1 \times 0.20 \times 98.08 \quad V \approx 11 \text{ mL}$$

3. 有一 NaOH 溶液, 其浓度为 $0.5450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 取该溶液 100.0 mL, 需加水多少毫升方能配成 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液?

解: 设需加水 x mL, 则 $0.5450 \times 100.0 = 0.5000 \times (100.0 + x)$

$$x = \frac{0.5450 \times 100.0}{0.5000} - 100.0 = 9.00 \text{ mL}$$

4. 欲配制 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 现有 $0.2120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 1000 mL, 应加入 $1.121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液多少毫升?

解: 设应加入 $1.121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 x mL, 则

$$0.2500(1000 + x) = 0.2120 \times 1000 + 1.121x$$

$$(1.121 - 0.2500)x = (0.2500 - 0.2120) \times 1000 \quad x = 43.63 \text{ mL}$$

5. 中和下列酸溶液, 需要多少毫升 $0.2150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液?

(1) 22.53 mL $0.1250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 (2) 20.52 mL $0.2040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液

解: (1) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{2C_{\text{H}_2\text{SO}_4}V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \times 22.53 \times 0.1250}{0.2150} = 26.20 \text{ mL}$$

(2) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \quad n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$, 则

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0.2040 \times 20.52}{0.2150} = 19.47 \text{ mL}$$

6. 假如有一邻苯二甲酸氢钾试样, 其中邻苯二甲酸氢钾含量约为 90%, 余为不与碱作用的杂质, 今用酸碱滴定法测定其含量。若采用浓度为 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定之, 欲控制滴定时碱溶液体积在 25 mL 左右, 则:

(1) 需称取上述试样多少克?

(2) 以浓度为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱溶液代替 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱溶液滴定, 重复上述计算。

(3) 通过上述 (1)(2) 计算结果, 说明为什么在滴定分析中常采用的滴定剂浓度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解: 滴定反应为 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{NaKC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

$$\text{则} \quad m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

$$m_{\text{试样}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{90\%} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{90\%}$$

$$(1) \text{ 当 } C_{\text{NaOH}} = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时} \quad m_{\text{试样}} = \frac{1.000 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.2}{90\%} \approx 5.7 \text{ g}$$

$$(2) \text{ 当 } C_{\text{NaOH}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时} \quad m_{\text{试样}} = \frac{0.0100 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.2}{90\%} \approx 0.057 \text{ g}$$

(3) 上述计算结果说明, 在滴定分析中, 如果滴定剂浓度过高 (如 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 消耗试样

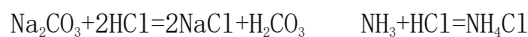
量较多, 浪费药品。如果滴定剂浓度过低 (如 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 则称样量较小, 会使相对误差增大。所以通常采用的滴定剂浓度为 $0.1 \sim 0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

7. 计算下列溶液滴定度, 以 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示:

(1) 以 $0.2015 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, 用来测定 Na_2CO_3 , NH_3

(2) 以 $0.1896 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 用来测定 HNO_3 , CH_3COOH

解: (1) 化学反应为

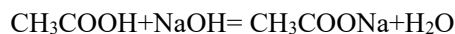


根据 $T_{A/B} = \frac{a}{b} C_B M_A \times 10^{-3}$ 则有

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}} = \frac{1}{2} C_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.2015 \times 105.99 \times 10^{-3} = 0.01068 \text{g/mL}$$

$$T_{\text{NH}_3 / \text{HCl}} = C_{\text{HCl}} M_{\text{NH}_3} \times 10^{-3} = 0.2015 \times 17.03 \times 10^{-3} = 0.003432 \text{g/mL}$$

(2) 化学反应为 $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



$$T_{\text{HNO}_3 / \text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} M_{\text{HNO}_3} \times 10^{-3} = 0.1896 \times 63.01 \times 10^{-3} = 0.01195 \text{g/mL}$$

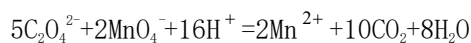
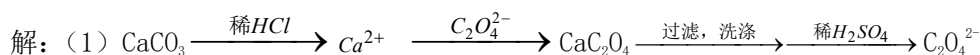
$$T_{\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times 10^{-3} = 0.1896 \times 60.04 \times 10^{-3} = 0.01138 \text{g/mL}$$

8. 计算 $0.01135 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液对 CaO 的滴定度。

解: HCl 与 CaO 的反应 $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$T_{\text{CaO} / \text{HCl}} = \frac{1}{2} C_{\text{HCl}} M_{\text{CaO}} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.01135 \times 56.08 \times 10^{-3} = 0.0003183 \text{g/mL}$$

9. 已知高锰酸钾溶液浓度为 $T_{\text{CaCO}_3 / \text{KMnO}_4} = 0.005005 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 求此高锰酸钾溶液的浓度及它对铁的滴定度。



因为 1mol CaCO_3 相当于 $1\text{mol C}_2\text{O}_4^{2-}$

$$\text{所以 } n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

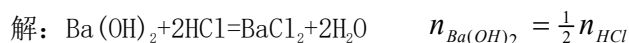
$$T_{\text{CaCO}_3 / \text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} C_{\text{KMnO}_4} M_{\text{CaCO}_3} \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2T_{\text{CaCO}_3 / \text{KMnO}_4}}{5M_{\text{CaCO}_3} \times 10^{-3}} = \frac{2 \times 0.005005 \times 10^{-3}}{5 \times 100.09} = 0.02000 \text{mol/L}$$

(2) KMnO_4 与 Fe^{2+} 的反应为 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{则 } T_{\text{Fe} / \text{KMnO}_4} = 5C_{\text{KMnO}_4} M_{\text{Fe}} \times 10^{-3} = 5 \times 0.02000 \times 55.845 \times 10^{-3} = 0.005584 \text{g/mL}$$

10. 将 30.0mL 0.150 mol · L⁻¹ HCl 溶液和 20.0mL 0.150 mol · L⁻¹ Ba(OH)₂ 溶液相混合, 所得溶液是酸性, 中性, 还是碱性? 计算过量反应物的浓度。



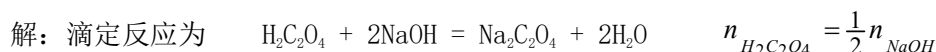
已知 $n_{HCl} = 30.0 \times 0.150 \times 10^{-3}$ $n_{Ba(OH)_2} = 20.0 \times 0.150 \times 10^{-3}$

显然, 混合液中 $n_{Ba(OH)_2} > \frac{1}{2} n_{HCl}$

即 Ba(OH)₂ 过量, 所得溶液呈碱性。

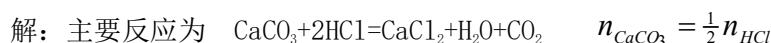
$$C_{Ba(OH)_2} = \frac{n_{Ba(OH)_2} - \frac{1}{2} n_{HCl}}{V_{总}} = \frac{0.150 \times 20.0 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 0.150 \times 30.0 \times 10^{-3}}{(20.0 + 30.0) \times 10^{-3}} \\ = 0.0150 \text{ mol/L}$$

11. 滴定 0.1560g 草酸的试样, 用去 0.1011 mol · L⁻¹ NaOH 22.60mL. 求草酸试样中 H₂C₂O₄ · 2H₂O 的质量分数。



$$W_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{m_s} = \frac{\frac{1}{2} C_{NaOH} V_{NaOH} M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{m_s} \\ = \frac{0.1011 \times 22.60 \times 10^{-3} \times 126.07}{2 \times 0.1560} = 92.32\%$$

12. 分析不纯 CaCO₃ (其中不含干扰物质) 时, 称取试样 0.3000g, 加入浓度为 0.2500 mol · L⁻¹ 的 HCl 标准溶液 25.00mL。煮沸除去 CO₂, 用浓度为 0.2012 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液返滴过量酸, 消耗了 5.84mL。计算试样中 CaCO₃ 的质量分数。



与 CaCO₃ 作用的 HCl 的物质的量应为加入的 HCl 的总的物质的量减去与 NaOH 作用的 HCl 的物质的量, 则有

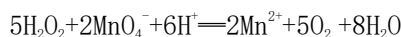
$$n_{CaCO_3} = \frac{1}{2} n_{HCl} = \frac{1}{2} (C_{HCl} V_{HCl} - C_{NaOH} V_{NaOH}) \\ W = \frac{m_{CaCO_3}}{m_s} = \frac{\frac{1}{2} (C_{HCl} V_{HCl} - C_{NaOH} V_{NaOH}) M_{CaCO_3}}{m_s} \\ = \frac{(0.2500 \times 25.00 - 0.2012 \times 5.84) \times 10^{-3} \times 100.09}{2 \times 0.3000} = 0.8466 = 84.66\%$$

13. 在 500mL 溶液中, 含有 9.21 克 K₄Fe(CN)₆。计算该溶液的浓度及在以下反应中对 Zn²⁺ 的滴定度: 3Zn²⁺ + 2[Fe(CN)₆]⁴⁻ + 2K⁺ = K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂

解: $C_{K_4Fe(CN)_6} = \frac{m}{MV} = \frac{9.21}{368.34 \times 500 \times 10^{-3}} = 0.05001 \text{ mol/L}$ 由化学反应式,

得: $T_{Zn/K_4Fe(CN)_6} = \frac{3}{2} C_{K_4Fe(CN)_6} M_{Zn} \times 10^{-3} = \frac{3}{2} \times 0.05001 \times 65.39 \times 10^{-3}$
 $= 0.004905 \text{ g/mL}$

14. 相对密度为 1.01 的含 3.00% 的 H_2O_2 溶液 2.50mL, 与 $C_{1/5KMnO_4} = 0.200 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $KMnO_4$ 溶液完全作用, 需此浓度的 $KMnO_4$ 溶液多少毫升? 已知滴定反应为



解: 分别选 $\frac{1}{5} KMnO_4$ 和 $\frac{1}{2} H_2O_2$ 作基本单元

达化学计量点时, 两反应物的物质的量相等,

$$\text{即 } C_{1/5KMnO_4} V_{KMnO_4} = \frac{m_{H_2O_2}}{M_{\frac{1}{2}H_2O_2}}$$

$$V_{KMnO_4} = \frac{m_{H_2O_2}}{M_{\frac{1}{2}H_2O_2} V_{KMnO_4}} = \frac{1.01 \times 2.50 \times 3.00 \%}{\frac{34.02}{2} \times 0.200} = 0.0223 \text{ L} = 22.3 \text{ mL}$$

第四章 思考题

思考题 4—1

1. 质子理论和电离理论的最主要不同点是什么?

答: 质子理论和电离理论对酸碱的定义不同; 电离理论只适用于水溶液, 不适用于非水溶液, 而质子理论适用于水溶液和非水溶液。

2. 写出下列酸的共轭碱: $H_2PO_4^-$, NH_4^+ , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , 苯酚。

答: HPO_4^{2-} , NH_3 , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- , $C_6H_5O^-$

3. 写出下列碱的共轭酸: $H_2PO_4^-$, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , C_2H_5OH 。

答: H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, $H_2PO_4^-$, H_2CO_3 , H_3O^+ , $C_2H_5OH_2^+$

4. 从下列物质中, 找出共轭酸碱对:

$HOAc$, NH_4^+ , F^- , $(CH_2)_6N_4H^+$, $H_2PO_4^-$, CN^- , OAc^- , HCO_3^- , H_3PO_4 , $(CH_2)_6N_4$, NH_3 , HCN , HF , CO_3^{2-}

答: $HOAc - OAc^-$, $NH_4^+ - NH_3$, $F^- - HF$, $(CH_2)_6N_4H^+ - (CH_2)_6N_4$, $H_2PO_4^- - H_3PO_4$, $CN^- - HCN$, $HCO_3^- - CO_3^{2-}$

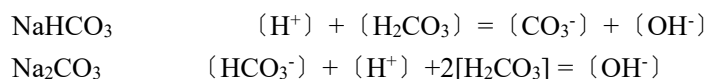
5. 上题的各种共轭酸和共轭碱中, 哪个是最强的酸? 哪个是最强的碱? 试按强弱顺序把它们排列起来。

答: $H_3PO_4 > HF > HOAc > (CH_2)_6N_4H^+ > H_2PO_4^- > HCN > NH_4^+ > HCO_3^-$
 $CO_3^{2-} > NH_3 > CN^- > (CH_2)_6N_4 > OAc^- > F^-$

6. 写出下列物质在水溶液中的质子条件:

(1) $NH_3 \cdot H_2O$; (2) $NaHCO_3$; (3) Na_2CO_3 。

答: $NH_3 \cdot H_2O$ $[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-]$



7. 写出下列物质在水溶液中的质子条件:

(1) NH_4HCO_3 ; (2) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; (3) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

答: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NH}_3] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$

7. 欲配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液, 应选下列何种酸及其共轭碱(括号内为 pK_a):
 $\text{HOAc}(4.74)$, 甲酸(3.74), 一氯乙酸(2.86), 二氯乙酸(1.30), 苯酚(9.95)。

答: 由 $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ 可知, 应选 $\text{C}_2\text{HClCOOH}-\text{C}_2\text{HClCOO}^-$ 配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液。

8. 下列各种溶液 pH 是=7, >7 还是<7, 为什么?

NH_4NO_3 , NH_4OAc , Na_2SO_4 , 处于大气中的 H_2O 。

答: NH_4NO_3 溶液 $\text{pH} < 7$, $\text{NH}_4^+ \text{pK}_a = 10^{-9.26}$ 是弱酸; NH_4OAc 溶液 $\text{pH} = 7$, $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) \approx \text{pK}_b(\text{OAc}^-)$; Na_2SO_4 溶液 $\text{pH} = 7$, $\text{pK}_a(\text{Na}^+) \approx \text{pK}_b(\text{SO}_4^{2-})$; 处于大气中的 H_2O 的 $\text{pH} < 7$, 处于大气中的 H_2O 的溶有 CO_2 。

思考题 4-2

1. 可以采用哪些方法确定酸碱滴定的终点?试简要地进行比较。

答: 可以用酸碱指示剂法和电位滴定法确定酸碱滴定的终点。

用酸碱指示剂法确定酸碱滴定的终点, 操作简单, 不需特殊设备, 使用范围广泛; 其不足之处是各人的眼睛辨别颜色的能力有差别, 不能适用于有色溶液的滴定, 对于较弱的酸碱, 终点变色不敏锐。

用电位滴定法确定酸碱滴定的终点, 需要特殊设备, 操作过程较麻烦, 但适用于有色溶液的滴定, 克服了人为的因素, 准确度较高。

2. 酸碱滴定中指示剂的选择原则是什么?

答: 酸碱滴定中指示剂的选择原则是使指示剂的变色范围处于或部分处于滴定的 pH 突跃范围内; 指示剂的变色点等于或接近化学计量点的 pH。

3. 根据推算, 各种指示剂的变色范围应为几个 pH 单位?表 4-3 所列各种指示剂的变色范围是否与推算结果相符?为什么?举二例说明之。

答: 根据推算, 各种指示剂的变色范围应为 2 个 pH 单位, 表 4-3 所列各种指示剂的变色范围与推算结果不相符, 其原因是人眼辨别各种颜色的敏锐程度不同。例如, 甲基橙理论变色范围是 pH 在 2.4~4.4, 实际为 3.1~4.4; 中性红理论变色范围是 pH 在 6.4~8.4, 实际为 6.8~8.0。

4. 下列各种弱酸、弱碱, 能否用酸碱滴定法直接测定?如果可以, 应选用哪种指示剂?为什么?

(1) CH_2ClCOOH , HF, 苯酚, 羟胺, 苯胺。

(2) CCl_3COOH , 苯甲酸, 吡啶, 六亚甲基四胺。

答: (1) CH_2ClCOOH , HF, 苯酚为酸, 其 pK_a 分别为 2.86, 3.46, 9.95。

CH_2ClCOOH , HF 很容易满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件, 故可用 NaOH 标准溶液直接滴定, 以酚酞为指示剂。苯酚的酸性太弱, 不能用酸碱滴定法直接测定。

羟胺, 苯胺为碱, 其 pK_b 分别为 8.04, 9.34, 羟胺只要浓度不是太稀, 可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的

准确滴定条件，故可用 HCl 标准溶液直接滴定，以甲基橙为指示剂。苯胺的碱性太弱，不能用酸碱滴定法直接测定。

(2) CCl_3COOH ，苯甲酸为酸，其 $\text{p}K_a$ 分别为 0.64 和 4.21，很容易满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故可用 NaOH 标准溶液直接滴定，以酚酞为指示剂。

吡啶，六亚甲基四胺为碱，其 $\text{p}K_b$ 分别为 8.77 和 8.85，不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故不能用酸碱滴定法直接测定。

5. 用 NaOH 溶液滴定下列各种多元酸时会出现几个滴定突跃?分别应采用何种指示剂指示终点?



答：见下表

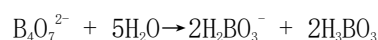
	突跃数	指示剂
H_2SO_4	1	酚酞，甲基橙等
H_2SO_3	2	Sp_1 甲基橙， Sp_2 酚酞
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1	酚酞
H_2CO_3	1	酚酞
H_3PO_4	2	Sp_1 甲基橙， Sp_2 酚酞

6. 为什么 NaOH 标准溶液能直接滴定醋酸，而不能直接滴定硼酸?试加以说明。

答：因为醋酸的 $\text{p}K_a$ 为 4.74，满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故可用 NaOH 标准溶液直接滴定；硼酸的 $\text{p}K_a$ 为 9.24，不满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故不可用 NaOH 标准溶液直接滴定。

7. 为什么 HCl 标准溶液可直接滴定硼砂，而不能直接滴定蚁酸钠?试加以说明。

答：硼砂溶于水的反应为：



H_2BO_3^- 是 H_3BO_3 的共轭碱，故 H_2BO_3^- 的 $\text{p}K_b = 14 - 9.24 = 4.76$ ，它是一个中强碱，可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故可用 HCl 标准溶液直接滴定。

蚁酸钠是蚁酸的共轭碱， $\text{p}K_b = 14 - 3.74 = 10.26$ ， K_b 很小，不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的准确滴定条件，故不可用 HCl 标准溶液直接滴定。

思考题 4—3

1. NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 ，当以其测定某一强酸的浓度，分别用甲基橙或酚酞指示终点时，对测定结果的准确度各有何影响?

答：NaOH 标准溶液如吸收了空气中的 CO_2 ，会变为 Na_2CO_3 ，当用酚酞指示终点时， Na_2CO_3 与强酸只能反应到 NaHCO_3 ，相当于多消耗了 NaOH 标准溶液，此时，测定强酸的浓度偏高。

如用甲基橙指示终点时，NaOH 标准溶液中的 Na_2CO_3 可与强酸反应生成 CO_2 和水，此时对测定结果的准确度无影响。

2. 当用上题所述的 NaOH 标准溶液测定某一弱酸浓度时，对测定结果有何影响?

答：当测定某一弱酸浓度时，只能使用酚酞指示终点，故测定弱酸的浓度偏高。

3. 标定 NaOH 溶液的浓度时，若采用：(1) 部分风化的 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ；
(2) 含有少量中性杂质的 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ；
则标定所得的浓度偏高，偏低，还是准确？为什么？

答：(1) 因为
$$c(NaOH) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \times V(NaOH)}$$

当 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 有部分风化时， $V(NaOH)$ 增大，使标定所得 NaOH 的浓度偏低。

(2) 当 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 含有少量中性杂质时， $V(NaOH)$ 减少，使标定所得 NaOH 的浓度偏高。

4. 用下列物质标定 HCl 溶液浓度：

- (1) 在 110℃ 烘过的 Na_2CO_3 ；
(2) 在相对湿度为 30% 的容器中保存的硼砂，
则标定所得的浓度偏高，偏低，还是准确？为什么？

答：(1)
$$c(HCl) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3) \times V(HCl)}$$

Na_2CO_3 应在 270℃ 烘干，当用 110℃ 烘过的 Na_2CO_3 作基准物时， Na_2CO_3 中可能有一些水分，滴定时消耗 HCl 溶液减少，使标定 HCl 溶液浓度偏高。

(2) 当空气相对湿度小于 39% 时，硼砂容易失去结晶水，故用在相对湿度为 30% 的容器中保存的硼砂标定 HCl 溶液浓度时，会使标定 HCl 溶液浓度偏低。

5. 用蒸馏法测定 NH_3 含量，可用过量 H_2SO_4 吸收，也可用 H_3BO_3 吸收，试对这两种分析方法进行比较。

答：在用过量 H_2SO_4 吸收 NH_3 时， H_2SO_4 的量要准确计量，需用 NaOH 标准溶液滴定过量 H_2SO_4 ，用甲基红作指示剂；用 H_3BO_3 吸收 NH_3 时， H_3BO_3 的量无须准确计量，只要过量即可。生成的 $H_2BO_3^-$ 要用 HCl 标准溶液滴定。

6. 今欲分别测定下列混合物中的各个组分，试拟出测定方案(包括主要步骤、标准溶液、指示剂和含量计算式，以 $g \cdot mL^{-1}$ 表示)。

- (1) H_3BO_3 +硼砂； (2) $HCl+NH_4Cl$ ；
(3) $NH_3 \cdot H_2O+NH_4Cl$ ； (4) $NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$ ；
(5) $NaH_2PO_4+H_3PO_4$ ； (6) $NaOH+Na_3PO_4$ 。

答：答案：

- (1) 硼酸+硼砂

用 HCl 标准溶液滴定，以 MR 为指示剂，滴定其中的硼砂，再加入甘露醇，使 H_3BO_3 强化，用 NaOH 滴定，以 PP 为指示剂。

- (2) $HCl+NH_4Cl$

用 NaOH 标准溶液滴定，以 MR 为指示剂，滴定其中的 HCl。再用甲醛法测定 NH_4Cl ，以 PP 为指示剂。

- (3) $NH_3 \cdot H_2O+NH_4Cl$ ；

用 HCl 标准溶液滴定 $NH_3 \cdot H_2O$ ，以甲基红为指示剂，测 $NH_3 \cdot H_2O$ 量；再继续加过量甲醛后用

NaOH 滴定，用酚酞作指示剂，测得二者含量。

7. 有一碱液，可能是 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 或它们的混合物，如何判断其组分，并测定各组分的浓度？说明理由。

答：移取碱液 25.00mL，加 1~2 滴酚酞，用 HCl 标准溶液滴定至红色变为无色，记下消耗的 HCl 标准溶液的体积 V_1 mL，在上述溶液中再加 1~2 滴甲基橙指示剂，继续用 HCl 溶液滴定，滴定至溶液由黄色变橙色，即为终点，记下消耗的 HCl 溶液的体积 V_2 mL。根据 V_1 与 V_2 的大小可判断混合碱的组成。

(1) $V_1 = V_2$ 时，组成为 Na₂CO₃

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times V_1}{25.00}$$

(2) $V_1 = 0$ ， $V_2 \neq 0$ 时，组成为 NaHCO₃，

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times V_2}{25.00}$$

(3) $V_2 = 0$ ， $V_1 \neq 0$ 时，组成为 NaOH

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \times V_1}{25.00}$$

(4) $V_1 > V_2$ 时，组成为 Na₂CO₃ 和 NaOH

$$c(\text{NaOH}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c(\text{HCl})}{25.00}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_2 \times c(\text{HCl})}{25.00}$$

(5) $V_1 < V_2$ 时，组成为 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃，

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{(V_2 - V_1) \times c(\text{HCl})}{25.00}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_1 \times c(\text{HCl})}{25.00}$$

第四章 习题

习题 4-1

4.1 下列各种弱酸的 pK_a 已在括号内注明，求它们的共轭碱的 pK_b ：

(1)HCN(9.21)；(2)HCOOH(3.74)；(3)苯酚(9.95)；(4)苯甲酸(4.21)。

解：(1)HCN $pK_b = 14 - 9.25 = 4.79$

(2)HCOOH $pK_b = 14 - 3.74 = 10.26$

(3)苯酚 $pK_b = 14 - 9.95 = 4.05$

(4)苯甲酸 $pK_b = 14 - 4.21 = 9.79$

4.2. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}}=2.12$, $\text{p}K_{\text{a}}=7.20$, $\text{p}K_{\text{a}}=12.36$ 。求其共轭碱 PO_4^{3-} 的 $\text{p}K_{\text{b}1}$, HPO_4^{2-} 的 $\text{p}K_{\text{b}2}$, 和 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{\text{b}3}$ 。

解: PO_4^{3-} $\text{p}K_{\text{b}}=14-12.36=1.64$
 HPO_4^{2-} $\text{p}K_{\text{b}}=14-7.20=6.80$
 H_2PO_4^- $\text{p}K_{\text{b}}=14-2.12=11.88$

4.3 已知琥珀酸(CH_2COOH)₂(以 H_2A 表示)的 $\text{p}K_{\text{a}1}=4.19$, $\text{p}K_{\text{a}2}=5.57$ 。试计算在 $\text{pH}4.88$ 和 5.0 时 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 。若该酸的总浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 $\text{pH}=4.88$ 时的三种形式的平衡浓度。

解: $\text{pH}=4.88$ $[\text{H}^+] = 1.32 \times 10^{-5}$

$$\delta_2(\text{H}_2\text{A}) = \frac{(1.32 \times 10^{-5})^2}{(1.32 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.32 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.145$$

$$\delta_1(\text{HA}^-) = \frac{1.32 \times 10^{-5} \times 6.46 \times 10^{-5}}{(1.32 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.32 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.710$$

$$\delta_0(\text{A}^{2-}) = \frac{6.46 \times 10^{-5} \times 2.96 \times 10^{-6}}{(1.32 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.32 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.145$$

$\text{pH}=5$

$$\delta_2(\text{H}_2\text{A}) = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(1.0 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.109$$

$$\delta_1(\text{HA}^-) = \frac{1.0 \times 10^{-5} \times 6.46 \times 10^{-5}}{(1.0 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.702$$

$$\delta_0(\text{A}^{2-}) = \frac{6.46 \times 10^{-5} \times 2.96 \times 10^{-6}}{(1.0 \times 10^{-5})^2 + 6.46 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-5} + 2.69 \times 10^{-6} \times 6.46 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.189$$

$\text{pH}=4.88$ $c(\text{H}_2\text{A})=0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{H}_2\text{A})=0.145 \times 0.01=1.45 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{HA}^-)=0.710 \times 0.01=7.10 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{A}^{2-})=0.145 \times 0.01=1.45 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.4 分别计算 H_2CO_3 ($\text{p}K_{\text{a}1}=6.38$, $\text{p}K_{\text{a}2}=10.25$)在 $\text{pH}=7.10$, 8.32 及 9.50 时, H_2CO_3 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的分布系数 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 。

解: $\text{pH}=7.10$

$$\delta_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{(10^{-7.10})^2}{(10^{-7.10})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-7.10} + 10^{-10.25} \times 10^{-6.38}}$$

$$=0.16$$

$$\delta_1(HCO_3^-) = \frac{10^{-7.10} \times 10^{-6.38}}{(10^{-7.10})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-7.10} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=0.84$$

$$\delta_0(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}{(10^{-7.10})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-7.10} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=5.94 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH}=8.32$$

$$\delta_2(H_2CO_3) = \frac{(10^{-8.32})^2}{(10^{-8.32})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-8.32} + 10^{-10.25} \times 10^{-6.38}}$$

$$=0.0112$$

$$\delta_1(HCO_3^-) = \frac{10^{-8.32} \times 10^{-6.38}}{(10^{-8.32})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-8.32} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=0.979$$

$$\delta_0(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}{(10^{-8.32})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-8.32} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=0.0115$$

$$\text{pH}=9.50$$

$$\delta_2(H_2CO_3) = \frac{(10^{-9.50})^2}{(10^{-9.50})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-9.50} + 10^{-10.25} \times 10^{-6.38}}$$

$$=6.34 \times 10^{-4}$$

$$\delta_1(HCO_3^-) = \frac{10^{-9.50} \times 10^{-6.38}}{(10^{-9.50})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-9.50} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=0.851$$

$$\delta_0(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}{(10^{-9.50})^2 + 10^{-6.38} \times 10^{-9.50} + 10^{-6.38} \times 10^{-10.25}}$$

$$=0.150$$

4.5 已知 HOAc 的 $\text{p}K_a=4.74$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{p}K_b=4.74$ 。计算下列各溶液的 pH:

(1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$; (2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

(3) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$; (4) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 。

解: (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$

$$\because \frac{c}{K_a} = \frac{0.1}{10^{-5}} > 10 \quad c \cdot K_a = 0.1 \times 10^{-4.74} > 10 K_w$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=2.87$$

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\therefore \frac{c}{K_b} = \frac{0.1}{10^{-4.74}} > 10^5 \quad c \cdot K_b = 0.1 \times 10^{-4.74} > 10K_w$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11.13$$

(3) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$

$$\therefore \frac{c}{K_a} = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 10^5$$

$$c \cdot K_a = 0.15 \times 10^{-9.26} > 10K_w$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.03 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.04$$

(4) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$

$$\therefore \frac{c}{K_b} = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 10^5 \quad c \cdot K_b = 0.15 \times 10^{-9.26} > 10K_w$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.03 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.96$$

4.6 计算浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列物质水溶液的 pH(括号内为 $\text{p}K_a$)。(1) 苯酚(9.95); (2) 丙烯酸(4.25); (3) 吡啶的硝酸盐($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHNO}_3$)(5.23)。解: (1) 苯酚(9.95)

$$\therefore c \cdot K_a = 0.12 \times 10^{-9.95} > 10K_w \quad \frac{c}{K_a} = \frac{0.12}{10^{-9.95}} > 10^5$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.12 \times 10^{-9.95}} = 3.67 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.44$$

(2) 丙烯酸(4.25)

$$\therefore c \cdot K_a = 0.12 \times 10^{-4.25} > 10K_w \quad \frac{c}{K_a} = \frac{0.12}{10^{-4.25}} > 10^5$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.12 \times 10^{-4.25}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.58$$

(3) 吡啶的硝酸盐($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHNO}_3$)(5.23)

$$\therefore c \cdot K_a = 0.12 \times 10^{-5.23} > 10K_w \quad \frac{c}{K_a} = \frac{0.12}{10^{-5.23}} > 10^5$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{0.12 \times 10^{-5.23}} = 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.08$$

4.7 计算浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列物质水溶液的 pH($\text{p}K$: 见上题)。

(1) 苯酚钠; (2) 丙烯酸钠; (3) 吡啶。

解: (1) 苯酚钠

$$K_b = 10^{-4.05}$$

$$\because c \cdot K_b = 0.12 \times 10^{-4.05} > 10K_w \quad \frac{c}{K_b} = \frac{0.12}{10^{-4.05}} > 105$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{0.12 \times 10^{-4.05}} = 3.27 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 11.52$$

(2) 丙烯酸钠

$$K_b = 10^{-9.75}$$

$$\because c \cdot K_b = 0.12 \times 10^{-9.75} > 10K_w \quad \frac{c}{K_b} = \frac{0.12}{10^{-9.75}} > 105$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{0.12 \times 10^{-9.75}} = 4.62 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.66$$

(3) 吡啶

$$K_b = 10^{-8.77}$$

$$\because c \cdot K_b = 0.12 \times 10^{-8.77} > 10K_w$$

$$\frac{c}{K_b} = \frac{0.12}{10^{-8.77}} > 105$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.12 \times 10^{-8.77}} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 9.15$$

4.8 计算下列溶液的 pH: (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$; (2) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$.

解: (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$

$$\because c \cdot K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-7.20} > 10K_w \quad \frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.1}{10^{-2.12}} = 13.16 > 10$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{10^{-7.20} \times 10^{-2.12}} = 2.19 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 4.66$$

(2) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$

$$\because c \cdot K_{a_3} = 0.05 \times 10^{-12.38} = 2.2 \times 10^{-14} < 10K_w \quad \frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.05}{10^{-7.20}} > 10$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_3} \cdot c + K_w}{\frac{c}{K_{a_2}}}} = \sqrt{\frac{10^{-12.38} \times 0.05 + 10^{-14}}{\frac{0.05}{10^{-7.20}}}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 9.70$$

4.9 计算下列水溶液的 pH(括号内为 $\text{p}K_a$)。

- (1) $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸和 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠(3.76);
 (2) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻硝基酚和 $0.012\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻硝基酚的钠盐(7.21)
 (3) $0.12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化三乙基胺和 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙基胺(7.90);
 (4) $0.07\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化丁基胺和 $0.06\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基胺(10.71)。

解: (1) $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸和 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠(3.76)

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-3.76} \times \frac{0.10}{0.10} = 10^{-3.76} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=3.76$$

由于 $c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [OH^-] - [H^+]$

所以最简式计算是合理的

- (2) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻硝基酚和 $0.012\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻硝基酚的钠盐(7.21)

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-7.21} \times \frac{0.01}{0.012} = 10^{-7.29} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=7.29$$

由于 $c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [OH^-] - [H^+]$

所以最简式计算是合理的

- (3) $0.12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化三乙基胺和 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙基胺(7.90)

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-7.90} \times \frac{0.12}{0.01} = 10^{-6.82} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=6.82$$

由于 $c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [OH^-] - [H^+]$

所以最简式计算是合理的

- (4) $0.07\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化丁基胺和 $0.06\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基胺(10.71)

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-10.71} \times \frac{0.07}{0.06} = 10^{-10.64} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=10.64$$

由于 $c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [OH^-] - [H^+]$

所以最简式计算是合理的

- 4.10 一溶液含 $1.28\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸和 $3.65\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸钠, 求其 pH。

$$\text{解: } c(\text{苯甲酸}) = \frac{1.28}{122.12} = 0.01048 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c((\text{苯甲酸钠})) = \frac{3.65}{144.1} = 0.02533 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-4.21} \times \frac{0.01048}{0.02533} = 10^{-3.59} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=3.59$$

由于 $c_a \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_b \gg [OH^-] - [H^+]$

所以最简式计算是合理的

4.11 下列三种缓冲溶液的 pH 各为多少?如分别加入 1mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, 它们的 pH 各变为多少?

(1) $100 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液;

(2) $100 \text{ mL } 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液;

(3) $100 \text{ mL } 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液。

这些计算结果说明了什么问题?

解: (1) $100 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{1.0}{1.0} = 10^{-4.74}$$

$$pH = 4.74$$

加入 $1 \text{ mL } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

$$c(Ac^-) = \frac{100 \times 1 - 1 \times 6}{101} = 0.93 \quad c(HAc) = \frac{100 \times 1 + 1 \times 6}{101} = 1.05$$

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{1.05}{0.93} = 10^{-4.69}$$

$$pH = 4.69$$

(2) $100 \text{ mL } 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{0.05}{1.0} = 10^{-6.04}$$

$$pH = 6.04$$

加入 $1 \text{ mL } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

$$c(Ac^-) = \frac{100 \times 1 - 1 \times 6}{101} = 0.93 \quad c(HAc) = \frac{100 \times 0.05 + 1 \times 6}{101} = 0.109$$

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{0.109}{0.93} = 10^{-5.68}$$

$$pH = 5.68$$

(3) $100 \text{ mL } 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOAc}$ 溶液

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{0.07}{0.07} = 10^{-4.74}$$

$$pH = 4.74$$

加入 $1\text{mL } 6.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{100 \times 0.07 - 1 \times 6}{101} = \frac{1}{101}$$

$$c(\text{HAc}) = \frac{100 \times 0.07 + 1 \times 6}{101} = \frac{13}{101}$$

$$[H^+] = 10^{-4.74} \times \frac{\frac{1}{101}}{\frac{13}{101}} = 10^{-3.63}$$

$$pH = 3.63$$

计算结果说明 c_a, c_b 越大且二者的比值趋向 1 时, 溶液的 pH 值变化小, 溶液的缓冲性能好

4.12 当下列溶液各加水稀释十倍时, 其 pH 有何变化? 计算变化前后的 pH。

' (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$;

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$;

(3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HOAc}$;

(4) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 。

解: (1) $[H^+] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH=1.00

稀释后 $[H^+] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH=2.00

(2) $[OH^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pOH=1.000 pH=13.0

稀释后 $[OH^-] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pOH=2.00 pH=12.00

(3)

$$\because c \cdot K_a = 0.10 \times 10^{-4.74} > 10K_w$$

$$\frac{c}{K_a} = \frac{0.10}{10^{-4.74}} > 10^5$$

$$[H^+] = \sqrt{0.10 \times 10^{-4.74}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 2.87$$

稀释后

$$\because c \cdot K_a = 0.01 \times 10^{-4.74} > 10K_w \quad \frac{c}{K_a} = \frac{0.01}{10^{-4.74}} > 10^5$$

$$[H^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-4.74}} = 4.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 3.37$$

$$(4) [H^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} = 10^{-9.26} \times \frac{0.1}{0.1} = 10^{-9.26} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH=9.26$$

稀释后

$$[H^+] = 10^{-9.26} \times \frac{0.01}{0.01} = 10^{-9.26}$$

$$pH=9.26$$

4.13 将具有下述 pH 的各组强电解质溶液, 以等体积混合, 所得溶液的 pH 各为多少?

(1)pH 1.00+pH 2.00; (2)pH1.00+pH5.00; (3)pH13.00+pH1.00;

(4)pH 14.00+pH 1.00; (5)pH 5.00+pH 9.00。

解: (1)

$$[H^+] = \frac{10^{-1} \times V + 10^{-2} \times V}{2V} = 0.055$$

$$pH = 1.26$$

(2)

$$[H^+] = \frac{10^{-1} \times V + 10^{-5} \times V}{2V} = 0.05$$

$$pH = 1.30$$

(3)pH=13.00 $(H^+) = 10^{-13}$ $(OH^-) = 10^{-1}$

pH=1.00 $(H^+) = 10^{-1}$

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ pH=7.00

(4) pH=14.00 $(OH^-) = 1.0$

pH=1.00 $(H^+) = 10^{-1}$

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times V - 0.1 \times V}{2V} = 0.45$$

$$pH = 13.65$$

(5) pH=5.00 $(H^+) = 10^{-5}$

pH=9.00 $(H^+) = 10^{-9}$ $(OH^-) = 10^{-5}$

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ pH=7.00

4.14 欲配制 pH=10.0 的缓冲溶液 1 L。用了 $16.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 420 mL, 需加 NH_4Cl 多少克?

解: 设需加 NH_4Cl m 克

$$c(\text{NH}_3) = \frac{16.0 \times 0.420}{1.0} = 6.72$$

$$10^{-10} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.74}} \times \frac{m}{6.72}$$

$$m=65.4\text{g}$$

4.15 欲配制 500 mL pH=5.0 的缓冲溶液, 用了 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOAc 34 mL, 需加 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

解: 设需加 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ m 克

$$10^{-5} = 10^{-4.74} \times \frac{\frac{6 \times 0.034}{m}}{\frac{136.08}{0.50}}$$

$$m=202.1\text{g}$$

4.16 需配制 pH=5.2 的溶液, 应在 1 L $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲酸中加入多少克苯甲酸钠?

解: 需加苯甲酸钠 m 克

$$10^{-5.2} = 10^{-4.21} \times \frac{0.01}{\frac{m}{144.09}}$$

$$m=14.2\text{g}$$

4.17 需要 pH=4.1 的缓冲溶液, 分别以 HOAc + NaOAc 和 苯甲酸+苯甲酸钠(HB+NaB) 配制。试求 [NaOAc] / [HOAc] 和 [NaB] / [HB], 若两种缓冲溶液的酸的浓度都为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 哪种缓冲溶液更好? 解释之。

解: HAc-NaAc

$$10^{-4.1} = 10^{-4.74} \times \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} \quad \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = 0.23$$

HB-NaB

$$10^{-4.1} = 10^{-4.21} \times \frac{c(\text{HB})}{c(\text{NaB})} \quad \frac{c(\text{HB})}{c(\text{NaB})} = 0.78$$

用 HB-NaB 好, 因为 $\frac{c_a}{c_b} \rightarrow 1$, 容量大。

4.18 将一弱碱 0.950g 溶解成 100mL 溶液, 其 pH 为 11.0, 已知该弱碱的相对分子质量为 125, 求弱碱的 pK_b 。

解:

$$\begin{aligned} c_b &= \frac{0.950}{\frac{125}{0.10}} = 0.076\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 11.0 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-3} \\ \because c_b &\text{比较大} \\ \therefore 10^{-3} &= \sqrt{K_b \times 0.076} \\ K_b &= 1.32 \times 10^{-5} \quad pK_b = 4.88 \end{aligned}$$

习题 4-2

4.1 用 $0.01000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶液滴定 $20.00\text{mL} 0.01000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液时, 化学计量点时 pH 为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?

解: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

化学计量点的 pH=7.00

计量点前 NaOH 剩余 0.1% 时

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-6}$$

pH=8.70

计量点后, HNO_3 过量 0.02mL

$$[\text{H}^+] = \frac{0.01000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-6}$$

pH=5.30

滴定突跃为 8.70-5.30,选中性红为指示剂

4.2 某弱酸的 $pK_a=9.21$, 现有其共轭碱 NaA 溶液 20.00 mL 浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定时, 化学计量点的 pH 为多少? 化学计量点附近的滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?

解: 计量点时 $\text{HCl} + \text{NaA} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HA}$

$$c(\text{HA})=0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{c}{K_a} = \frac{0.050000}{10^{-9.21}} > 10^5 \quad c \cdot K_a = 0.05000 \times 10^{-9.21} > 10K_w$$

$$4. \quad [H^+] = \sqrt{0.050000 \times 10^{-9.21}} = 5.55 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}=5.26$$

计量点前 NaOH 剩余 0.1 % 时

$$c(A^-) = \frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-5} \quad c(\text{HA}) = \frac{19.98 \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 0.050$$

$$[H^+] = 10^{-9.21} \times \frac{0.050}{5.00 \times 10^{-5}} = 6.16 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH}=6.21$$

计量点后, HCl 过量 0.02mL

$$[H^+] = \frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 20.02} = 5.00 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH}=4.30$$

滴定突跃为 6.21-4.30,选甲基红为指示剂。

4.3 如以 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液, 化学计量点时的 pH 为多少? 化学计量点附近滴定突跃为多少? 应选用何种指示剂指示终点?

解: 计量点时产物为邻苯二甲酸钾钠

$$c(\text{邻苯二甲酸钾钠})=0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{c}{K_{b_1}} = \frac{0.10000}{10^{-8.64}} > 10^5 \quad c \cdot K_{b_1} = 0.10000 \times 10^{-8.64} > 10K_w$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.10000 \times 10^{-8.64}} = 10^{-4.73}$$

$$\text{pH}=9.27$$

计量点前 NaOH 剩余 0.1 % 时

$$c(\text{邻苯二甲酸氢钾}) = \frac{0.02 \times 0.2000}{20.00 + 19.98} = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$c(\text{邻苯二甲酸钾钠}) = \frac{19.98 \times 0.2000}{20.00 + 19.98} = 0.10$$

$$[H^+] = 10^{-5.54} \times \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.10} = 2.9 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH}=8.54$$

计量点后, HCl 过量 0.02mL

$$[H^+] = \frac{0.02 \times 0.2000}{20.00 + 20.02} = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH}=4.00$$

滴定突跃为 8.54-4.00,选酚酞为指示剂。

4.4 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液时,有几个滴定突跃?在第二化学计量点时 pH 为多少?应选用什么指示剂指示终点?

解: 酒石酸 $pK_{a_1}=3.04$ $pK_{a_2}=4.37$

$$\because c \cdot K_{a_1} = 10^{-3.04} \times 0.100 > 10^{-9} \quad \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{10^{-3.04}}{10^{-4.37}} > 10^4$$

$$\text{又} \because c \cdot K_{a_2} = 0.1000 \times 10^{-4.37} > 10^{-8}$$

$\therefore$ 酒石酸不能分步滴定, 由于第二步能准确滴定, 因此只有一个突跃。

第二个化学计量点时, 酒石酸根离子的浓度为 $0.03333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\frac{c}{K_{b_1}} = \frac{0.03333}{10^{-9.63}} > 10^5 \quad c \cdot K_{b_1} = 0.03333 \times 10^{-9.21}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{0.03333 \times 10^{-9.21}} = 2.78 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH}=5.56 \quad \text{PH}=8.44$$

选用百里酚蓝为指示剂。

4.5 有一三元酸, 其 $pK_1=2$, $pK_2=6$, $pK_3=12$ 。用 NaOH 溶液滴定时, 第一和第二化学计量点的 pH 分别为多少?两个化学计量点附近有无滴定突跃?可选用何种指示剂指示终点?能否直接滴定至酸的质子全部被中和?

$$\text{解: } \text{pH}_{\text{sp1}} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} (2+6) = 4.0$$

$$\text{pH}_{\text{sp2}} = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2} (6+12) = 9.0$$

$$\because \frac{k_1}{k_2} = 10^4, \text{ 且 } ck_1 > 10^{-8}, \text{ 符合分别滴定条件, 故, 第一化学计量点附近有 pH 突跃,}$$

应选甲基橙或甲基红为指示剂。

$$\because \frac{k_2}{k_3} = 10^6 > 10^4, \text{ 且 } ck_2 > 10^{-8}, \text{ 符合分别滴定条件, 故, 第二化学计量点附近也有 pH}$$

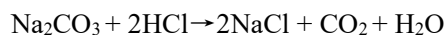
突跃, 应选酚酞为指示剂。

$\because k_3=10^{-12}$, 太小, 不能满足准确, 滴定条件, 故, 第三化学计量点附近无 pH 突跃, 既不能滴至酸的质子全部被中和。

习题 4—3

4.1 标定 HCl 溶液时，以甲基橙为指示剂，用 Na₂CO₃ 为基准物，称取 Na₂CO₃ 0.613 5g，用去 HCl 溶液 24.96mL，求 HCl 溶液的浓度。

解：反应方程式



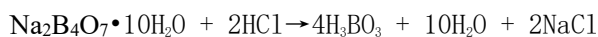
$$\frac{1}{2}n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\frac{0.6135}{105.99} = \frac{1}{2} \times 24.96 \times 10^{-3} \times c(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = 0.4638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.2 以硼砂为基准物，用甲基红指示终点，标定 HCl 溶液。称取硼砂 0.985 4g。用去 HCl 溶液 23.76mL，求 HCl 溶液的浓度。

解：反应方程式



$$\frac{1}{2}n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$\frac{0.9854}{386.37} = \frac{1}{2} \times 23.76 \times 10^{-3} \times c(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = 0.2175 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.3 标定 NaOH 溶液，用邻苯二甲酸氢钾基准物 0.502 6g，以酚酞为指示剂滴定至终点，用去 NaOH 溶液 21.88 mL。求 NaOH 溶液的浓度。

解： $n(\text{NaOH}) = n(\text{邻苯二甲酸氢钾})$

$$\frac{0.5026}{204.23} = 21.88 \times 10^{-3} \times c(\text{NaOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = 0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.4 称取纯的四草酸氢钾(KHC₂O₄ · H₂C₂O₄ · 2H₂O)0.6174g，用 NaOH 标准溶液滴定时，用去 26.35 mL。求 NaOH 溶液的浓度。

解：反应方程式



$$n(\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{3}n(\text{NaOH})$$

$$\frac{0.6174}{254.19} = \frac{1}{3} \times 26.35 \times 10^{-3} \times c(\text{NaOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = 0.2765 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.5 称取粗铵盐 1.075 g，与过量碱共热，蒸出的 NH₃ 以过量硼酸溶液吸收，再以 0.3865mol · L⁻¹HCl 滴定至甲基红和溴甲酚绿混合指示剂终点，需 33.68 mLHCl 溶液，求试样中 NH₃ 的质

量分数和以 NH_4Cl 表示的质量分数。

解: $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{HCl})$

$$\text{NH}_3\% = \frac{c(\text{HCl}) \times v(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times 17.03}{G} \times 100\%$$

$$= \frac{0.3865 \times 33.68 \times 10^{-3} \times 17.03}{1.075} \times 100\%$$

$$= 20.62\%$$

$$\text{NH}_4\text{Cl}\% = \frac{0.3865 \times 33.68 \times 10^{-3} \times 53.49}{1.075} \times 100\%$$

$$= 64.77\%$$

4.6 称取不纯的硫酸铵 1.000g, 以甲醛法分析, 加入已中和至中性的甲醇溶液和 $0.3638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 50.00mL, 过量的 NaOH 再以 $0.3012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 21.64mL 回滴至酚酞终点。试计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的纯度。

解:

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\% = \frac{(0.3638 \times 0.05000 - 0.3012 \times 0.02164) \times \frac{1}{2} \times 132.14}{1.000} \times 100\%$$

$$= 77.12\%$$

4.7 面粉和小麦中粗蛋白质含量是将氮含量乘以 5.7 而得到的(不同物质有不同系数), 2.449g 面粉经消化后, 用 NaOH 处理, 蒸出的 NH_3 以 100.0mL $0.01086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液吸收, 需用 $0.01228 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 15.30mL 回滴, 计算面粉中粗蛋白质的质量分数。

解:

$$\text{粗蛋白质含量} = \frac{(100.0 \times 10^{-3} \times 0.01086 - 0.01228 \times 15.30 \times 10^{-3}) \times 5.7 \times 14.01}{2.449} \times 100\%$$

$$= 2.93\%$$

4.8 一试样含丙氨酸 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$ 和惰性物质, 用克氏法测定氮, 称取试样 2.215g, 消化后, 蒸馏出 NH_3 并吸收在 50.00 mL $0.1468 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 再以 $0.09214 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 11.37mL 回滴, 求丙氨酸的质量分数。

解:

$$\text{丙氨酸质量分数} = \frac{(50.00 \times 10^{-3} \times 0.1468 \times 2 - 0.09214 \times 11.37 \times 10^{-3}) \times 14.06}{2.215} \times 100\%$$

$$= 64.04\%$$

4.9 吸取 10mL 醋样, 置于锥形瓶中, 加 2 滴酚酞指示剂, 用 $0.1638 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定醋中的 HOAc, 如需要 28.15 mL, 则试样中 HOAc 浓度是多少?若吸取的 HOAc 溶液

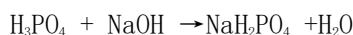
$\rho=1.004\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 试样中 HOAc 的质量分数为多少?

$$\text{解: } c(\text{HOAc}) = \frac{0.1638 \times 28.15 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0.4611 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{HOAc 质量分数} &= \frac{0.4611 \times 10 \times 10^{-3} \times 60.05}{1.004 \times 10} \times 100\% \\ &= 2.76\%\end{aligned}$$

4.10 称取浓磷酸试样 2.000g, 加入适量的水, 用 $0.8892 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定至甲基橙变色时, 消耗 NaOH 标准溶液 21.73 mL。计算试样中 H_3PO_4 的质量分数。若以 P_2O_5 表示, 其质量分数为多少?

解: 当滴定至甲基橙变色时, 反应为:



$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4\% = \frac{0.8892 \times 21.73 \times 10^{-3} \times 98.00}{2.000} \times 100\%$$

$$= 94.68\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = \frac{94.68\% \times 141.95}{98.00 \times 2} = 68.57\%$$

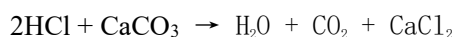
4.11 欲用 $0.2800 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液测定主要含 Na_2CO_3 的试样, 应称取试样多少克?

解: $n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

$$\begin{aligned}m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 0.5 \times 0.28 \times 0.025 \times 105.99 \\ &= 0.37\text{g}\end{aligned}$$

4.12 往 0.3582 g 含 CaCO_3 及不与酸作用杂质的石灰石里加入 25.00 mL $0.1471 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液, 过量的酸需用 10.15 mL NaOH 溶液回滴。已知 1 mL NaOH 溶液相当于 1.032 mL HCl 溶液。求石灰石的纯度及 CO_2 的质量分数。

解: 反应方程式



$$\frac{1}{2} n(\text{HCl}) = n(\text{CaCO}_3)$$

$$\begin{aligned}\text{CaCO}_3\% &= \frac{(0.02500 - 0.15 \times 10^{-3} \times 1.032) \times 0.1471 \times \frac{1}{2} \times 100.1}{0.3582} \times 100\% \\ &= 29.85\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CO}_2\% &= \frac{(0.02500 - 0.15 \times 10^{-3} \times 1.032) \times 0.1471 \times \frac{1}{2} \times 44.01}{0.3582} \times 100\% \\ &= 13.12\%\end{aligned}$$

4.13 含有 SO_3 的发烟硫酸试样 1.400 g, 溶于水, 用 $0.8050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定时消耗 36.10mL, 求试样中 SO_3 和 H_2SO_4 的质量分数(假设试样中不含其他杂质)。

解: 设 SO_3 和 H_2SO_4 的质量分数分别为 x 和 y , 则有

$$\begin{cases} \frac{1.400 \times x\%}{80.06} + \frac{1.400 \times y\%}{98.00} = \frac{1}{2} \times 0.8050 \times 36.10 \times 10^{-3} \\ x\% + y\% = 1 \end{cases}$$

解方程组得 $x\% = 7.93$, $y\% = 92.07$

4.14 有一 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物 0.3729g, 以 $0.1348 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定, 用酚酞指示终点时耗去 21.36mL, 试求当以甲基橙指示终点时, 将需要多少毫升的 HCl 溶液?

解: 当用酚酞作指示剂时, 只有 Na_2CO_3 与 HCl 反应, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$

故 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1348 \times 21.36 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.3052 \text{ g}$

$m(\text{NaHCO}_3) = 0.3729 - 0.3052 = 0.0677 \text{ g}$

当滴至甲基橙变色时 Na_2CO_3 消耗 HCl $21.36 \times 2 = 42.72 \text{ (mL)}$

NaHCO_3 消耗 HCl $\frac{0.0677}{84.01 \times 0.1348} = 5.98 \text{ (mL)}$

共消耗 HCl $42.72 + 5.98 = 48.70 \text{ (mL)}$

4.15 称取混合碱试样 0.9476g, 加酚酞指示剂, 用 $0.2785 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定至终点, 计耗去酸溶液 34.12mL, 再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸 23.66 mL。求试样中各组分的质量分数。

解: 因为 $V_1 = 34.12 \text{ mL} > V_2 = 23.66 \text{ mL}$, 所以, 混合碱中含有 NaOH 和 Na_2CO_3

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3\% &= \frac{23.66 \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 105.99}{0.9476} \times 100\% \\ &= 73.71\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{NaOH}\% &= \frac{(34.12 - 23.66) \times 10^{-3} \times 0.2785 \times 40.01}{0.9476} \times 100\% \\ &= 12.30\% \end{aligned}$$

4.16 称取混合碱试样 0.6524g, 以酚酞为指示剂, 用 $0.1992 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 标准溶液滴定至终点, 用去酸溶液 21.76mL。再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去酸溶液 27.15 mL。求试样中各组分的质量分数。

解: 因为 $V_2 = 27.15 \text{ mL} > V_1 = 21.76 \text{ mL}$, 所以, 混合碱中含有 NaHCO_3 和 Na_2CO_3

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{21.76 \times 10^{-3} \times 0.1992 \times 105.99}{0.6524} \times 100\%$$

$$= 70.42\%$$

$$\text{NaHCO}_3\% = \frac{0.1992 \times (27.15 - 21.76) \times 10^{-3} \times 84.01}{0.6524} \times 100\%$$

$$= 13.83\%$$

4.17 一试样仅含 NaOH 和 Na₂CO₃，一份重 0.3515g 试样需 35.00mL 0.1982 mol · L⁻¹HCl 溶液滴定到酚酞变色，那么还需再加入多少毫升 0.1982 mol · L⁻¹HCl 溶液可达到以甲基橙为指示剂的终点？并分别计算试样中 NaOH 和 Na₂CO₃ 的质量分数

解：设 NaOH 含量为 $x\%$ ，Na₂CO₃ 含量为 $y\%$ ，需 V ml HCl，则

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{y}{100} = \frac{v \times 0.1982 \times 10^{-3} \times 106.0}{0.3515} \\ \frac{x}{100} = \frac{(35.00 - v) \times 10^{-3} \times 0.1982 \times 40.01}{0.3515} \\ \frac{x}{100} + \frac{y}{100} = 1 \end{array} \right.$$

$$\text{解得 } V = 5.65\text{mL}, X = 66.21, y = 33.77$$

4.18 一瓶纯 KOH 吸收了 CO₂ 和水，称取其混匀试样 1.186g，溶于水，稀释至 500.0mL，吸取 50.00 mL，以 25.00 mL 0.08717 mol · L⁻¹HCl 处理，煮沸驱除 CO₂，过量的酸用 0.02365 mol · L⁻¹NaOH 溶液 10.09mL 滴至酚酞终点。另取 50.00mL 试样的稀释液，加入过量的中性 BaCl₂，滤去沉淀，滤液以 20.38 mL 上述酸溶液滴至酚酞终点。计算试样中 KOH、K₂CO₃ 和 H₂O 的质量分数。

$$\text{解：KOH}\% = \frac{20.38 \times 10^{-3} \times 0.08717 \times 56.11 \times 56.11}{1.186 \times \frac{1}{10}} \times 100\%$$

$$= 84.05\%$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 =$$

$$\frac{\frac{1}{2} \times (0.08717 \times 25.00 \times 10^{-3} - 20.38 \times 10^{-3} \times 0.08717 - 0.02365 \times 10.09 \times 10^{-3}) \times 138.}{1.186 \times \frac{1}{10}} \times 100\%$$

$$= 9.56\%$$

$$\text{H}_2\text{O}\% = 1 - 84.05\% - 9.56\% = 6.39\%$$

4.19 有一 Na_3PO_4 试样, 其中含有 Na_2HPO_4 。称取 0.9974 g, 以酚酞为指示剂, 用 $0.2648\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至终点, 用去 16.97mL, 再加入甲基橙指示剂, 继续用 $0.2648\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至终点时, 又用去 23.36 mL。求试样中 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 的质量分数。

$$\begin{aligned}\text{解: } \text{Na}_3\text{PO}_4\% &= \frac{0.2648 \times 16.97 \times 10^{-3} \times 163.94}{0.9974} \times 100\% \\ &= 73.86\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{HPO}_4\% &= \frac{0.2648 \times (23.36 - 16.97) \times 10^{-3} \times 141.96}{0.9974} \times 100\% \\ &= 24.08\%\end{aligned}$$

4.20 称取 25.00g 土壤试样置于玻璃钟罩的密闭空间内, 同时也放入盛有 100.0mLNaOH 溶液的圆盘以吸收 CO_2 , 48h 后吸取 25.00mLNaOH 溶液, 用 13.58mL $0.1156\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液滴定至酚酞终点。空白试验时 25.00mLNaOH 溶液需 25.43 mL 上述酸溶液, 计算在细菌作用下土壤释放 CO_2 的速度, 以 $\text{mgCO}_2 / [\text{g}(\text{土壤}) \cdot \text{h}]$ 表示。

$$\text{解: } n(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}), \quad n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$$

$$\begin{aligned}\text{释放 } \text{CO}_2 \text{ 的速度} &= \frac{(25.43 - 13.58) \times 10^{-3} \times 0.1156 \times 44.01 \times 4 \times 1000}{25.00 \times 48} \\ &= 0.2010\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\end{aligned}$$

4.21 磷酸盐溶液需用 12.25mL 标准酸溶液滴定至酚酞终点, 继续滴定需再加 36.75mL 酸溶液至甲基橙终点, 计算溶液的 pH。

解: 由题义可知磷酸盐溶液是由 $\text{PO}_4^{3-} + \text{HPO}_4^{2-}$ 组成的缓冲溶液,

设酸的浓度为 c , 磷酸盐的体积为 v , 则

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{c \times 12.25 \times 10^{-3}}{v}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{c \times (36.75 - 12.25) \times 10^{-3}}{v}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} \times K_a$$

$$c(\text{H}^+) = 4.4 \times 10^{-13} \times \frac{\frac{c \times (36.75 - 12.25) \times 10^{-3}}{v}}{\frac{c \times 12.25 \times 10^{-3}}{v}}$$

$$=8.8 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=12.06$$

4.22 称取硅酸盐试样 0.1000g，经熔融分解，沉淀 K_2SiF_6 ，然后过滤、洗净，水解产生的 HF 用 $0.1477 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 标准溶液滴定。以酚酞作指示剂，耗去标准溶液 24.72 mL。计算试样中 SiO_2 的质量分数。

$$\text{解: } n(\text{SiO}_2) = \frac{1}{4} n(\text{NaOH})$$

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\frac{1}{4} \times 0.1477 \times 24.72 \times 10^{-3} \times 60.08}{0.1000} \times 100\%$$

$$=54.84\%$$

4.23 欲检测贴有“3% H_2O_2 ”的旧瓶中 H_2O_2 的含量，吸取瓶中溶液 5.00 mL，加入过量 Br_2 ，发生下列反应：



作用 10min 后，赶去过量的 Br_2 ，再以 $0.3162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液滴定上述反应产生的 H^+ 。需 17.08mL 达到终点，计算瓶中 H_2O_2 的含量(以 g / 100mL 表示)。

$$\text{解: } n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH})$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 的含量} = \frac{0.3168 \times 7.08 \times 10^{-3} \times 34.02 \times \frac{1}{2}}{5} \times 100$$

$$=1.837 \left(\frac{\text{g}}{100\text{ml}} \right)$$

4.24 有一 $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ 混合试液，吸取 25.00 mL，用甲基红—溴甲酚绿指示终点，需

$0.1992 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 21.22mL，另取 25.00mL 试液，加入甘露醇后，需 38.74mL

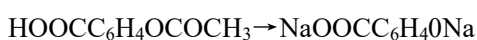
上述碱溶液滴定至酚酞终点，求试液中 HCl 与 H_3BO_3 的含量，以 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示。

$$\text{解: HCl 的含量} = \frac{0.1992 \times 21.22 \times 10^{-3} \times 36.46 \times 1000}{25.00} = 6.165 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 的含量} = \frac{0.1992 \times (38.74 - 21.22) \times 10^{-3} \times 61.83 \times 1000}{25.00} = 8.631 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

4.25 阿司匹林即乙酰水杨酸，其含量可用酸碱滴定法测定。称取试样 0.2500 g，准确加入 50.00 mL 0.1020 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液，煮沸，冷却后，再以 C (H₂SO₄) = 0.05264 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液 23.75 mL 回滴过量的 NaOH，以酚酞指示终点，求试样中乙酰水杨酸的质量分数。

已知：反应式可表示为



HOOC-C₆H₄-COCH₃ 的摩尔质量为 180.16 g · mol⁻¹。

$$\text{解: } n(\text{乙酰水杨酸}) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) - n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\begin{aligned} \text{乙酰水杨酸} \% &= \frac{(0.1020 \times 50.00 \times 10^{-3} - 0.05264 \times 23.75 \times 10^{-3} \times 2) \times \frac{1}{2} \times 180.16}{0.2500} \times 100 \% \\ &= 93.67 \% \end{aligned}$$

4.26 一份 1.992 g 纯酯试样，在 25.00 mL 乙醇—KOH 溶液中加热皂化后，需用 14.73 mL 0.3866 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液滴定至溴甲酚绿终点。25.00 mL 乙醇—KOH 溶液空白试验需用 34.54 mL 上述酸溶液。试求酯的摩尔质量。

$$\text{解: } n(\text{酯}) = (34.54 - 14.73) \times 10^{-3} \times 0.3866 \times 2 = 0.1532 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M = \frac{1.992}{0.01532} = 130.1 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

4.27 有机化学家欲求得新合成醇的摩尔质量，取试样 55.0 mg，以醋酸酐法测定时，需用 0.0969 mol · L⁻¹ NaOH 10.23 mL。用相同量醋酸酐作空白试验时，需用同一浓度的 NaOH 溶液 14.71 mL 滴定所生成的酸，试计算醇的相对分子质量，设其分子中只有一个 —OH。

解：由题义知

$$2n(\text{醋酸酐}) = n(\text{NaOH})_{\text{空白}}$$

$$2n(\text{醋酸酐}) - n(\text{醇}) = n(\text{NaOH})_{\text{样}}$$

$$\text{所以, } n(\text{醇}) = n(\text{NaOH})_{\text{空白}} - n(\text{NaOH})_{\text{样}}$$

$$M(\text{醇}) = \frac{55.0}{0.09690 \times (14.71 - 10.23)} = 126.7$$

4.28 有一纯的(100%)未知有机酸 400mg, 用 $0.09996 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定, 滴定曲线表明该酸为一元酸, 加入 32.80 mL NaOH 溶液时到达终点。当加入 16.40 mL NaOH 溶液时, pH 为 4.20。根据上述数据求: (1)酸的 pK_a ; (2)酸的相对分子质量; (3)如酸只含 C、H、O, 写出符合逻辑的经验式(本题中 C 二 12、H 二 1、O 二 16)。

$$\text{解: (1) } M = \frac{0.400}{0.3280 \times 0.09996} = 122$$

当加入 16.40 mL NaOH 时, 溶液体积为 V mL

$$c(\text{HA}) = \frac{0.09996 \times 0.03280 - 0.01640 \times 0.09996}{V \times 10^{-3}}$$

$$c(\text{A}^-) = \frac{0.01640 \times 0.09996}{V \times 10^{-3}}$$

$$10^{-4.2} = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \times K_a$$

$$K_a = 10^{-4.2}, \text{p}K_a = 4.20$$

(2) 该酸为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 。

第五章 配位滴定法

思考题

1. EDTA 与金属离子的配合物有哪些特点?

答: (1): 配位比 1: 1, 具有较高的稳定性。配位反应完全。

(2): 带电荷, 水溶性好, 反应速度快。

(3): 无色金属离子与 EDTA 形成的配合物仍为无色容易用指示剂判断滴定终点。

但有色金属离子与 EDTA 形成的配合物颜色加深。

以上三个特点刚好符合滴定分析要求, 适合滴定。

2. 配合物的稳定常数与条件稳定常数有什么不同? 为什么要引用条件稳定

常数?

答：(1)：稳定常数所表现的环境为只存在着主反应，大小只与温度有关；而条件稳定常数表现的环境存在着诸多副反应。更符合实际情况。

(2)：因为副反应对主反应有着不同程度的影响，所以要引用条件稳定常数来反映（描述）这些副反应对主反应的影响程度。

3. 在配位滴定中控制适当的酸度有什么重要意义？实际应用时应如何全面考虑选择滴定时的 pH？

答：(1)：用缓冲溶液控制适当的酸度，使 EDTA 的酸效应不致太大，

$K'_{MY} \times c \geq 10^6$ 否则，主反应不能反应完全；另一方面，使金属离子稳定存在于溶液中，不致因羟基配位效应而沉淀，导致无法滴定。

(2)：选择滴定时的 pH 时，既要考虑酸效应，又要考虑羟基配位效应，从而选出最合适的 pH 范围。

4. 金属指示剂的作用原理如何？它应具备哪些条件？

答：(1)：金属指示剂是一些有机配位剂，可与金属离子形成有色配合物，其颜色与游离指示剂不同，因而能指示滴定过程中金属离子浓度的变化情况。

(2)：在滴定的 pH 范围内，游离指示剂和指示剂金属离子配合物两者的颜色应有显著的差别，这样才能使终点颜色变化明显。

(3)：指示剂金属离子配合物应易溶于水。

5. 为什么使用金属指示剂时要限定 pH？为什么同一种指示剂用于不同金属离子滴定时，适宜的 pH 条件不一定相同？

答：(1)：只有限定适宜的 pH，指示剂与金属离子配合物颜色的变化才显著。

(2)

滴定过程要求选择的配位指示剂在 pM 突跃范围内变色。滴定终点和化学计量点的关系可以表示为：

$$pM_{ep} = pM_{sp} \pm \Delta pM$$

其中 pM_{ep} 是化学计量点，与 K'_{MY} 有关； ΔpM 是误差允许的突跃范围； pM_{ep} 是滴定终点，一方面指示剂的变色范围必须落在 pM_{ep} 以内。

另一方面指示剂的变色范围和酸碱指示剂类似与 $K_{MIn'}$ 大小有关， $K_{MIn'}$ 大小决定于金属离子种类，溶液 pH 值等条件。因此改变 pH 值可以影响 $K_{MIn'}$ ，也就影响了变色范围；使 pM 落在 pM_{ep} 以内。

综上所述，该思考题可以简答为：同一种指示剂用于不同金属离子滴定时，不同金属离子和指示剂配位的 $K_{MIn'}$ 不同，必须调整 pH 使 $pK_{MIn'}$ 落在滴定突跃范围之内。造成适宜的 pH 条件也不一定相同。

附金属指示剂理想变色条件

$$pM = \lg K_{MIn'} - \lg \frac{[MIn]}{[In']} \quad pM = \lg K_{MIn'} \pm 1$$

6. 什么是金属指示剂的封闭和僵化？如何避免？

答：如果指示剂与金属离子形成更稳定的配合物而不能被 EDTA 置换，则虽加入过量的 EDTA 也达不到终点，这种现象称为指示剂的封闭。想避免这种现象，可以加入适当的配位剂来掩蔽能封闭指示剂的离子。

指示剂与金属离子形成的配合物如果是胶体或沉淀，在滴定时指示剂与 EDTA 的置换作用将因进行缓慢而使终点拖长，这种现象称为指示剂的僵化。想避免这种现象，可以加入有机溶剂或将溶液加热，以增大有关物质的溶解度及加快反应速率，接近终点时要缓慢滴定，剧烈振摇。

7. 两种金属离子 M 和 N 共存时，什么条件下才可用控制酸度的方法进行分别滴定？

答：M 和 N 的金属配合物的稳定性常数差值 $\Delta \lg K \geq 5$ 时即可。

8. 掩蔽的方法有哪些？各运用于什么场合？为防止干扰，是否在任何情况下都能使用掩蔽方法？

答：(1)：配位掩蔽法，其适用场合为：

a：干扰离子与掩蔽剂形成的配合物远比与 EDTA 形成的配合物稳定，且形成的配合物应为无色或浅色的，不影响终点的判断。

b：掩蔽剂不与待测离子配位，即使形成配合物，其稳定性也应远小于待测离子与 EDTA 配合物的稳定性。

(2)：沉淀滴定法，其使用场合为：

a: 生成的沉淀物溶解度要小, 使反应完全。

b: 生成的沉淀物是无色或浅色致密的, 最好是晶形沉淀, 其吸附能力很弱。

(3): 氧化还原掩蔽法, 其使用场合为:

干扰离子的氧化性或还原性较强, 可用还原剂(如: 坏血酸, 羟胺, 联胺, 硫脲, 半胱氨酸等)和氧化剂(如铬离子)使之变成不同价态的与 EDTA 配合物稳定常数较低的离子。

14. 用返滴定法测定铝离子含量时: 首先在 pH=3 左右加入过量的 EDTA 并加热, 使铝离子配位, 试说明选择此 pH 的理由。

答: 这样做是为了防止铝离子水解而形成多核羟基配合物, 进而无法使滴定准确进行。

第五章 习题

5.1 计算 pH=5 时 EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 。若此时 EDTA 各种存在形式的总浓度为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $[Y^{4-}]$ 为多少?

答案: (1) EDTA 的 $K_1 \sim K_6$: $10^{10.26}$, $10^{6.16}$, $10^{2.67}$, $10^{2.0}$, $10^{1.6}$, $10^{0.9}$

$$\beta_1 \sim \beta_6: 10^{10.26}, 10^{16.42}, 10^{19.09}, 10^{21.09}, 10^{22.69}, 10^{23.59}$$

pH=5.0 时:

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(H)} &= 1 + [H^+] \beta_1 + [H^+]^2 \beta_2 + [H^+]^3 \beta_3 + [H^+]^4 \beta_4 + [H^+]^5 \beta_5 + [H^+]^6 \beta_6 \\ &= 1 + 10^{5.26} + 10^{6.42} + 10^{4.09} + 10^{1.09} + 10^{-2.31} + 10^{-6.41} \\ &= 10^{6.45}\end{aligned}$$

$$(2) [Y^{4-}] = \frac{0.020}{10^{6.45}} = 7.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5.2 pH=5 时, 锌和 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少? 假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (不考虑羟基配位等副反应)。pH=5 时, 能否用 EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} ?

答案: 查表 5-2: 当 pH=5.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$, Zn^{2+} 与 EDTA 浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg K' = \lg K_{\text{稳}} - \lg \alpha_{Y(H)} = 16.50 - 6.46 = 10.05 > 8$, 可以滴定。

5.3 假设 Mg^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 pH=6 时, 镁与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少(不考虑羟基配位等副反应)? 并说明在此 pH 条件下能否用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+} 。如不能滴定, 求其允许的最小 pH。

答案: (1) 查表 5-2: 当 pH=6.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 4.65$, $\lg K' = \lg K_{\text{稳}} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8.69 - 4.65 = 4.04$, $\lg K' < 8$, $\therefore$ 不能滴定

(2) $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{\text{稳}} - 8 = 0.69$, 查表 5-2 得 pH ≈ 9.6 。

5.4 试求以 EDTA 滴定浓度各为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液时所允许的最小 pH。

答案: (1) Fe^{3+} : $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{\text{稳}} - 8 = 25.1 - 8 = 17.1$, 查表 5-2 得 $\text{pH} \approx 1.2$

(2) Fe^{2+} : $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{\text{稳}} - 8 = 14.33 - 8 = 6.33$, 查表 5-2 得 $\text{pH} \approx 5.1$

5.5 计算用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 离子溶液时的适宜酸度范围。

答案: (1) $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg c K_{\text{稳}} - 6 = \lg (0.0200 \times 10^{18.80}) - 6 = 11.1$, 查表 5-2 得 $\text{pH} \approx 2.8$

$$(2) [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Cu}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{0.0200}} = 1.1 \times 10^{-9}, \quad \text{pH} = 5.0, \quad \therefore \text{pH 范围: } 2.8 \sim 5.0$$

5.6 称取 0.1005 g 纯 CaCO_3 溶解后, 用容量瓶配成 100 mL 溶液。吸取 25 mL , 在 $\text{pH} > 12$ 时, 用钙指示剂指示终点, 用 EDTA 标准溶液滴定, 用去 24.90 mL 。试计算:

(1) EDTA 溶液的浓度;

(2) 每毫升 EDTA 溶液相当于多少克 ZnO 和 Fe_2O_3 。

$$\text{答案: (1) } c(\text{EDTA}) = \frac{m \times \frac{25.00}{250.0}}{M_{\text{CaCO}_3} V \times 10^{-3}} = \frac{0.1005 \times \frac{25.00}{100.0}}{100.1 \times 24.90 \times 10^{-3}} = 0.01008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) T_{\text{ZnO/EDTA}} = c(\text{EDTA}) \times M_{\text{ZnO}} \times 10^{-3} = 0.01008 \times 81.04 \times 10^{-3} = 0.008204 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EDTA}} = \frac{1}{2} c(\text{EDTA}) \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0.01008 \times 159.7 \times 10^{-3} = 0.008048 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

5.7 用配位滴定法测定氯化锌 (ZnCl_2) 的含量。称取 0.2500 g 试样, 溶于水后, 稀释至 250 mL , 吸取 25.00 mL , 在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时, 用二甲酚橙作指示剂, 用 $0.01024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定, 用去 17.61 mL 。试计算试样中含 ZnCl_2 的质量分数。

答案:

$$\omega_{\text{ZnCl}_2} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{ZnCl}_2} \times \frac{250.0}{25.00}}{m_s} \times 100\% = \frac{0.01024 \times 17.61 \times 10^{-3} \times 136.3 \times \frac{250.0}{25.00}}{0.2500} \times 100\% = 98.31\%$$

5.8 称取 1.032 g 氧化铝试样, 溶解后移入 250 mL 容量瓶, 稀释至刻度。吸取 25.00 mL , 加入 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.505 \text{ mg/mL}$ 的 EDTA 标准溶液 10.00 mL , 以二甲酚橙为指示剂, 用 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 标准溶液进行返滴定, 至红紫色终点, 消耗 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 标准溶液 12.20 mL 。已知 1 mL $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液相当于 0.6812 mL EDTA 溶液。求试样中 Al_2O_3 的质量分数。

答案: 25.00 mL 溶液中 Al_2O_3 的质量为 $m = 1.505 \times (10.00 - 0.6812 \times 12.20) = 2.542 \text{ mg}$,

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m \times \frac{250.0}{25.00} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\% = \frac{2.542 \times \frac{250.0}{25.00} \times 10^{-3}}{1.032} \times 100\% = 2.46\%$$

5.9 用 $0.01060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取 100.0 mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{pH} = 10$ 时滴定, 消耗 EDTA 31.30 mL 。另取一份 100.0 mL 水样, 加 NaOH 使呈强碱性, 使 Mg^{2+} 成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 用钙指示剂指示终点, 继续用 EDTA 滴定, 消耗 19.20 mL 。计算:

(1) 水的总硬度 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)

(2) 水中钙和镁的含量 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{MgCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)

$$\text{答案: (1) 总硬} = \frac{c_{\text{EDTA}} M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times 31.30 \times 100.1}{100.0 \times 10^{-3}} = 332.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) \text{ 钙含量} = \frac{cV_{\text{EDTA}}M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times 19.20 \times 100.1}{100.0 \times 10^{-3}} = 203.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{镁含量} = \frac{cV_{\text{EDTA}}M_{\text{MgCO}_3}}{V_{\text{水}} \times 10^{-3}} = \frac{0.01060 \times (31.30 - 19.20) \times 84.32}{100.0 \times 10^{-3}} = 108.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

5.10 分析含铜、锌、镁合金时，称取 0.5000g 试样，溶解后用容量瓶配成 100mL 试液。吸取 25.00mL，调至 pH=6，用 PAN 作指示剂，用 0.05000mol · L⁻¹ EDTA 标准溶液滴定铜和锌，用去 37.30mL。另外又吸取 25.00mL 试液，调至 pH=10，加 KCN 以掩蔽铜和锌，用同浓度 EDTA 溶液滴定 Mg²⁺，用去 4.10mL，然后再滴加甲醛以解蔽锌，又用同浓度 EDTA 溶液滴定，用去 13.40mL。计算试样中铜、锌、镁的质量分数。

$$\text{答案：(1) } \omega_{\text{Mg}} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Mg}}}{M_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = \frac{0.05000 \times 4.10 \times 10^{-3} \times 24.30}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 3.99\%$$

$$(2) \omega_{\text{Zn}} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Zn}}}{M_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = \frac{0.05000 \times 13.40 \times 10^{-3} \times 65.39}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 35.05\%$$

$$(3) \omega_{\text{Cu}} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Cu}}}{M_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = \frac{0.05000 \times (37.30 - 13.40) \times 10^{-3} \times 63.55}{0.5000 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 60.75\%$$

5.11 称取含 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 试样 0.2015g，溶解后，在 pH=2.0 时以磺基水杨酸为指示剂，加热至 50℃ 左右，以 0.02008 mol · L⁻¹ 的 EDTA 滴定至红色消失，消耗 EDTA 15.20mL。然后加入上述 EDTA 标准溶液 25.00mL，加热煮沸，调节 pH=4.5，以 PAN 为指示剂，趁热用 0.02112 mol · L⁻¹ Cu²⁺ 标准溶液返滴定，用去 8.16mL。计算试样中 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的质量分数。

$$\text{答案：(1) } \omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2}cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_s} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} \times 0.02008 \times 15.20 \times 10^{-3} \times 159.69}{0.2015} \times 100\% = 12.09\%$$

$$(2) \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2}(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Cu}^{2+}}V_{\text{Cu}^{2+}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \times (0.02008 \times 25.00 - 0.02112 \times 8.16) \times 10^{-3} \times 101.96}{0.2015} \times 100\% = 8.34\%$$

5.12 分析含铅、铋和镉的合金试样时，称取试样 1.936g，溶于 HNO₃ 溶液后，用容量瓶配成 100.0mL 试液。吸取该试液 25.00mL，调至 pH 为 1，以二甲酚橙为指示剂，用 0.02479 mol · L⁻¹ EDTA 溶液滴定，消耗 25.67mL，然后加六亚甲基四胺缓冲溶液调节 pH=5，继续用上述 EDTA 滴定，又消耗 EDTA 24.76mL。加入邻二氮菲，置换出 EDTA 配合物中的 Cd²⁺，然后用 0.02174mol · L⁻¹ Pb(NO₃)₂ 标准溶液滴定游离 EDTA，消耗 6.76mL。计算合金中铅、铋和镉的质量分数。

$$\text{答案：(1) } \omega_{\text{Bi}} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Bi}}}{m_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = \frac{0.02479 \times 25.67 \times 10^{-3} \times 209.0}{1.936 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 27.48\%$$

$$(2) \omega_{\text{Cd}} = \frac{cV \times 10^{-3} \times M_{\text{Cd}}}{m_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = \frac{0.02174 \times 6.76 \times 10^{-3} \times 112.4}{1.936 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 3.41\%$$

$$(3) \omega_{\text{Pb}} = \frac{(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Pb}^{2+}}V_{\text{Pb}^{2+}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{Pb}}}{m_s \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\%$$

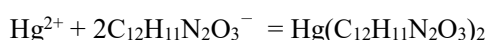
$$= \frac{(0.02479 \times 24.76 - 0.02174 \times 6.76) \times 10^{-3} \times 207.2}{1.936 \times \frac{25.00}{100.0}} \times 100\% = 19.98\%$$

5.13 称取含锌、铝的试样 0.1200g, 溶解后调至 pH 为 3.5, 加入 50.00mL 0.02500mol·L⁻¹ EDTA 溶液, 加热煮沸, 冷却后, 加醋酸缓冲溶液, 此时 pH 为 5.5, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.02000mol·L⁻¹ 标准锌溶液滴定至红色, 用去 5.08mL。加足量 NH₄F, 煮沸, 在用上述锌标准溶液滴定, 用去 20.70mL。计算试样中锌、铝的质量分数。

答案: $\omega_{\text{Al}} = \frac{0.02000 \times 20.70 \times 10^{-3} \times 26.98}{0.1200} \times 100\% = 9.31\%$

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{[(0.02500 \times 50.00 - 0.02000 \times (20.70 + 5.08)) \times 10^{-3} \times 65.39]}{0.1200} \times 100\% = 40.02\%$$

5.14 称取苯巴比妥钠 (C₁₂H₁₁N₂O₃Na, 摩尔质量为 254.2g·mol⁻¹) 试样 0.2014g, 溶于稀碱溶液中并加热 (60℃) 使之溶解, 冷却后, 加入醋酸酸化并移入 250mL 容量瓶中, 加入 0.03000mol·L⁻¹ Hg(ClO₄)₂ 标准溶液 25.00mL, 稀释至刻度, 放置待下述反应发生:



过滤弃去沉淀, 滤液用干烧杯接收。吸取 25.00mL 滤液, 加入 10mL 0.01mol·L⁻¹ MgY 溶液, 释放出的 Mg²⁺ 在 pH=10 时以铬黑 T 为指示剂, 用 0.0100mol·L⁻¹ EDTA 滴定至终点, 消耗 3.60mL。计算试样中苯巴比妥钠的质量分数。

答案:

$$\frac{(0.03000 \times 25.00 - 0.0100 \times 3.60 \times \frac{250.0}{25.00}) \times 10^{-3} \times 2 \times 254.2}{0.2014} \times 100\% = 98.45\%$$

第六章 氧化还原滴定法

思考题答案

1. 处理氧化还原平衡时, 为什么引入条件电极电位? 外界条件对条件电极电位有何影响?

答: (1) 在能斯特方程中, 是用离子的活度而非离子的浓度计算可逆氧化还原电对的电位。实际上通常知道的是离子的浓度而不是活度, 往往忽略溶液中离子强度的影响, 以浓度代替活度进行计算。但实际上, 溶液浓度较大时, 溶液中离子强度不可忽略, 且溶液组成的改变 (即有副反应发生) 也会影响电极的电对电位, 为考虑此两种因素的影响, 引入了条件电极电位。

(2) 副反应: 加入和氧化态产生副反应 (配位反应或沉淀反应) 的物质, 使电对电极电位减小; 加入和还原态产生副反应 (配位反应或沉淀反应) 的物质, 使电对电极电位增加。另外有 H⁺ 或 OH⁻ 参加的氧化还原半反应, 酸度影响电极电位, 影响结果视具体情况而定。离子强度的影响与副反应相比一般可忽略。

2. 为什么银还原器 (金属银浸于 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液中) 只能还原 Fe³⁺ 而不能还原 Ti(IV)?

试由条件电极电位的大小加以说明。

答: 金属银浸于 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液中产生 AgCl 沉淀。

$$\begin{aligned} \varphi^0 &= \varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg [\text{Ag}^+] \\ &= \varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} \end{aligned}$$

在 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液中

$$\begin{aligned}\varphi^{0'} &= \varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059 \lg K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \\ &= 0.80 + 0.059 \lg 10^{-9.50} = 0.24(\text{V})\end{aligned}$$

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中, $\varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.70$, $\varphi^{0'}(\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}) = -0.04$, 故银还原器(金属银浸于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中)只能还原 Fe^{3+} 而不能还原 Ti(IV) 。

3. 如何判断氧化还原反应进行的完全程度? 是否平衡常数大的氧化还原反应都能用于氧化还原滴定中? 为什么?

答: (1) 根据条件平衡常数判断, 若滴定允许误差为 0.1% , 要求 $\lg K \geq 3(n_1 + n_2)$, 即 $(E_1^{0'} - E_2^{0'})n / 0.059 \geq 3(n_1 + n_2)$, n 为 n_1, n_2 的最小公倍, 则

$$n_1 = n_2 = 1, \quad \lg K \geq 3(1+1) \geq 6, \quad E_1^{0'} - E_2^{0'} \geq 0.35 \text{V}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 2, \quad \lg K \geq 3(1+2) \geq 9, \quad E_1^{0'} - E_2^{0'} \geq 0.27 \text{V};$$

$$n_1 = n_2 = 2, \quad \lg K \geq 3(1+1) \geq 6, \quad E_1^{0'} - E_2^{0'} \geq 0.18 \text{V} \quad (E^{0'} = \varphi^0)$$

(2) 不一定。虽然 K' 很大, 但如果反应不能以一定的化学计量关系或反应的速率很慢, 都不能用于氧化还原滴定中。

4. 影响氧化还原反应速率的主要因素有哪些? 如何加速反应的进行?

答: 影响氧化还原反应速率的主要因素有反应物的浓度, 温度, 催化剂, 诱导作用; 增加反应物的浓度, 或升高溶液的温度, 或加入正催化剂, 或有诱导反应存在等都可加速反应的完成。

5. 解释下列现象:

(1) 将氯水慢慢加入到含有 Br^- 和 I^- 的酸性溶液中, 以 CCl_4 萃取, CCl_4 层变为紫色, 如继续加氯水, CCl_4 层的紫色消失而呈红褐色。

答: $\varphi^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{V}$, $\varphi^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.08 \text{V}$, $\varphi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{V}$,

(1) 滴加氯水, I_2 先析出, 故 CCl_4 层为紫色; 若继续滴加氯水, I^- 浓度逐渐减小, I_2/I^- 电对的电极电位增加, 当增加到与 Br_2/Br^- 电对电极电位相等时, Cl_2 同时氧化 Br^- 和 I^- , Br_2 和 I_2 一起析出, CCl_4 层呈红褐色。

(2) 虽然 $\varphi^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) > \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$, 从电位的大小看, 应该 I_2 氧化 Cu^+ , 但是 Cu^+ 却能将 I^- 氧化为 I_2 。

答: 当 I^- 浓度较大时, $2\text{Cu} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ 反应生成沉淀, 使 $[\text{Cu}^+]$ 降低, 则 $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 增加, 使 $\varphi^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) < \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$, 反应向右进行。

(3) 用 KMnO_4 溶液滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时, 滴入 KMnO_4 溶液的红色褪去的速度由慢到快。

答: 在反应 $\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 中, Mn^{2+} 起催化作用, 反应刚开始, $[\text{Mn}^{2+}]$ 少, 随着 Mn^{2+} 浓度的增加, 使反应速度加快, 故 KMnO_4 溶液的红色褪去的速度由慢到快。

(4) Fe^{2+} 的存在加速 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应。

答: 在反应 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 中, 有 Mn(VI) 、 Mn(V) 、 Mn(IV) 、 Mn(III) 等不稳定的中间价态离子, 它们均能与 Cl^- 起反应, 从而加速 KMnO_4 氧化

Cl⁻的反应。

(5) 以 K₂Cr₂O₇ 标定 Na₂S₂O₃ 溶液浓度时, 是使用间接碘量法。能否用 K₂Cr₂O₇ 溶液直接滴定 Na₂S₂O₃ 溶液? 为什么?

答: 因 Cr₂O₇²⁻ 与 S₂O₃²⁻ 反应产物不单一, 无定量关系, 反应不能定量地进行, 故不能用 K₂Cr₂O₇ 溶液直接滴定 Na₂S₂O₃ 溶液。

6. 哪些因素影响氧化还原滴定的突跃范围的大小? 如何确定化学计量点时的电极电位?

答: (1) 对于反应 $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_2\text{Red}_1 + n_1\text{Ox}_2$

$$\text{化学计量点前 } 0.1\%: \varphi = \varphi^{\theta'}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} = \varphi^{\theta'}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} + \frac{3 \times 0.059}{n_2}$$

$$\text{化学计量点后 } 0.1\%: \varphi = \varphi^{\theta'}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} = \varphi^{\theta'}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - \frac{3 \times 0.059}{n_1}$$

所以凡能影响两条件电极电位的因素(如滴定时的介质)都将影响滴定突跃范围, 此外与 n_1, n_2 有关, 但与滴定剂及被测溶液的浓度无关。

(2) 对于可逆对称氧化还原反应: $\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta'} + n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$, 与氧化剂和还原剂的浓度无关;

对可逆不对称氧化还原反应 $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = a n_2\text{Red}_1 + b n_1\text{Ox}_2$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta'} + n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \lg \frac{b[\text{Ox}_2]^{b-1}}{a[\text{Red}_1]^{a-1}} \quad \text{与氧化剂和还原剂的浓度有关}$$

对有 H⁺ 参加的氧化还原反应, 还与[H⁺]有关。

7. 氧化还原滴定中, 可用哪些方法检测终点? 氧化还原指示剂为什么能指示滴定终点?

答: (1) 电位滴定法可用指示剂(自身指示剂、专属指示剂和氧化还原指示剂)确定终点。

(2) 氧化还原指示剂本身具有氧化还原性质, 其氧化态和还原态具有不同颜色, 可利用其氧化或还原反应发生颜色变化以指示终点。

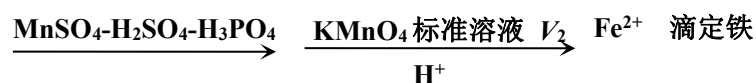
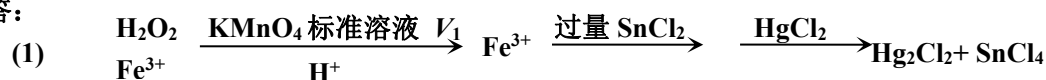
8. 氧化还原滴定之前, 为什么要进行预处理? 对预处理所用的氧化剂或还原剂有哪些要求?

答: (1) 将被测物处理成能与滴定剂迅速、完全, 并按照一定化学计量关系起反应的价态, 或处理成高价态后用还原剂滴定, 或处理成低价态后用氧化剂滴定。

(2) 反应能定量完成且反应速率要快; 反应具有一定的选择性; 过量的氧化剂或还原剂要易于除去。

9. 某溶液含有 FeCl₃ 及 H₂O₂。写出用 KMnO₄ 法测定其中 H₂O₂ 及 Fe³⁺ 的步骤, 并说明测定中应注意哪些问题?

答:



(2) 测 H₂O₂ 及 Fe²⁺ 时, 加滴定剂的速度先慢(滴第一滴溶液待溶液褪色后再滴第二滴, 中间稍快, 接近终点时慢; 测 Fe²⁺ 时, 需加 MnSO₄-H₂SO₄-H₃PO₄ 混合液, 使滴定突跃增加, 终点易于观察, 也避免 Cl⁻ 存在下发生诱导反应。

10. 测定软锰矿中 MnO_2 含量时,在 HCl 溶液中 MnO_2 能氧化 I^- 析出 I_2 , 可以用碘量法测定 MnO_2 的含量,但 Fe^{3+} 有干扰。实验说明,用磷酸代替 HCl 时, Fe^{3+} 无干扰,何故?

答: 磷酸代替 HCl 时: $\text{Fe}^{3+} + 2\text{PO}_4^{3-} = [\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 生成无色配合物 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, 使 $[\text{Fe}^{3+}]$ 降低, 导致 $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 降低, 致使 Fe^{3+} 不能氧化 I^- , 所以 Fe^{3+} 对测定无干扰。

11. 用间接碘量法测定铜时, Fe^{3+} 和 AsO_4^{3-} 都能氧化 I^- 而干扰铜的测定。实验说明, 加入 NH_4HF_2 , 以使溶液的 $\text{pH} \approx 3.3$, 此时铁和砷的干扰都消除, 为什么?

答: $\varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$, $\varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\varphi^\theta(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.56 \text{ V}$

(1) 加入 NH_4HF_2 , 使 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^- 配离子, 由于 FeF_6^- 配离子稳定性很强, 使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位降低到低于碘电对的电极电位, 从而可防止 Fe^{3+} 氧化 I^- 。

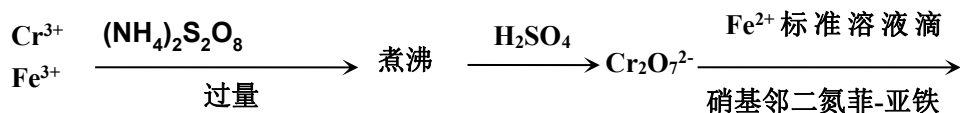
(2) 酸度影响 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的电极电位, 从半反应

$$\varphi^{\theta'} = \varphi^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{H}^+]^2}{\delta_{\text{HAsO}_2}}$$

计算溶液 $\text{pH} \approx 3.3$ 时 (计算略), $\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.44 \text{ V} < \varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$, 故可防止 AsO_4^{3-} 氧化 I^- 。

12. 拟定分别测定一混合试液中 Cr^{3+} 及 Fe^{3+} 的分析方案。

答:



(Fe^{3+} 测定同题 9)

第六章 氧化还原滴定

习题答案:

6.1 计算在 H_2SO_4 介质中, H^+ 浓度分别为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的条件电极电位。(忽略离子强度的影响, 已知 $\varphi^\theta = 1.00 \text{ V}$)

答案: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

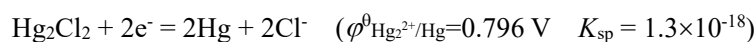
$$\varphi^{\theta'} = \varphi^\theta + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{VO}_2^+} [\text{H}^+]^2}{\alpha_{\text{VO}^{2+}}}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \varphi^{\theta'} = 1.0 + 0.059 \lg 1^2 = 1.00 \text{ V}$$

$$[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \varphi^{\theta'} = 1.0 + 0.059 \lg 0.01^2 = 0.88 \text{ V}$$

6.2 根据 $\varphi^\theta \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 和 Hg_2Cl_2 的溶度积计算 $\varphi^\theta \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 。如果溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 电对的电位为多少?

答案:

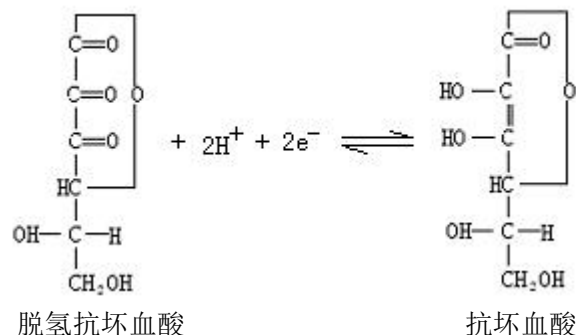


$$\varphi = \varphi^\theta_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}] = \varphi^\theta_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}: \quad \varphi^\theta_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.796 + (0.059 \lg 1.3 \times 10^{-18})/2 = 0.268 \text{ V}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}: \varphi^{\theta} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} = 0.796 + (0.0591 \lg 1.3 \times 10^{-18})/2 - (0.0591 \lg 0.01^2)/2 = 0.386 \text{ V}$$

6.3 找出以下半反应的条件电极电位。(已知 $\varphi^{\theta} = 0.390 \text{ V}$, $\text{pH} = 7$, 抗坏血酸 $\text{pK}_{a1} = 4.10$, $\text{pK}_{a2} = 11.79$)



答案:

半反应设为: $\text{A}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{A}$

$$\varphi^{\theta'} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{A}} [\text{H}^+]}{\alpha_{\text{A}}} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\delta_{\text{A}} [\text{H}^+]}{\delta_{\text{H}_2\text{A}}}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

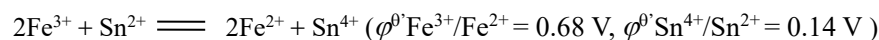
$$= \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-7})^2 + 10^{-4.10} \cdot 10^{-7} + 10^{-4.10} \cdot 10^{-11.79}} = 10^{-2.90}$$

$$\delta_{\text{A}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-15.89}}{10^{-11.10}} = 10^{-4.79}$$

$$\varphi^{\theta'} = 0.39 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-4.79} \cdot (10^{-7})^2}{10^{-2.90}} = -0.079 \text{ V}$$

6.4 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中用 Fe^{3+} 溶液滴定 Sn^{2+} 时, 计算: (1) 此氧化还原反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度; (2) 滴定的电位突跃范围。在此滴定中应选用什么指示剂? 用所选指示剂时滴定终点是否和化学计量点一致?

答案:



$$(1) \lg K' = \frac{\Delta \varphi^{\theta'} \times 2}{0.059} = \frac{(0.68 - 0.14) \times 2}{0.059} = 18.3$$

$$K' = 2.0 \times 10^{18}$$

$$\therefore \lg K' = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} = \lg \frac{(x)^2}{(1-x)^2} \cdot \frac{x}{1-x} = 18.3$$

$$\therefore x = 99.9999 \%$$

$$(2) \text{化学计量点前: } \varphi = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{99.9}{0.1} = 0.23 \text{ V}$$

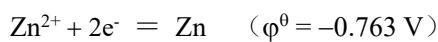
$$\text{化学计量点后: } \varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{0.1}{100} = 0.50 \text{ V}$$

化学计量点: $\varphi_{sp} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.32V$

(3) 选用亚甲基兰作指示剂 ($\varphi^{\theta} \text{In} = 0.36 \text{ V}$)。

6.5 计算 $\text{pH} = 10.0$, $c_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+}/Zn 的溶液中电对的条件电极电位 (忽略离子强度的影响)。已知锌氨配离子的各级累积稳定常数为: $\lg \beta_1 = 2.27$, $\lg \beta_2 = 4.61$, $\lg \beta_3 = 7.01$, $\lg \beta_4 = 9.067$; NH_4^+ 的离解常数为 $K_a = 10^{-9.25}$ 。

答案:



$$\varphi^{\theta'} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Zn}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnNH}_3] + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 + \cdots}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \cdots + \beta_4[\text{NH}_3]^4$$

$$\text{而 } \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = \frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]} = 1 + \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1 + \frac{1}{K_a} [\text{H}^+] = 10^{0.071}$$

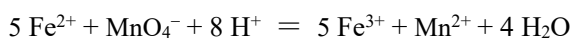
$$\text{又 } \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = c_{\text{NH}_3} / [\text{NH}_3] \quad \text{则 } [\text{NH}_3] = 0.1 / 10^{0.071} = 10^{-0.93}$$

$$\therefore \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} = 1 + 10^{2.27} \cdot 10^{-0.93} + 10^{4.61} \cdot (10^{-0.93})^2 + 10^{7.01} \cdot (10^{-0.93})^3 + 10^{9.06} \cdot (10^{-0.93})^4 = 10^{5.37}$$

$$\varphi^{\theta'} = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{10^{5.37}} = -0.920V$$

6.6 在酸性溶液中用高锰酸钾法测定 Fe^{2+} 时, KMnO_4 溶液的浓度是 $0.02484 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求用 (1) Fe ; (2) Fe_2O_3 ; (3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 表示的滴定度。

答案:



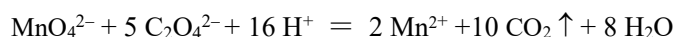
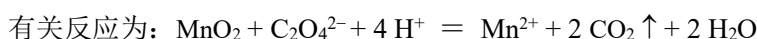
$$T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4} = \frac{5}{1} \cdot \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}}}{1000} = \frac{5}{1} \times \frac{0.02484 \times 55.85}{1000} = 0.006937 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} = \frac{5}{2} \times \frac{0.02484 \times 159.69}{1000} = 0.009917 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{KMnO}_4} = \frac{5}{1} \times \frac{0.02484 \times 278.02}{1000} = 0.03453 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

6.7 称取软锰矿试样 0.5000 g , 在酸性溶液中将试样与 0.6700 g 纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 充分反应, 最后以 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定剩余的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 至终点时消耗 30.00 mL 。计算试样中 MnO_2 的质量分数。

答案:

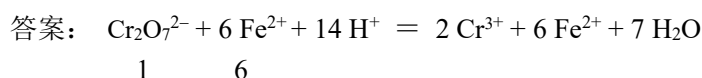


故： $\text{MnO}_2 \sim \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^{2-} \sim 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$$\omega_{\text{MnO}_2} = \frac{\left(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} - \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^{2-}} \right) \cdot M_{\text{MnO}_2}}{m_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\left(\frac{0.6700}{134.00} - \frac{0.02 \times 30.00 \times 5 \times 10^{-3}}{2} \right) \times 86.94}{0.5000} \times 100\% = 60.86\%$$

6.8 称取褐铁矿试样0.4000g，用HCl溶解后，将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。若所用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积（以mL为单位）与试样中 Fe_2O_3 的质量分数相等。求 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液对铁的滴定度。

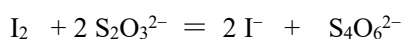
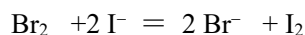


$$\frac{\omega \times c}{1000} = \frac{0.4 \times 2 \times \omega}{100 \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

$$T_{\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{6}{1} \cdot \frac{C \cdot M_{\text{Fe}}}{1000} = \frac{6}{1} \times \frac{0.4 \times 2 \times 1000}{100 \times 6 \times 159.69} \times \frac{55.85}{1000} = 0.002798 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

6.9 盐酸羟氨($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)可用溴酸钾法和碘量法测定。量取20.00 mL KBrO_3 溶液与KI反应，析出的 I_2 用0.1020 mol.L⁻¹溶液滴定，需用19.61 mL。1 mL KBrO_3 溶液相当于多少毫克的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$?

答案：



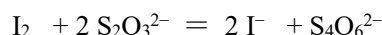
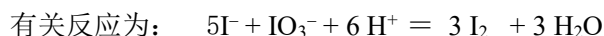
故： $\text{BrO}_3^- \sim 3\text{Br}_2 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$C_{\text{KBrO}_3} = \frac{\frac{1}{6} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{KBrO}_3}} = \frac{\frac{1}{6} \times 0.10200 \times 19.61 \times 10^{-3}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = c(\text{BrO}_3^-) \times M(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 1.158 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

6.10 称取含KI之试样1.000g溶于水。加10 mL 0.05000 mol.L⁻¹ KIO_3 溶液处理，反应后煮沸驱尽所生成的 I_2 ，冷却后，加入过量KI溶液与剩余的 KIO_3 反应。析出 I_2 的需用21.14 mL 0.1008 mol.L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。计算试样中KI的质量分数。

答案：



故： $5\text{I}^- \sim \text{IO}_3^- \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\therefore \omega_{\text{KI}} = \frac{5 \left(n_{\text{IO}_3^-} - \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) \times M_{\text{KI}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\left(\frac{10 \times 0.05}{10^3} - \frac{1}{6} \times \frac{21.14 \times 0.1008}{10^3} \right) \times 5 \times 166.01}{1.000} \times 100\% = 12.02\%$$

6.11 将1.000g钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，加入25.00 mL $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液，然后用 $0.0180 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液7.00 mL回滴剩余的 FeSO_4 溶液。计算钢样中铬的质量分数。

答案：

有关反应为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

$5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

故： $2 \text{Cr} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6 \text{Fe}^{2+}$ $\text{MnO}_4^{2-} \sim 5\text{Fe}^{2+}$

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{\frac{1}{3}(n_{\text{Fe}^{2+}} - 5n_{\text{MnO}_4^-}) \cdot M_{\text{Cr}}}{m_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{1}{3}(0.1000 \times 25.00 - 5 \times 0.0180 \times 7.00) \cdot 10^{-3} \times 52.00}{1.000} \times 100\% = 3.24\%$$

6.12 10.00 mL市售 H_2O_2 （相对密度1.010）需用36.82 mL $0.02400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定，计算试液中 H_2O_2 的质量分数。

答案： $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ = 5 \text{O}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

故： $5 \text{H}_2\text{O}_2 \sim 2 \text{MnO}_4^-$

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\frac{5}{2}n_{\text{MnO}_4^-} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{5}{2} \times 0.02400 \times 36.82 \times 10^{-3} \times 34.02}{1.010 \times 10.00} \times 100\% = 0.7441\%$$

6.13 称取铜矿试样0.6000g，用酸溶解后，控制溶液的pH为3~4，用20.00 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点。1mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液相当于0.004175g KBrO_3 。计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的准确浓度及试样中 Cu_2O 的质量分数。

答案：

有关反应为： $6 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Cu} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{Cu}^+ + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

故： $6 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{BrO}_3^-$

6 mol 167.01 g

$c \times 1 \times 10^{-3}$ 0.004175

$$\therefore C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \times 0.004175}{1 \times 10^{-3} \times 167.01} = 0.1500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

又 $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim 2 \text{Cu} \sim \text{Cu}_2\text{O}$

$$\therefore \omega_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{\frac{1}{2}n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} \times 20.00 \times 0.1500 \times 10^{-3} \times 143.09}{0.6000} \times 100\% = 35.77\%$$

6.14 现有硅酸盐试样1.000g，用重量法测定其中铁及铝时，得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 沉淀共重0.5000 g。将沉淀溶于酸并将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 后，用 $0.03333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至终点时用去25.00 mL。试样中 FeO 及 Al_2O_3 的质量分数各为多少？

答案：

有关反应为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

故: $6 \text{FeO} \sim 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 6 \text{Fe} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

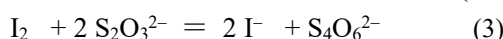
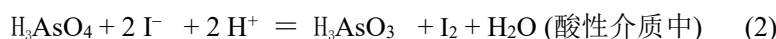
$$\therefore \omega_{\text{FeO}} = \frac{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot M_{\text{FeO}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{6 \times 0.03333 \times 25.00 \times 10^{-3} \times 71.84}{1.00} \times 100\% = 35.92\%$$

$$\text{又 } m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} \times 6 \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(m_{\text{共}} - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3})}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.5000 - \frac{1}{2} \times 6 \times 0.03333 \times 25.00 \times 10^{-3} \times 159.69}{1.000} \times 100\% = 10.08\%$$

6.15 称取含有 As_2O_3 与 As_2O_5 的试样1.500 g, 处理为含 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 的溶液。将溶液调节为弱碱性, 以 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘溶液滴定至终点, 消耗30.00 mL。将此溶液用盐酸调节至酸性并加入过量KI溶液, 释放出的 I_2 再用 $0.3000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗30.00mL。计算试样中 As_2O_3 与 As_2O_5 的质量分数。

答案:



故: $2 \text{As}_2\text{O}_3 \sim \text{H}_3\text{AsO}_3 \sim 2 \text{I}_2$

$$\therefore \omega_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} \times 0.05000 \times 30.00 \times 10^{-3} \times 197.84}{1.500} \times 100\% = 9.89\%$$

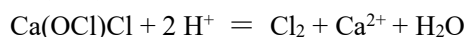
又: $2 \text{As}_2\text{O}_5 \sim 2 \text{H}_3\text{AsO}_4 \sim 2 \text{I}_2 \sim 4 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

参与(2)式反应的 H_3AsO_4 也包括(1)生成的 H_3AsO_4

$$\begin{aligned} \therefore \omega_{\text{As}_2\text{O}_5} &= \frac{\left(\frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} - C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \right) \times \frac{1}{2} \times M_{\text{As}_2\text{O}_5}}{m_{\text{样}}} \times 100\% \\ &= \frac{\left(\frac{1}{2} \times 0.3000 \times 30.00 \times 10^{-3} - 0.0500 \times 30.00 \times 10^{-3} \right) \times \frac{1}{2} \times 229.84}{1.500} \times 100\% = 22.98\% \end{aligned}$$

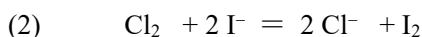
6.16 漂白粉中的“有效氯”可用亚砷酸钠法测定, 现有含“有效氯”29.00%的试样0.3000g, 用25.00mL Na_3AsO_3 溶液恰能与之作用。每毫升 Na_3AsO_3 溶液含多少克的砷? 又同样质量的试样用碘法测定, 需要 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(1 mL相当于 $0.01250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)多少毫升?

答案:



故: $\text{Ca(OCl)Cl} \sim \text{Cl}_2 \sim \text{Na}_3\text{AsO}_3$

$$\begin{aligned} \therefore \text{每毫升Na}_3\text{AsO}_3\text{含砷的克数} &= \frac{n_{\text{Na}_3\text{AsO}_3} \cdot M_{\text{As}}}{V_{\text{Na}_3\text{AsO}_3}} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{As}}}{V_{\text{Na}_3\text{AsO}_3}} \\ &= \frac{0.3000 \times 29.00\% \times 74.92}{70.90 \times 25.00} = 0.003677 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \\
& 2\text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- = 2 \text{CuI} + \text{I}_2 \\
\text{故: } & 2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \qquad 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{Cl}_2 \\
& \frac{2 \times 249.69 \text{ g}}{0.01250} \quad \frac{2 \text{ mol}}{V_1 \times c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} \qquad \frac{2}{V \times c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} \quad \frac{1}{n(\text{Cl}_2)} \\
& \therefore C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{2 \times 0.01250}{2 \times 249.69} \\
& \therefore V = \frac{2n_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} = \frac{2 \times 0.3000 \times 29.00\% \times 2 \times 249.69}{70.90 \times 2 \times 0.01250} = 49.02 \text{ mL}
\end{aligned}$$

6.17 分析某一种不纯的硫化钠，已知其中除含 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 外，还含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 有，取此试样10.00 g配称500 mL溶液。

(1) 测定 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的总量时，取试样溶液25.00 mL，加入装有 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 50 mL 0.05250 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 溶液及酸的碘量瓶中，用0.1010 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定多余的 I_2 ，计用去16.91 mL。

(2) 测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量时，取50 mL试样溶液，用 ZnCO_3 悬浮液沉淀除去其中的 Na_2S 后，取滤液的一半，用0.05000 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 溶液滴定其中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计用去5.65 mL。

由上述实验结果计算原试样中 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数，并写出其主要反应。

答案：

(1) 测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 涉及的反应：

$$\begin{aligned}
& \text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \\
\text{故: } & \text{I}_2 \sim 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \\
& \therefore \omega_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{2C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{样}} \times 2 \times 500.00} \times 100\% \\
& = \frac{2 \times 0.0500 \times 5.56 \times 10^{-3} \times 248.19}{10.00 \times \frac{50.00}{2 \times 500.00}} \times 100\% = 28.05\%
\end{aligned}$$

(2) 测 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 涉及的反应：

$$\begin{aligned}
& \text{I}_2 + \text{S}^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S} \downarrow \qquad \text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \\
\text{故: } & \text{I}_2 \sim \text{S}^{2-} \qquad \text{I}_2 \sim 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \\
& \text{与} \text{S}^{2-} \text{及} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{反应的} \text{I}_2 \text{的量:}
\end{aligned}$$

$$n = n_{\text{总I}_2} - n_{\text{剩I}_2} = 0.0525 \times 50 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 0.1010 \times 16.91 \times 10^{-3} = 1.771 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore n_{\text{S}^{2-}} + \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1.771 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{又 } n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{剩I}_2} = 2 \times 0.0500 \times 5.65 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \omega_{Na_2S \cdot 9H_2O} = \frac{\left(1.771 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 2 \times 0.0500 \times 5.65 \times 10^{-3}\right) \times 240.18}{10.00 \times \frac{25.00}{500.00}} \times 100\% = 71.50\%$$

6.18 化学耗氧量 (COD) 测定。今取废水样 100.0 mL 用 H_2SO_4 酸化后, 加入 25.00 mL $0.01667 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液, 以 Ag_2SO_4 为催化剂, 煮沸一定时间, 待水样中还原性物质较完全地氧化后, 以邻二氮杂菲-亚铁为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $FeSO_4$ 溶液滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$, 用去 15.00 mL。计算废水样中化学耗氧量, 以 $mg \cdot L^{-1}$ 表示。

答案:

有关反应为: $2Cr_2O_7^{2-} + 3C + 16H^+ = 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

故: $3C \sim 2Cr_2O_7^{2-}$ $6Fe \sim Cr_2O_7^{2-}$

$$\begin{aligned} \therefore COD &= \frac{(n_{\text{总}K_2Cr_2O_7} - n_{\text{剩}K_2Cr_2O_7}) \times \frac{3}{2} \times M_{O_2}}{V_{\text{样}}} \\ &= \frac{\left(0.01667 \times 25.00 \times 10^{-3} - \frac{1}{6} \times 0.1000 \times 15.00 \times 10^{-3}\right) \times \frac{3}{2} \times 32 \times 10^3}{\frac{100}{1000}} = 80.04 \text{ mg} \cdot L^{-1} \end{aligned}$$

6.19 称取丙酮试样 1.000 g, 定容于 250 mL 容量瓶中, 移取 25.00 mL 于盛有 NaOH 溶液的碘量瓶中, 准确加入 50.00 mL $0.05000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ I_2 标准溶液, 放置一定时间后, 加 H_2SO_4 调节溶液呈弱酸性, 立即用 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ Na_2SO_3 溶液滴定过量的 I_2 , 消耗 10 mL。计算试样中丙酮的质量分数。

答案:

有关反应为: $CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH = CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O + CH_3I$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

故: $3I_2 \sim CH_3COCH_3$ $I_2 \sim 2S_2O_3^{2-}$

$$\begin{aligned} \omega_{CH_3COCH_3} &= \frac{\frac{1}{3}(n_{\text{总}I_2} - n_{\text{剩}I_2}) \cdot M_{CH_3COCH_3}}{m_{\text{样}} \times \frac{25.00}{250.00}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{3}\left(0.0500 \times 50.00 - \frac{1}{2} \times 0.1000 \times 10.00\right) \times 10^{-3} \times 58.07}{1.000 \times \frac{25.00}{250.00}} \times 100\% = 38.71\% \end{aligned}$$

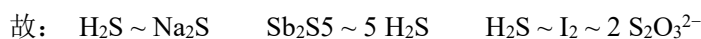
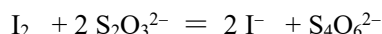
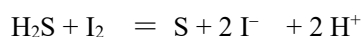
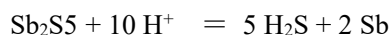
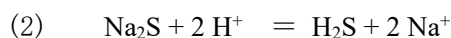
6.20 称取含有 Na_2S 和 Sb_2S_5 试样 0.2000 g, 溶解后, 使 Sb 全部变为 SbO_3^{3-} 后, 在 $NaHCO_3$ 介质中以 $0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ I_2 溶液滴定至终点, 消耗 20.00 mL; 另取同样质量的试样溶于酸后, 将产生的 H_2S 完全吸收与含有 70.00 mL 相同浓度 I_2 溶液中, 以 $0.02000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定过量的 I_2 溶液, 消耗 10.00 mL。计算试样中 Na_2S 和 Sb_2S_5 的质量分数。

答案:

(1) 在 $NaHCO_3$ 介质中: $SbO_3^{3-} + I_2 = 2I^- + Sb^{5+}$

故: $2\text{I}_2 \sim 2 \text{SbO}_3^{3-} \sim \text{Sb}_2\text{S}_5$

$$\therefore \omega_{\text{Sb}_2\text{S}_5} = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{Sb}_2\text{S}_5}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} \times 0.01000 \times 20.00 \times 403.86 \times 10^{-3}}{0.2000} \times 100\% = 20.20\%$$



与 H_2S 反应的 I_2 的量:

$$n_1 = n_{\text{总I}_2} - n_{\text{剩I}_2} = \left(0.01000 \times 70.00 - \frac{1}{2} \times 0.02000 \times 10.00 \right) \times 10^{-3} = 0.6000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

产生的 H_2S 的量:

$$n_2 = n_{\text{Na}_2\text{S}} + 5n_{\text{Sb}_2\text{S}_5} = n_{\text{Na}_2\text{S}} + 5 \times \frac{1}{2} \times 0.01000 \times 20.00 \times 10^{-3}$$

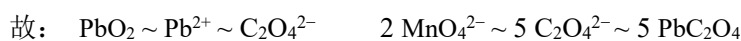
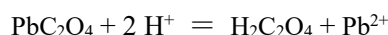
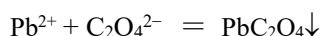
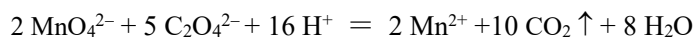
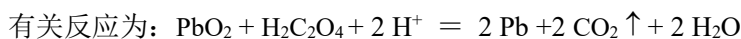
又 $n_1 = n_2$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}}}{m_{\text{样}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\left(0.6000 \times 10^{-3} - 5 \times \frac{1}{2} \times 0.01000 \times 20.00 \times 10^{-3} \right) \times 78.05}{0.2000} \times 100\% = 3.90\%$$

6.21 称取含有 PbO 和 PbO_2 的混合试样1.234 g, 用20.00 mL 0.2500 mol.L⁻¹ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理, 此时 Pb(IV) 被还原为 Pb(II) , 将溶液中和后, 使 Pb^{2+} 定量沉淀为 PbC_2O_4 。过滤, 将滤液酸化, 以0.04000 mol.L⁻¹ KMnO_4 溶液滴定, 用去10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用相同浓度 KMnO_4 溶液滴定至终点, 消耗30.00 mL。计算试样中 PbO 和 PbO_2 的质量分数。

答案:



加入的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 一部分用于还原 PbO_2 , 一部分和 KMnO_4 反应, 另一部分与样品中的 Pb^{2+} 及 Pb^{4+} 还原成的 Pb^{2+} 反应。

$$\therefore n_{\text{PbO}_2} + n_{\text{PbO}} + n_{\text{PbO}} = n_{\text{总H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - n_{\text{剩H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$= \left(0.2500 \times 20.00 - \frac{5}{2} \times 0.04000 \times 10.00 \right) \times 10^{-3} = 4.000 \times 10^{-3}$$

PbC_2O_4 沉淀为样品中的 Pb^{2+} 及 Pb^{4+} 还原成的 Pb^{2+} 共同生成。

$$\therefore n_{\text{PbO}_2} + n_{\text{PbO}} = \frac{5}{2} \times 0.04000 \times 30.00 \times 10^{-3} = 3.000 \times 10^{-3}$$

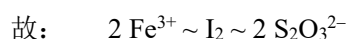
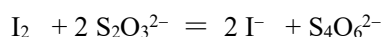
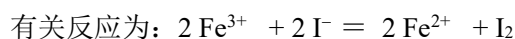
$$\therefore n_{\text{PbO}_2} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{PbO}} = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \omega_{\text{PbO}_2} = \frac{n_{\text{PbO}_2} \cdot M_{\text{PbO}_2}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{1.000 \times 10^{-3} \times 239.19}{1.234} \times 100\% = 19.38\%$$

$$\therefore \omega_{\text{PbO}} = \frac{n_{\text{PbO}} \cdot M_{\text{PbO}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{2.000 \times 10^{-3} \times 223.19}{1.234} \times 100\% = 36.17\%$$

6.22 试剂厂生产的试剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，根据国家标准GB 1621--1979规定其一级品含量不少于96.0%，二级品含量不少于92.0%。为了检查质量，称取0.5000g试样，溶于水，加浓HCl溶液3mL和KI 2g，最后用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液18.17mL滴定至终点。计算说明该试样符合哪级标准？

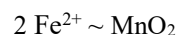
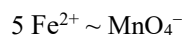
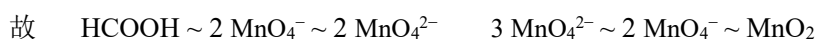
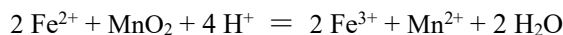
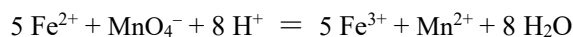
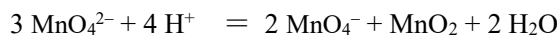
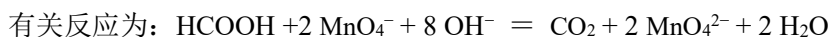
答案：



$$\therefore \omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\left(\frac{0.1000 \times 18.17 \times 10^{-3} \times 2}{2} \right) \times 270.29}{0.5000} \times 100\% = 98.22\% \quad \text{属于一级品}$$

6.23 移取20.00mL HCOOH和HOAc的混合试液，以 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定至终点时，共消耗25.00mL。另取上述试液20.00mL，准确加入 $0.02500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 强碱性溶液75.00mL。使 KMnO_4 与HCOOH反应完全后，调节至酸性，加入 $0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 标准溶液40.00mL，将剩余的 MnO_4^- 及 MnO_4^{2-} 歧化生成的 MnO_4^- 和 MnO_2 全部还原为 Mn^{2+} ，剩余的 Fe^{2+} 溶液用上述 KMnO_4 标准溶液滴定至终点，消耗24.00mL。计算试液中HCOOH和HOAc的浓度各为多少？

答案：



与剩余 KMnO_4 及 MnO_4^{2-} 歧化生成的 MnO_4^- 和 MnO_2 反应的 Fe^{2+} 的物质的量

$$n = n_{\text{总Fe}} - n_{\text{剩Fe}} = (0.2000 \times 40.00 - 5 \times 0.02500 \times 24.00) \times 10^{-3}$$

$$n = 5n_{\text{剩MnO}_4^-} + 5n_{\text{歧化MnO}_4^{2-}} + 2n_{\text{MnO}_2} = 5 \times \left(0.02500 \times 75.00 \times 10^{-3} - 2n_1 + 5 \times \frac{4}{3}n_1 + 2 \times \frac{2}{3}n_1 \right)$$

$$c_{\text{HCOOH}} = \frac{n_1}{V_{\text{总}}} = \frac{2.188 \times 10^{-3}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.1094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

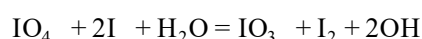
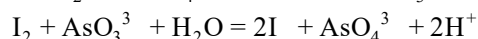
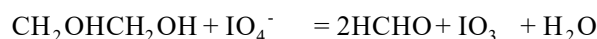


$$n_1 + n_2 = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0.1000 \times 25.00 \times 10^{-3} = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_{\text{HOAc}} = \frac{n_2}{V} = \frac{2.500 \times 10^{-3} - n_1}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01560 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6.24 移取一定体积的乙二醇试液，用50.00mL高碘酸钾溶液处理，待反应完全后，将混合溶液调节至pH为8.0，加入过量KI，释放出的 I_2 以 $0.05000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚砷酸盐溶液滴定至终点，消耗14.30mL，已知50.00mL该高碘酸钾的空白溶液在pH为8.0时，加入过量KI，释放出的 I_2 所消耗等浓度的亚砷酸盐溶液为40.10mL。计算试液中乙二醇的质量（mg）。

答案：

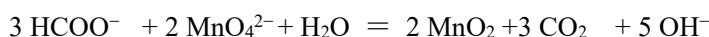


有关反应为:



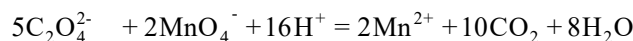
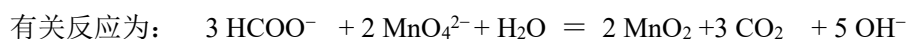
$$\begin{aligned} \text{与CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH反应的IO}_4^-\text{的量 } n &= n_{\text{AsO}_3^{3-}(\text{空白})} - n_{\text{AsO}_3^{3-}} \\ &= 0.05000 \times 40.10 \times 10^{-3} - 0.05000 \times 14.30 \times 10^{-3} = 1.290 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \therefore m_{\text{乙醇}} &= n \cdot M_{\text{乙醇}} = 1.290 \times 10^{-3} \times 62.08 = 80.08 \text{ mg} \end{aligned}$$

6.25 甲酸钠和在中性介质中按下述反应式反应



称取HCOONa试样0.5000g, 溶于水后, 在中性介质中加入过量的0.06000mol · L⁻¹KMnO₄溶液50mL, 过滤除去MnO₂沉淀, 以H₂SO₄酸化溶液后, 用0.1000mol · L⁻¹H₂C₂O₄溶液滴定过量的KMnO₄至终点, 消耗25.00mL。计算试样中HCOONa的质量分数。

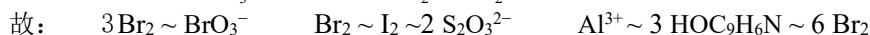
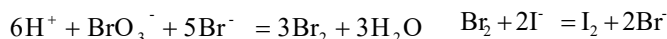
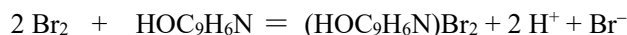
答案:



$$\begin{aligned} \omega_{\text{HCOONa}} &= \frac{\frac{3}{2} \left(n_{\text{MnO}_4^-} - \frac{2}{5} n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \right) \cdot M_{\text{HCOONa}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{3}{2} \left(0.06000 \times 50.00 \times 10^{-3} - \frac{2}{5} 0.1000 \times 25.00 \times 10^{-3} \right) \times 67.99}{0.5000} \times 100\% = 40.79\% \end{aligned}$$

6.26 在仅含有Al³⁺的水溶液中, 加NH₃—NH₄Ac缓冲溶液使pH为9.0, 然后加入稍过量的8—羟基喹啉, 使Al³⁺定量地生成喹啉铝沉淀, 将沉淀过滤逼供内洗去过量的8—羟基喹啉, 然后将沉淀溶于HCl溶液中, 用15.00mL 0.1238 mol · L⁻¹KBrO₃—KBr标准溶液处理, 产生的Br₂与8—羟基喹啉发生取代反应。待反应完全后, 在加入过量的KI, 使其与剩余的Br₂反应生成I₂, 最后用0.1028 mol · L⁻¹Na₂S₂O₃标准溶液滴定析出的I₂, 用去5.45mL。计算试液中铝的质量 (以mg表示)。

答案:



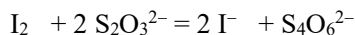
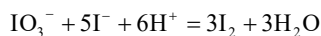
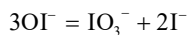
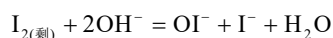
$$\begin{aligned} m_{\text{Al}} &= \frac{1}{6} \left(3 n_{\text{KBrO}_3} - \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) \cdot M_{\text{Al}} \times 1000 \\ &= \left(0.1238 \times 15.00 \times 10^{-3} \times 3 - 0.1028 \times 5.45 \times 10^{-3} \div 2 \right) \times \frac{1}{6} \times 26.98 \times 10^3 = 23.80 \text{ mg} \end{aligned}$$

6.27 用碘量法测定葡萄糖的含量。准确10.00g称取试样溶解后, 定容于250mL容量瓶中, 移取50.00mL试液与碘量瓶中, 加入0.05000mol · L⁻¹I₂溶液30.00mL (过量的), 在搅拌下加入40mL 0.1mol · L⁻¹NaOH溶液, 摇匀后, 放置暗处20min。然后加入0.5 mol · L⁻¹HCl 8mL, 析出的I₂用0.1000 mol · L⁻¹Na₂S₂O₃溶液滴定至终点, 消耗9.96mL。计算试样中葡萄糖的质量

分数。

答案：

有关反应为： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{I}_2(\text{过}) + 2\text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$



故： $3\text{I}_2 \sim 3\text{OI}^- \sim \text{IO}_3^- \sim 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\therefore \omega = \frac{(0.05 \times 30.00 \times 10^{-3} - 0.1000 \times 9.96 \times 10^{-3} \div 2) \times 180}{10.00 \times \frac{50.00}{250.0}} \times 100\% = 9.02\%$$

第七章 重量分析法和沉淀滴定法

思考题

1. 沉淀形式和称量形式有何区别？试举例说明之。

答：在重量分析法中，沉淀是经过烘干或灼烧后再称量的。沉淀形式是被测物与沉淀剂反应生成的沉淀物质，称量形式是沉淀经过烘干或灼烧后能够进行称量的物质。有些情况下，由于在烘干或灼烧过程中可能发生化学变化，使沉淀转化为另一物质。故沉淀形式和称量形式可以相同，也可以不相同。例如： BaSO_4 ，其沉淀形式和称量形式相同，而在测定 Mg^{2+} 时，沉淀形式是 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，灼烧后所得的称量形式却是 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

2. 为了使沉淀定量完全，必须加入过量沉淀剂，为什么又不能过量太多？

答：在重量分析法中，为使沉淀完全，常加入过量的沉淀剂，这样可以利用共同离子效应来降低沉淀的溶解度。沉淀剂过量的程度，应根据沉淀剂的性质来确定。若沉淀剂不易挥发，应过量20%~50%；若沉淀剂易挥发，则可过量多些，甚至过量100%。但沉淀剂不能过量太多，否则可能发生盐效应、配位效应等，反而使沉淀的溶解度增大。

3. 影响沉淀溶解度的因素有哪些？它们是怎样发生影响的？在分析工作中，对于复杂的情况，应如何考虑主要影响因素？

答：影响沉淀溶解度的因素有：共同离子效应，盐效应，酸效应，配位效应，温度，溶剂，沉淀颗粒大小和结构等。共同离子效应能够降低沉淀的溶解度；盐效应通过改变溶液的离子强度使沉淀的溶解度增加；酸效应是由于溶液中 H^+ 浓度的大小对弱酸、多元酸或难溶酸离解平衡的影响来影响沉淀的溶解度。若沉淀是强酸盐，如 BaSO_4 ， AgCl 等，其溶解度受酸度影响不大，若沉淀是弱酸或多元酸盐[如 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]或难溶酸（如硅酸、钨酸）以及与有机沉淀剂形成的沉淀，则酸效应就很显著。除沉淀是难溶酸外，其他沉淀的溶解度往往随着溶液酸度的增加而增加；配位效应是配位剂与生成沉淀的离子形成配合物，是沉淀的溶解度增大的现象。因为溶解是一吸热过程，所以绝大多数沉淀的溶解度随温度的升高而增大。同一沉淀，在相同质量时，颗粒越小，沉淀结构越不稳定，其溶解度越大，反之亦反。综上所述，在进行沉淀反应时，对无配位反应的强酸盐沉淀，应主要考虑共同离子效应和盐效应；对弱酸盐或难溶酸盐，多数情况应主要考虑酸效应，在有配位反应，尤其在能形成较稳定的配合物，而沉淀的溶解度又不太大时，则应主要考虑配位效应。

4. 共沉淀和后沉淀区别何在? 它们是怎样发生的? 对重量分析有什么不良影响? 在分析化学中什么情况下需要利用共沉淀?

答: 当一种难溶物质从溶液中沉淀析出时, 溶液中的某些可溶性杂质会被沉淀带下来而混杂于沉淀中, 这种现象为共沉淀, 其产生的原因是表面吸附、形成混晶、吸留和包藏等。后沉淀是由于沉淀速度的差异, 而在已形成的沉淀上形成第二种不溶性物质, 这种情况大多数发生在特定组分形成稳定的过饱和溶液中。无论是共沉淀还是后沉淀, 它们都会在沉淀中引入杂质, 对重量分析产生误差。但有时候利用共沉淀可以富集分离溶液中的某些微量成分。

5. 在测定 Ba^{2+} 时, 如果 BaSO_4 中有少量 BaCl_2 共沉淀, 测定结果将偏高还是偏低? 如有 Na_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCrO_4 共沉淀, 它们对测定结果有何影响? 如果测定 SO_4^{2-} 时, BaSO_4 中带有少量 BaCl_2 、 Na_2SO_4 、 BaCrO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 对测定结果又分别有何影响?

答: 如果 BaSO_4 中有少量 BaCl_2 共沉淀, 测定结果将偏低, 因为 $M_{\text{BaO}} < M_{\text{BaSO}_4}$ 。如有 Na_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCrO_4 共沉淀, 测定结果偏高。如果测定 SO_4^{2-} 时, BaSO_4 中带有少量 BaCl_2 、 Na_2SO_4 、 BaCrO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 对测定结果的影响是 BaCl_2 偏高、 Na_2SO_4 偏低、 BaCrO_4 偏高、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 偏低。

6. 沉淀是怎样形成的? 形成沉淀的性状主要与哪些因素有关? 其中哪些因素主要由沉淀本质决定? 哪些因素与沉淀条件有关?

答: 沉淀的形成一般要经过晶核形成和晶核长大两个过程。将沉淀剂加入试液中, 当形成沉淀离子浓度的乘积超过该条件下沉淀的溶度积时, 离子通过相互碰撞聚集成微小的晶核, 溶液中的构晶离子向晶核表面扩散, 并沉淀在晶核上, 晶核就逐渐长大成沉淀颗粒。离子形成晶核, 再进一步聚集成沉淀颗粒的速度为聚集速率。在聚集的同时, 构晶离子在一定晶格中定向排列的速率为定向速率。如果聚集速率大, 定向速率小, 即离子很快地聚集成沉淀颗粒, 却来不及进行晶格排列, 则得到非晶形沉淀。反之, 如果定向速率大, 聚集速率小, 即离子较缓慢地聚集成沉淀颗粒, 有足够时间进行晶格排列, 则得到晶形沉淀。其中定向速率主要由沉淀物质本性决定, 而聚集速率主要与沉淀条件有关。

7. 要获得纯净而易于分离和洗涤的晶形沉淀, 需采取些什么措施? 为什么?

答: 欲得到晶形沉淀应采取以下措施:

- (1) 在适当稀的溶液中进行沉淀, 以降低相对过饱和度。
- (2) 在不断搅拌下慢慢地加入稀的沉淀剂, 以免局部相对过饱和度太大。
- (3) 在热溶液中进行沉淀, 使溶解度略有增加, 相对过饱和度降低。同时, 温度升高, 可减少杂质的吸附。
- (4) 陈化。陈化就是在沉淀完全后将沉淀和母液一起放置一段时间。在陈化过程中, 小晶体逐渐溶解, 大晶体不断长大, 最后获得粗大的晶体。同时, 陈化还可以使不完整的晶粒转化为较完整的晶粒, 亚稳定的沉淀转化为稳定态的沉淀。也能使沉淀变得更纯净。

8. 什么是均相沉淀法? 与一般沉淀法相比, 它有何优点?

答: 均相沉淀法就是通过溶液中发生的化学反应, 缓慢而均匀地在溶液中产生沉淀剂, 从而使沉淀在整个溶液中均匀地、缓慢地析出。均匀沉淀法可以获得颗粒较粗, 结构紧密, 纯净而又易规律的沉淀。

9. 某溶液中含 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 二种离子, 欲用重量法测定, 试拟定简要方案。

答: 在溶液中加入 Ba^{2+} 生成 BaSO_4 沉淀, 过滤, 沉淀烘干、灼烧, 称重后利用化学因数计算 SO_4^{2-} 含量。滤液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 将 Mg 沉淀为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 过滤, 沉淀经烘干、灼烧, 得到称量形式 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。称重后利用化学因数计算镁含量。

10. 重量分析的一般误差来源是什么? 怎样减少这些误差?

答：一般误差来源有两个，一是沉淀不完全，二是沉淀不纯净。通常采取同离子效应、盐效应、酸效应、配位效应以及控制体系的温度、溶剂、沉淀颗粒大小和结构等因素来降低沉淀的溶解度，以保证沉淀完全。同时采用适当的分析程序和沉淀方法、降低易被吸附离子的浓度、选用适当的沉淀条件和沉淀剂、或再沉淀等措施，以获得纯净沉淀。

11. 什么是换算因数(或化学因数)? 运用化学因数时，应注意什么问题?

答：待测组分的摩尔质量与称量形式的摩尔质量之比值。在运用化学因数时，必须给待测组分的摩尔质量和(或)称量形式的摩尔质量乘以适当系数，使分子分母中待测元素的原子数目相等。

12. 试述银量法指示剂的作用原理，并与酸碱滴定法比较之。

答：银量法指示剂有三种：用铬酸钾作指示剂称为摩尔法，其作用原理是在含有 Cl^- 的溶液中，以 K_2CrO_4 作为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，当定量沉淀后，过量的 Ag^+ 即与 K_2CrO_4 反应，形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，指示终点的到达。

用铁铵矾作指示剂称为佛尔哈德法，其作用原理是在含有 Ag^+ 的溶液中，以铁铵矾作指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液滴定，定量反应后，过量的 SCN^- 与铁铵矾中的 Fe^{3+} 反应生成红色 FeSCN^{2+} 配合物，指示终点的到达。

用吸附指示剂指示终点的方法称为法扬司法，其作用原理是吸附指示剂是一种有色的有机化合物，它被吸附在带不同电荷的胶体微粒表面后，发生分子结构的变化，从而引起颜色的变化，指示终点的到达。

13. 用银量法测定下列试样中 Cl^- 含量时，选用哪种指示剂指示终点较为合适?

(1) BaCl_2 ; (2) $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$; (3) FeCl_2 ; (4) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

答：(1) 铬酸钾； (2) 铁铵矾； (3) 吸附指示剂； (4) 铬酸钾；铁铵矾；吸附指示剂

14. 说明用下述方法进行测定是否会引入误差，如有误差则指出偏高还是偏低?

(1) 吸取 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 试液后，马上以摩尔法测 Cl^- ；

(2) 中性溶液中用摩尔法测定 Br^- ；

(3) 用摩尔法测定 $\text{pH} \sim 8$ 的 KI 溶液中的 I^- ；

(4) 用摩尔法测定 Cl^- ，但配制的 K_2CrO_4 指示剂溶液浓度过稀；

(5) 用佛尔哈德法测定 Cl^- ，但没有加硝基苯。

答：(1) 偏高. 因为在酸性溶液中 CrO_4^{2-} 浓度降低，影响 Ag_2CrO_4 沉淀形成，终点过迟。

(2) 无影响

(3) 偏低，因为 AgI 沉淀强烈地吸附 I^- ，致使终点过早到达。

(4) 偏高，因为 K_2CrO_4 指示剂溶液浓度过稀，致使终点过迟到达。

(5) 偏低，因为没有加入硝基苯，致使 AgCl 沉淀部分转化为 AgSCN 沉淀，返滴剂 SCN^- 用量过多。

15. 试讨论摩尔法的局限性。

答：摩尔法只能在中性或弱碱性($\text{pH} 6.5 \sim 10.5$)溶液中进行，因为在酸性溶液中 CrO_4^{2-} 浓度降低，影响 Ag_2CrO_4 沉淀形成，终点过迟。在强碱性溶液中， AgNO_3 会生成 Ag_2O 沉淀。此外，摩尔法只能用来测定 Cl^- 、 Br^- 等，却不能用 NaCl 直接滴定 Ag^+ 。

16. 为什么用佛尔哈德法测定 Cl^- 时，引入误差的概率比测定 Br^- 或 I^- 时大?

答：因为 AgCl 的溶解度大于 AgSCN ，而 AgBr 和 AgI 的溶解度较小，所以用佛尔哈德法测定 Cl^- 时，引入误差的概率比测定 Br^- 或 I^- 时大。

17. 为了使终点颜色变化明显, 使用吸附指示剂应注意哪些问题?

答: (1) 由于吸附指示剂的颜色变化发生在沉淀微粒表面上, 因此应尽可能使卤化银沉淀呈胶体状态, 具有较大的表面积。(2) 常用的吸附指示剂大多是有机弱酸, 而起指示作用的是它们的阴离子, 因此在使用吸附指示剂时, 要注意调节溶液pH值。(3) 卤化银沉淀对光敏感, 遇光易分解析出金属银, 使沉淀很快转变为灰黑色, 影响终点观察, 因此在滴定过程中应避免强光照射。(4) 胶体微粒对指示剂离子的吸附能力, 应略小于对待测离子的吸附能力, 否则指示剂将在化学计量点前变色, 但如果吸附能力太差, 终点时变色也不敏锐。(5) 溶液中被滴定离子的浓度不能太低, 因为浓度太低时沉淀很少, 观察终点比较困难。

18. 试简要讨论重量分析和滴定分析两类化学分析方法的优缺点。

答: 重量分析法和滴定分析法都适用于常量分析(被测组分含量大于1%)。

重量分析法 优点: (1) 无需与标准样品或基准物质进行比较, 因为该法直接用天平称量而获得分析结果。(2) 对于高含量组分的测定, 准确度较高。缺点: (1) 操作较繁, 费时较多, 不适于生产中的控制分析。(2) 对低含量组分的测定误差较大。滴定分析法 优点: 操作简便, 省时快速, 准确度也较高, 所用仪器简单, 应用范围较广。缺点: 需要指示剂和基准物质。

第七章 习题

7. 1 下列情况, 有无沉淀生成?

(1) $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液以等体积相混合;

(2) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 溶液与 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3$ — $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液等体积相混合。

解: (1) 已知: $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=3.4 \times 10^{-11}$

两溶液等体积混合后:

$$[\text{Ca}^{2+}]=5.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{F}^{-}]=5.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2=5.0 \times 10^{-4} \times (5.0 \times 10^{-3})^2=2.5 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=3.4 \times 10^{-11}$$

$\therefore$ 有沉淀生成。

(2) 已知: $K_{\text{b}}(\text{NH}_3)=1.8 \times 10^{-5}$ $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)=1.8 \times 10^{-11}$

$$[\text{Mg}^{2+}]=5.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NH}_3]=0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NH}_4^+]=0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{OH}^{-}]=K_{\text{b}}(\text{NH}_3) \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.05}{0.5} = 1.8 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2=5.0 \times 10^{-3} \times (1.8 \times 10^{-6})^2=1.6 \times 10^{-14} < K_{\text{sp}}$$

$\therefore Q < K_{\text{sp}} \quad \therefore$ 无沉淀生成。

7. 2 求氟化钙的溶解度:

(1) 在纯水中(忽略水解);

(2) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液中;

(3) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中。

解: (1) 已知: $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=3.4 \times 10^{-11}$, $K_{\text{a}}(\text{HF})=3.5 \times 10^{-4}$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2=s \cdot (2s)^2=4s^3 \quad \therefore s=2.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 考虑同离子效应: $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2=0.01 \times (2s)^2=3.4 \times 10^{-11}$

$$s=2.9 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) 考虑酸效应:

$$\delta_{F^-} = \frac{K_a(\text{HF})}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{3.5 \times 10^{-4}}{3.5 \times 10^{-4} + 0.01} = 3.5 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_{F^-} = \frac{1}{3.5 \times 10^{-2}} = 28.6$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \cdot \alpha^2 = K_{sp} \cdot \alpha^2$$

$$s = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7.3 计算 PH=5.0, 草酸总浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 草酸钙的溶解度. 如果溶液的体积为 300mL, 将溶解多少克 CaC_2O_4 ?

解: 已知: $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1.8 \times 10^{-9}$
 $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128.1$

$$\alpha_{(H)} = \frac{1}{\delta}$$

同理得: $\alpha = 1.16$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{总}} = K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot \alpha^2$$

$$s \times 0.05 = 1.8 \times 10^{-9} \times 1.16 \quad s = 4.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶解损失: $m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4.2 \times 10^{-8} \times 0.3 \times 128.1 = 1.6 \times 10^{-6}(\text{g}) = 1.6 \times 10^{-3}(\text{mg})$

7.4 25℃时, 铬酸银的溶解度为每升 0.0279g, 计算铬酸银的溶度积.

解: 已知: $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331.73$

设: 铬酸银 (Ag_2CrO_4) 的溶解度为 S.

$$s = \frac{0.0279}{331.73} = 8.41 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \times 8.41 \times 10^{-5})^2 \times 8.41 \times 10^{-5} = 2.38 \times 10^{-12}$$

7.5 为了使 0.2032g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 SO_4^{2-} 沉淀完全, 需要每升含 63g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液多少毫升?

解: 已知 $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132.14$, $M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244.3$

考虑问题的思路是, 沉淀剂过量 20%~50%。

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.2032}{132.14} = 1.538 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{63}{244.3} = 0.258 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$1000/0.258 = x/1.54 \times 10^{-3}$$

$$x = 1.54 \times 10^{-3} \times 1000/0.258 = 5.96(\text{mL})$$

加入 BaCl_2 的量按 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的量过量 20~30%, 即为 7~8ml

7.6 计算下列换算因数:

- (1) 从 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的质量计算 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量;
- (2) 从 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 的质量计算 P 和 P_2O_5 的质量;
- (3) 从 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 的质量计算 As_2O_3 和 CuO 的质量;
- (4) 从丁二酮肟镍 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 的质量计算 Ni 的质量;
- (5) 从 8-羟基喹啉铝 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ 的质量计算 Al_2O_3 的质量。

解: (1)

$$\frac{2M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}$$

=2.21

(2)

$$\frac{M(\text{P})}{M[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]}$$

=0.016

$$\frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{2M[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]}$$

=0.038

(3)

$$\frac{3M(\text{As}_2\text{O}_3)}{M(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2)}$$

=0.58

$$\frac{4M(\text{CuO})}{M(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2)}$$

=0.31

7. 7 以过量的 AgNO_3 处理 0.3500g 的不纯 KCl 试样,得到 0.6416g AgCl , 求该试样中 KCl 的质量分数。

解: 设: 纯 KCl 的质量为 m (g), KCl 的质量分数 w ;

$$\frac{m(\text{KCl})_{\text{纯}}}{0.3500} = \frac{0.6416 \times \frac{74.56}{143.32}}{0.3500} = 95.38\%$$

7. 8 欲获得 0.30g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 沉淀,应称取含镁 4.0%的合金试样多少克?

解: 思路: 先从 0.3g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 求得纯镁的质量 $M(\text{Mg})$, 而后求得含镁 4.0%的合金的质量:
即:

$$M(\text{Mg}) = 0.3 \times \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 0.3 \times \frac{224.305}{222.6} = 0.66(\text{g})$$

$$\text{Mg 合金: } 0.66 / (4.0\%) = 1.65(\text{g})$$

7. 9 有纯的 CaO 和 BaO 的混合物 2.212g, 转化为混合硫酸盐后重 5.023g, 计算原混合物中 CaO 和 BaO 的质量分数。

解 设混合物中 CaO 的质量为 $x(\text{g})$, $\text{BaO}(2.212-x)\text{g}$.

$$m(\text{MgSO}_4) = x \times M(\text{CaSO}_4)$$

$$M(\text{CaO})$$

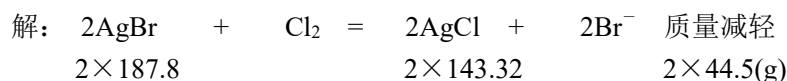
$$m(\text{BaSO}_4) = (2.212 - x) \times \frac{M(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaO})}$$

$$x \times \frac{M(\text{CaSO}_4)}{M(\text{CaO})} + (2.212 - x) \times \frac{M(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaO})} = 5.023$$

将各物质的化学式量代入上式 :求得 $x = 1.844(\text{g})$

$$\therefore w(\text{CaO}) = 1.844 / 2.212 = 83.36\% \quad w(\text{BaO}) = (2.212 - x) / 2.212 = 16.64\%$$

7. 10 有纯的 AgCl 和 AgBr 混合试样质量为 0.8132g , 在 Cl_2 气流中加热, 使 AgBr 转化为 AgCl , 则原试样的质量减轻了 0.1450g , 计算原试样中氯的质量分数。.



$$\text{设 } m(\text{AgBr}) \quad \quad \quad 0.145(\text{g})$$

$$m(\text{AgBr}) = 0.145 \times (187.8 / 44.5) = 0.6119(\text{g})$$

$$m(\text{AgCl}) = 0.8132 - 0.6119 = 0.2013(\text{g}) \quad m(\text{Cl}) = 0.2013 \times (35.45 / 143.32) = 0.04979(\text{g}) \quad \therefore w(\text{Cl}) = 6.12\%$$

7. 11 铸铁试样 1.000g , 放置电炉中, 通氧燃烧, 使其中的碳生成 CO_2 , 用碱石棉吸收后增重 0.0825 。求铸铁中含碳的质量分数。

$$\text{解: } w(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{1.000} = \frac{0.085 \times \frac{12.01}{44.01}}{1.000} = 2.25\%$$

7. 12 取磷肥 2.500g , 萃取其中有效 P_2O_5 , 制成 250mL 试液, 吸取 10.00mL 试液, 加入 HNO_3 , 加 H_2O 稀释至 100mL , 加喹钼柠酮试剂, 将其中 H_3PO_4 沉淀为磷钼酸喹啉。沉淀分离后洗涤至中性, 然后加 $25.00\text{mL} 0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 使沉淀完全溶解。过量的 NaOH 以酚酞作指示剂用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液回滴, 用去 3.25mL 。计算磷肥中有效 P_2O_5 的质量分数。.

解: 从反应原理可知: $1\text{P}_2\text{O}_5 \sim 2\text{PO}_4^{3-} \sim 52\text{NaOH}$

$$\therefore n(\text{P}_2\text{O}_5) = (1 / 52)n(\text{NaOH})$$

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{\frac{1}{52} \times 0.2500 \times (25.00 - 3.25) \times M(\text{P}_2\text{O}_5)}{2.500 \times \frac{10.00}{25.00} \times 1000} = 14.84\%$$

7. 13 称取 0.4817g 硅酸盐试样, 将它作适当处理后, 获得 0.2630g 不纯的 SiO_2 (含有 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等杂质)。将不纯的 SiO_2 用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$ 处理, 使 SiO_2 转化为 SiF_4 而除去。残渣经灼烧后, 其质量为 0.0013g 。计算试样中纯 SiO_2 的含量。若不经 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$ 处理, 杂质造成的误差有多大?

$$\text{解: } w(\text{SiO}_2) = \frac{(0.2630 - 0.0013)}{0.4817} = 54.33\%$$

$$E_1\% = (0.0013 / 0.2630) \times 100\% = 0.5\%$$

7. 14 称取 0.4670g 正长石试样,经熔样处理后,将其中 K^+ 沉淀为四苯硼酸钾 $K[B(C_6H_5)_4]$,烘干后,沉淀质量为 0.1726g,计算试样中 K_2O 的质量分数.

$$\text{解: } w(K_2O) = \frac{m(K_2O)}{0.4670} = \frac{0.1726 \times \frac{M(K_2O)}{2M(K[B(C_6H_5)_4])}}{0.4670} = \frac{0.2272}{0.4817} = 4.86\%$$

7. 15 在含有相等浓度的 Cl^- 和 I^- 溶液中,滴加入 $AgNO_3$ 溶液,哪一种先沉淀?第二种离子开始沉淀时, Cl^- 与 I^- 的浓度比是多少?

解: 已知: $K_{sp}(AgCl) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16}$

$\because AgCl$ 和 AgI 是同类型的,且浓度相同, $\therefore AgI(I^-)$ 先沉淀。

当 Cl^- 开始沉淀时,即 $[Ag^+]$ 同时满足两种沉淀,

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}(AgCl), [Ag^+][I^-] = K_{sp}(AgI) \quad \therefore$$

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{K_{sp}(AgCl)}{K_{sp}(AgI)} = 10^6$$

7. 16 将 30.00mL $AgNO_3$ 溶液作用于 0.1357 gNaCl,过量的银离子需用 2.50ml NH_4SCN 滴定至终点。预先知道滴定 20.00mL $AgNO_3$ 溶液需要 19.85ml NH_4SCN 溶液。试计算 (1) $AgNO_3$ 溶液的浓度; (2) NH_4SCN 溶液的浓度。

解: 从反应原理可知: $n(Ag^+) = n(Cl^-)$

$$n(Ag^+)_{耗} = (30.00 - 2.50 \times \frac{20.00}{19.85}) \times c(Ag^+)$$

$$M(NaCl) = 58.44$$

$$(0.1357 / M(NaCl)) \times 1000 = c(Ag^+) \times (30.00 - 2.50 \times 20.00 / 19.85)$$

$$\therefore c(AgNO_3) = (0.1357 \times 1000) / (58.44 \times 27.48) = 0.08450 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(NH_4SCN) = 0.08450 \times (20.00 / 19.85) = 0.08514 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

7. 17 100mL0.0300 $\text{mol} \cdot L^{-1} KCl$ 溶液中加入 0.3400g 固体硝酸银。求此溶液中的 pCl 及 pAg

解: $n(Cl^-) = 0.003 \text{ mol}$, $n(Ag^+) = n(AgNO_3) = 0.3400 / 170.0 = 0.002 \text{ mol}$

$$\text{反应后, } C(Cl^-)_{\pm} = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \therefore pCl = 2.0$$

$$[Ag^+] = (1.56 \times 10^{-10}) / 0.01 = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad pAg = 7.8$$

7. 18 将 0.1159 $\text{mol} \cdot L^{-1} AgNO_3$ 溶液 30.00mL 加入含有氯化物试样 0.2255g 的溶液中,然后用 3.16mL0.1033 $\text{mol} \cdot L^{-1} NH_4SCN$ 溶液滴定过量的 $AgNO_3$ 。计算试样中氯的质量分数。

$$\text{解: } w(Cl) = \frac{(0.1159 \times 30.00 - 0.1033 \times 3.16) \times M(Cl)}{0.2255} = 49.54\%$$

7. 19 仅含有纯 NaCl 及纯 KCl 的试样 0.1325g,用 0.1032 $\text{mol} \cdot L^{-1} AgNO_3$ 标准溶液滴定,用去 $AgNO_3$ 溶液 21.84mL. 试求试样中 NaCl 及 KCl 的质量分数.

解: 设 NaCl 的质量为 $m(g)$, KCl 的质量为 $(0.1325 - x)g$, 从反应原理可得:

$$\frac{x}{58.44} + \frac{(0.1325 - x)}{74.56} = \frac{0.1032 \times 21.84}{1000}$$

$$\text{解之: } x = 0.1290g$$

$$\therefore w(NaCl) = 97.36\% \quad w(KCl) = 2.64\%$$

7. 20 称取一定量的约含 52% NaCl 和 44% KCl 的试样。将试样溶于水后,加入 0.1128 $\text{mol} \cdot L^{-1}$

$^{-1}$ AgNO_3 溶液 30.00mL。过量的 AgNO_3 需用 10.00mL 标准 NH_4SCN 溶液滴定。已知 1.00mL 标准 NH_4SCN 相当于 1.15mL AgNO_3 。应称取试样多少克？

解：设称取试样 $x(\text{g})$ ($\because \text{NaCl}$ 和 KCl 与 Ag^+ 均 1:1 为反应)

$$\frac{52\% \cdot x}{58.44} + \frac{44\% \cdot x}{74.56} = 0.1128 \times (30.00 - 11.50) \times 10^{-3}$$

解之： $x = 0.14(\text{g})$

7. 21 已知试样中含 Cl^- 25%~40%。欲使滴定时耗去 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液的体积为 25~45mL, 试求应称取的试样量范围。

解：从最少和最多取样考虑

体积为 25mL 时 $m = 0.1008 \times 25 \times M(\text{Cl}) / 40\% = 0.223(\text{g})$

体积为 45mL 时, $m = 0.1008 \times 45 \times M(\text{Cl}) / 25\% = 0.643(\text{g})$

7. 22 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.5776g, 用重量法测定, 得到二者的银盐沉淀为 0.4403g; 另取同样质量的试样, 用沉淀滴定法滴定, 消耗 $0.1074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 25.25mL 溶液。求 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

解：设 $m(\text{AgCl})$ 为 $x(\text{g})$, AgBr 的质量为 $(0.4403 - x)\text{g}$

已知： $M(\text{AgCl}) = 143.32$, $M(\text{AgBr}) = 187.78$, $M(\text{NaCl}) = 58.44$, $M(\text{NaBr}) = 102.9$

$$\frac{x}{M(\text{AgCl})} + \frac{0.4403 - x}{M(\text{AgBr})} = 0.1074 \times 25.25 \times 10^{-3}$$

解之得： $x = 0.2222(\text{g})$ $m(\text{AgBr}) = 0.2181(\text{g})$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl})}{\text{试样}} = \frac{0.2222 \times \frac{M(\text{NaCl})}{M(\text{AgCl})}}{0.5776} = 15.68\%$$

同理： $w(\text{NaBr}) = 20.69\%$

7. 23 某混合物仅含 NaCl 和 NaBr 。称取该混合物 0.3177g, 以 $0.1085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 液滴定, 用去 38.76mL。求混合物的组成。

解：思路同上(略)。 NaCl 0.1518g 47.79%, NaBr 0.1659g 52.21%

7. 24 将 12.34L 的空气试样通过 H_2O_2 溶液, 使其中的 SO_2 转化为 H_2SO_4 , 以 $0.01208 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $^{10}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液 7.68mL 滴定至终点。计算空气试样中 SO_2 的质量和 1L 空气试样中 SO_2 的质量。

解 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$)

SO_2 的质量： $m(\text{SO}_2) = 0.01208 \times 7.68 \times M(\text{SO}_2) = 5.954\text{mg}$;

1L 空气试样中 SO_2 的质量为： $5.945 / 12.34 = 0.4818 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

7. 25 某化学家欲测量一个大水桶的容积, 但手边没有可用以测量大体积液体的适当量具, 他把 420g NaCl 放入桶中, 用水充满水桶, 混匀溶液后, 取 100.0mL 所得溶液, 以 $0.0932 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定, 达终点时用去 28.56mL。该水桶的容积是多少?

解： $v(\text{L}) = 420 / 0.0932 \times 28.56 \times M(\text{NaCl}) \times 10^{-3} / 100 = 270(\text{L})$

7. 26 有一纯 KIO_x , 称取 0.4988g, 将它进行适当处理, 使之还原成碘化物溶液, 然后以 $0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定, 到终点时用去 20.72mL, 求 x 值。

解： $(0.4988 / M(\text{KIO}_x)) \times 1000 = 0.1125 \times 20.72$

$$M = 214 \quad \therefore x = 3$$

7. 27 有一纯有机化合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_x$, 将该化合物试样 174.4mg 进行处理分解后, 使 S 转化为 SO_4^{2-} , 取其 1/10, 再以 $0.01268 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $^{10}\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液滴定, 以吸附指示剂指示终点, 达终点时, 耗去 11.54mL, 求 x 值。

解： $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_x) = 17.4 = 119.2$

$$0.01268 \times 11.54 \times 10$$

$$\therefore x = 2$$

7. 28.0218g MCl_2 试样溶于水, 以 28.78mL $0.1473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液滴定, 试推断 M 为何种元素?

解: $\therefore n(\text{MCl}_2) = (1/2) n(\text{AgNO}_3)$

$$\text{即: } 0.0218 / M(\text{MCl}_2) = (1/2) \times 0.1473 \times 28.78$$

$$M(\text{MCl}_2) = 95.5 \quad \therefore \text{M 应为 Mg。}$$

第八章 电位分析法

思考题

1. 参比电极和指示电极有哪些类型? 它们的主要作用是什么?

答: 参比电极包括标准氢电极 (SHE), 标准氢电极是最精确的参比电极, 是参比电极的一级标准。实际工作中常用的参比电极是甘汞电极和银-氯化银电极。

参比电极电位恒定, 其主要作用是测量电池电动势, 计算电极电位的基准。

指示电极包括金属-金属离子电极, 金属-金属难溶盐电极, 汞电极, 惰性金属电极, 离子选择性电极。

指示电极能快速而灵敏的对溶液中参与半反应的离子活度或不同氧化态的离子的活度比, 产生能斯特响应, 主要作用是测定溶液中参与半反应的离子活度。

2. 直接电位法的依据是什么? 为什么用此法测定溶液 pH 时, 必须使用标准 pH 缓冲溶液?

答: 直接电位法是通过测量电池电动势来确定待测离子活度的方法, 其主要依据是 $E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{Mn}^{+}/\text{M}} = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{Mn}^{+}/\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Mn}^{+}}$ 式中 $\Phi_{\text{参比}}$ 和 $\Phi_{\text{Mn}^{+}/\text{M}}^0$ 在温度一定时, 都是常数。由此式可知, 待测离子的活度的对数与电池电动势成直线关系, 只要测出电池电动势 E, 就可求得 $\alpha_{\text{Mn}^{+}}$ 。

测定溶液的 pH 时是依据: $E = \Phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \Phi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - K + 0.059 \text{ pH}_{\text{试}} + \Phi_{\text{L}}$, 式中 $\Phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$, $\Phi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$, K, Φ_{L} 在一定的条件下都是常数, 将其合并为 K' , 而 K' 中包括难以测量和计算的不对称电位和液接电位。所以在实际测量中使用标准缓冲溶液作为基准, 并比较包含待测溶液和包含标准缓冲溶液的两个工作电池的电动势来确定待测溶液的 pH 值, 即: 25°C 时 $E_{\text{S}} = K_{\text{S}}' + 0.059 \text{ pH}_{\text{S}}$, $E_{\text{X}} = K_{\text{X}}' + 0.059 \text{ pH}_{\text{X}}$, 若测量 E_{S} 和 E_{X} 时的条件保持不变, 则 $K_{\text{S}}' = K_{\text{X}}'$, $\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + (E_{\text{X}} - E_{\text{S}}) / 0.059$, 由此可知, 其中标准缓冲溶液的作用是确定 K' 。

3. 简述 pH 玻璃电极的作用原理。

答: 玻璃电极的主要部分是一个玻璃泡, 泡的下半部是对 H^+ 有选择性响应的玻璃薄膜, 泡内装有 pH 一定的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 内参比溶液, 其中插入一支 Ag-AgCl 电极作为内参比电极, 这样就构成了玻璃电极。玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的, 与待测溶液的

pH 无关。玻璃电极之所以能测定溶液 pH，是由于玻璃膜产生的膜电位与待测溶液 pH 有关。

玻璃电极在使用前必须在水溶液中浸泡一定时间。使玻璃膜的外表面形成了水合硅胶层，由于内参比溶液的作用，玻璃的内表面同样也形成了内水和硅胶层。当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液时，水合层与溶液接触，由于硅胶层表面和溶液的 H^+ 活度不同，形成活度差， H^+ 便从活度大的一方向活度小的一方迁移，硅胶层与溶液中的 H^+ 建立了平衡，改变了胶 - 液两相界面的电荷分布，产生一定的相界电位。同理，在玻璃膜内侧水合硅胶层 - 内部溶液界面也存在一定的相界电位。其相界电位可用下式表示：

$$\Phi_{\text{外}} = k_1 + 0.0591 \lg a_1/a_1' \quad \Phi_{\text{内}} = k_2 + 0.0591 \lg a_2/a_2'$$

式中 a_1 、 a_2 分别表示外部溶液和内参比溶液的 H^+ 活度； a_1' 、 a_2' 分别表示玻璃膜外、内水合硅胶层表面的 H^+ 活度； k_1 、 k_2 分别为由玻璃膜外、内表面性质决定的常数。

因为玻璃膜内外表面性质基本相同，所以 $k_1=k_2$ ，又因为水合硅胶层表面的 Na^+ 都被 H^+ 所代替，故 $a_1' = a_2'$ ，因此 $\Phi_{\text{膜}} = \Phi_{\text{外}} - \Phi_{\text{内}} = 0.0591 \lg a_1/a_2$ ，由于内参比溶液 H^+ 活度 a_2 是一定值故： $\Phi_{\text{膜}} = K + 0.0591 \lg a_1 = K + 0.059 \text{pH}_{\text{试}}$ ，说明在一定的温度下玻璃电极的膜电位与试液的 pH 呈直线关系。

4. pH 的实用定义（或 pH 标度）的含意是什么？

答：pH 的实用定义为： $\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$ ，其中 pH_s 为是标准缓冲溶液的 pH

值，是已确定的数值。也就是说，以 pH_s 为基准，通过比较 E_x 和 E_s 的值而求出 pH_x 。

5. 试讨论膜电位、电极电位和电动势三者之间的关系。

答：在一定的温度下，离子选择性电极的膜电位与待测离子的活度的对数呈直线关系。

即： $\Phi_{\text{膜}} = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg a$ ，电极电位等于内参比电极的电位加上膜电位，即：

$\Phi_{\text{电极}} = \Phi_{\text{参比}} + \Phi_{\text{膜}}$ ，电动势等于外参比电极的电位与离子选择性电极电位之差，即：

$E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{内参比}} - \Phi_{\text{膜}}$ 。

6. 用电位法如何测定酸（碱）溶液的电离常数，配合物的稳定常数及难溶盐的 K_{sp} ？

答：测定酸（碱）溶液的电离常数，将氢电极和参比电极插入一定活度的弱酸及其共轭碱的溶液中，组成工作电池，测电池的电动势。然后根据：

$$E = \Phi_{\text{参比}} - 0.0591 \lg K_a [HA]/[A^-] \quad (\text{参比电极为正极}) \quad \text{计算出 } K_a \text{ 值。}$$

测定配合物的稳定常数，先将配合物中的金属离子的选择性电极和参比电极与配合物以及配位剂活度均一定的溶液组成工作电池，测电池的电动势。然后根据：

$$E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{Mn}^{+}/\text{M}^0} - \frac{0.059}{n} \lg [ML_n]/K[L]^n \quad \text{计算出 } K \text{ 值。}$$

测定难溶盐的 K_{sp} ，先将难溶盐中的金属离子的选择性电极和参比电极与饱和难溶盐以及一定活度的难溶盐的阴离子的溶液组成工作电池，测电池的电动势。然后根据：

$$E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{Mn}^{+}/\text{M}^0} - \frac{0.059}{n} \lg K_{sp}/[L]^n \quad \text{计算出 } K_{sp} \text{ 值。}$$

7. 如何从氧化还原电位滴定实验数据计算氧化还原电对的条件电极电位？

答：首先通过氧化还原电位滴定实验数据求出滴定终点所消耗滴定剂的体积，然后在计算出滴定剂加入 50% 和 200% 时的电动势，然后根据： $E = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{氧化态/还原态}}$ 即可求出氧化

还原电对的条件电极电位。滴定剂加入 50%时,是被滴定物电对的条件电极电位,滴定剂加入 200%时,是滴定剂电对的条件电极电位。

8. 如何估量离子选择性电极的选择性?

答:对离子选择性电极的选择性一般用电位选择系数 K_{ij} 来估量,其意义为在实验条件相同时,产生相同的电位的待测离子活度 α_i 与干扰离子 α_j 的比值, $K_{ij} = \alpha_i / \alpha_j$ 其值越小,表示电极选择性越高。

9. 直接电位法测定离子活度的方法有哪些? 哪些因素影响测定的准确度?

答:直接电位法测定离子活度的方法有标准曲线法和标准加入法。影响测定的准确度因素有温度、电动势测量的准确度、干扰离子的干扰作用、溶液的酸度、待测离子的浓度、电位平衡时间。

10. 测定 F^- 浓度时,在溶液中加入 TISAB 的作用是什么?

答:TISAB 是一种高离子强度缓冲溶液,可维持溶液有较大而稳定的离子强度,把 TISAB 加入到标准溶液和试液中,使溶液中离子强度固定,从而使离子的活度系数不变。使试液与标准溶液测定条件相同。 K' 值保持基本一致,因此可用标准曲线法来测定离子的浓度。同时也起到控制溶液的酸度和掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的作用,以消除对 F^- 的干扰。

11. 电位滴定法的基本原理是什么? 有哪些确定终点的方法?

答:电位滴定法是通过测量滴定过程中电位的变化,根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点。确定终点的方法有 E-V 曲线法, $\Delta E / \Delta V$ -V 曲线法,二级微商法。

12. 试比较直接电位法和电位滴定法的特点。为什么一般说后者较准确?

答:直接电位法是通过直接测量电池的电动势,然后利用电动势与待测离子活度之间的关系求得待测离子的活度。这种方法简便、快捷。而电位滴定法是通过测量滴定过程中电位的变化,根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点,从而求得待测离子的浓度。其比直接电位法具有较高的准确度和精密度,但分析时间较长。

电位滴定法测量电池的电动势是在同一溶液中进行的,所以其不受温度、酸度、电动势测量的准确度、待测离子的浓度、干扰离子的干扰、电位平衡时间等因素的影响,而且是以测量电位变化为基础,计算最后结果不是直接通过电动势数值得到的,电动势的测量准确与否将不会影响其结果。所以说这种方法准确度较高。

13. 用 $AgNO_3$ 电位滴定含有相同浓度的 I^- 和 Cl^- 的溶液,当 $AgCl$ 开始沉淀时, AgI 是否已沉淀完全?

答:由图 8-15 可以看出,当 $AgCl$ 开始沉淀时,电池的电动势已处于 AgI 的突跃范围之内,所以 AgI 已达到 99.9%以上,可以认为其沉淀完全。另外,由计算可知:

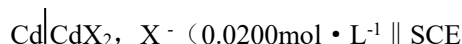
已知: $K_{sp}(AgCl) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16}$, $C_{Cl^-} = C_{I^-} = C \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。当 $AgCl$ 开始沉淀时: $[Ag^+] = 1.56 \times 10^{-10} / C \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[I^-] = 1.5 \times 10^{-16} C / 1.56 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 相对误差 $= 1.5 \times 10^{-16} C / 1.56 \times 10^{-10} C = 0.0001\%$,这也说明 $AgCl$ 开始沉淀时 AgI 已沉淀完全。

14. 在下列各电位滴定中,应选择何种指示电极和参比电极?

答：NaOH 滴定 HA ($K_a C = 10^{-8}$)：甘汞电极作参比电极，玻璃电极作指示电极。
 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} ：甘汞电极作参比电极，铂电极作指示电极。
 EDTA 滴定 Ca^{2+} ：甘汞电极作参比电极，钙离子选择性电极作指示电极。
 $AgNO_3$ 滴定 NaCl：甘汞电极作参比电极，银电极作指示电极。

第八章 习 题

1. 测得下列电池的电动势为 0.792V ($25^\circ C$)；



已知 $\Phi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0.403V$ ，忽略液接电位，计算 CdX_2 的 K_{sp} 。(提示： CdX_2 为镉的难溶盐)

$$\text{解： } 0.792 = 0.2438 + 0.403 - \frac{0.059}{2} \lg K_{sp}/0.0200$$

$$K_{sp} = 3.8 \times 10^{-15}$$

2. 当下列电池中的溶液是 $pH = 4.00$ 的缓冲溶液时，在 $25^\circ C$ 测得电池的电动势为 0.209V：玻璃电极 | H^+ ($\alpha = X$) || SCE

当缓冲溶液由未知溶液代替时，测得电池电动势如下：

(a) 0.312V； (b) 0.088V (c) -0.017V。试计算每种溶液的 pH。

$$\text{解： (a) } pH = 4.00 + \frac{0.312 - 0.209}{0.059} = 5.75$$

$$(b) pH = 4.00 + \frac{0.088 - 0.209}{0.059} = 1.95$$

$$(c) pH = 4.00 + \frac{-0.017 - 0.209}{0.059} = 0.17$$

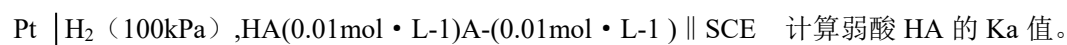
3. 用标准甘汞电极作正极，氢电极作负极与待测的 HCl 溶液组成电池。在 $25^\circ C$ 时，测得 $E = 0.342V$ 。当待测液为 NaOH 溶液时，测得 $E = 1.050V$ 。取此 NaOH 溶液 20.0ml，用上述 HCl 溶液中和完全，需用 HCl 溶液多少毫升？

$$\text{解： } 1.050 = 0.2828 - 0.059 \lg K_w/[OH^-] \quad [OH^-] = 0.100 mol \cdot L^{-1}$$

$$0.342 = 0.2828 - 0.059 \lg [H^+] \quad [H^+] = 0.100 mol \cdot L^{-1}$$

需用 HCl 溶液 20.0ml。

4. $25^\circ C$ 时，下列电池的电动势为 0.518V (忽略液接电位)：



$$\text{解： } 0.518 = 0.2438 - 0.059 \lg K_a \cdot 0.01/0.01$$

$$K_a = 2.29 \times 10^{-5}$$

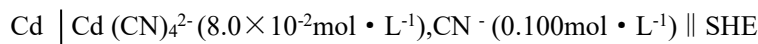
5. 已知电池：Pt | H_2 (100kPa), HA (0.200mol · L⁻¹) A⁻ (0.300mol · L⁻¹) || SCE

测得 $E = 0.672V$ 。计算弱酸 HA 的离解常数 (忽略液接电位)。

$$\text{解： } 0.672 = 0.2438 - 0.059 \lg K_a \cdot 0.200/0.300$$

$$K_a = 8.3 \times 10^{-8}$$

6. 测得下列电池的电动势为 0.873V (25°C)

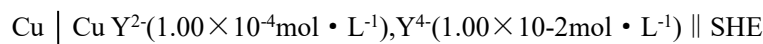


试计算 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数。

$$\text{解: } 0.837 = 0.403 - \frac{0.059}{2} \lg 8.0 \times 10^{-2} / K \times 0.100^4$$

$$K = 7.1 \times 10^{18}$$

7. 为了测定 CuY^{2-} 的稳定常数, 组成下列电池:



25°C 时, 测得电池电动势为 0.227V, 计算 $K_{\text{CuY}^{2-}}$

$$\text{解: } 0.227 = -0.340 - \frac{0.059}{2} \lg 1.00 \times 10^{-4} / K_{\text{CuY}^{2-}} \times (1.00 \times 10^{-2})^2$$

$$K_{\text{CuY}^{2-}} = 8.3 \times 10^{18}$$

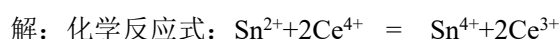
8. 下列电池 $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{溶液} \parallel \text{标准甘汞电极}$

30°C 时, 测得 $E = 0.07\text{V}$ 。计算溶液中 $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ 比值 (忽略液接电位)。

$$\text{解: } 0.07 = 0.2828 - 0.15 - \frac{0.059 \times 303}{298 \times 2} \lg [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$$

$$[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 100$$

9. 在 60ml 溶解有 2 mmol Sn^{2+} 溶液中插入铂电极 (+) 和 SCE (-), 用 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ce^{4+} 溶液进行滴定, 当加入 20.0ml 滴定剂时, 电池电动势的理论值应是多少?



加入 20.0ml 滴定剂反应后:

$$C_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{2 - 0.10 \times \frac{20.0}{2}}{20.0 + 60} = 0.0125 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Sn}^{4+}} = \frac{0.10 \times \frac{20.0}{2}}{20.0 + 60} = 0.0125 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Phi_{\text{Pt}} = \Phi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 0.15\text{V}$$

$$E = 0.15 - 0.24 = -0.09\text{V}$$

10. 在 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液中, 插入 Pt 电极 (+) 和 SCE (-), 25°C 时测得 $E = 0.395\text{V}$, 有多少 Fe^{2+} 被氧化 Fe^{3+} ?

$$\text{解: } 0.395 = 0.77 + 0.059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] - 0.2438$$

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2.224}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] / (0.10 - [\text{Fe}^{3+}]) = 10^{-2.224}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3.224} / (1 + 10^{-2.224}) = 0.00059 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{被氧化为 } \text{Fe}^{3+} \text{的百分数} = \frac{0.00059}{0.10} = 0.59\%$$

11. 20.00 ml 0.1000 mol · L⁻¹ Fe²⁺ 溶液在 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 用 0.1000 mol · L⁻¹ Ce⁴⁺ 溶液滴定, 用 Pt (+), SCE (-) 组成电池, 测得电池电动势为 0.5V。此时已加入多少毫升滴定剂?

解: 设: 已加入 X 毫升滴定剂。

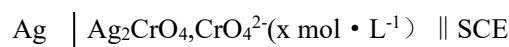


$$0.5 = 0.77 + 0.059 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] - 0.24$$

$$[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-0.51}$$

$$0.1000X / (20.00 \times 0.1000 - 0.1000X) = 10^{-0.51} \quad X = 18.46 \text{ ml}$$

12. 下列电池



测得 E = -0.285V, 计算 CrO₄²⁻ 的浓度 (忽略液接电位)。已知 K_{SP}(Ag₂CrO₄) = 9.0 × 10⁻¹²

$$\text{解: } -0.285 = 0.243 - 0.799 - 0.059 \lg [A g^+]$$

$$-0.285 = 0.243 - 0.799 - 0.059 \lg (9.0 \times 10^{-12} / x)^{1/2}$$

$$x = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

13. 设溶液中 pBr = 3, pCl = 1, 如用溴电极测定 Br⁻ 活度, 将产生多大误差? 已知电极的 K_{Br⁻, Cl⁻} = 6 × 10⁻³。

$$\text{解: 相对误差} = \frac{K_{ij} \times \alpha_j^{Z_i / Z_j}}{\alpha_i} \times 100\%$$

$$= 10^{-1} \times 6 \times 10^{-3} / 10^{-3} = 60\%$$

$$\text{测得 } \alpha_{\text{Br}^-} = 10^{-3} + 60\% \times 10^{-3} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

pBr = 3.2, 产生的误差相当于 0.2 个 pBr 单位。

14. 某种钠敏感电极的选择系数 K_{Na⁺, H⁺} 约为 30 (说明 H⁺ 存在将严重干扰 Na⁺ 的测定)。如用这种电极测定 pNa = 3 的 Na⁺ 溶液, 并要求测定误差小于 3%, 则试液的 pH 必须大于几?

$$\text{解: } 3\% > 30 \times \alpha_{\text{H}^+} / 10^{-3} \quad \alpha_{\text{H}^+} < 0.000001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} > 6$$

15. 以 SCE 作正极, 氟离子选择性电极作负极, 放入 1.00 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 的氟离子溶液中, 测得 E = -0.159V。换用含氟离子试液, 测得 E = -0.212V。计算试液中氟离子浓度。

$$\text{解: } -0.159 = K' + 0.059 \lg 1.00 \times 10^{-3}$$

$$-0.212 = K' + 0.059 \lg \alpha_{\text{F}^-}$$

$$[\text{F}^-] = 1.0 \times 10^{-3} / 10^{(-0.159 + 0.212) / 0.059} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

16. 有一氟离子选择性电极, K_{F⁻, OH⁻} = 0.10, 当 [F⁻] = 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹ 时, 能允许的 [OH⁻] 为多大? (设允许测定误差为 5%) ?

$$\text{解: } 5\% = 0.10 \times [\text{OH}^-] / 1.0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

17. 在 25℃ 时用标准加入法测定 Cu^{2+} 浓度, 于 100ml 铜盐溶液中添加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 1ml, 电动势增加 4mv。求原溶液的总铜离子浓度。

$$\text{解: } 0.004 = \frac{0.059}{2} \lg\left(1 + \frac{0.1/100}{C_x}\right)$$

$$C_x = \frac{0.1/100}{10^{\frac{0.004 \times 2}{0.059}} - 1} = 2.7 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

18. 用钙离子选择性电极和 SCE 置于 100ml Ca^{2+} 试液中, 测得电位为 0.415V。加入 2ml 浓度为 $0.218\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 标准溶液后, 测得电位为 0.430V。计算 Ca^{2+} 的浓度。

$$\text{解: } C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0.218 \times 2}{100} (10^{\frac{0.430-0.415}{0.059/2}} - 1)^{-1} = 1.96 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19. 下列体系电位滴定至化学计量点时的电池电动势 (用 SCE 作负极) 为多少?

(a) 在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 介质中, 用 Ce^{4+} 滴定 Sn^{2+} ;

(b) 在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 用 Fe^{3+} 滴定 U^{IV} ;

(c) 在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 用 Ce^{4+} 滴定 VO^{2+} 。

$$\text{解: (a) } E = \frac{1.28 + 2 \times 0.14}{3} - 0.2438 = 0.276\text{V}$$

$$\text{(b) } E = \frac{0.68 + 2 \times 0.41}{3} - 0.2438 = 0.256\text{V}$$

$$\text{(c) } E = \frac{1.44 + 1.00}{2} - 0.2438 = 0.976\text{V}$$

20. 下列是用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液电位滴定某弱酸试液[10mL 弱酸+10mL ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) NaNO_3 +80mL 水]的数据:

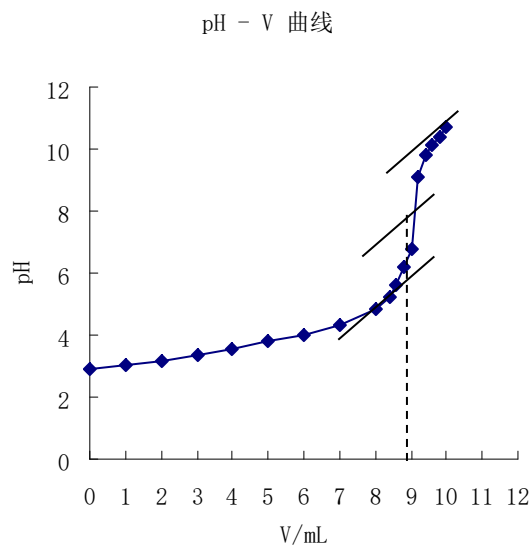
NaOH 滴入量 V/mL	pH	NaOH 滴入量 V/mL	pH	NaOH 滴入量 V/mL	pH
0.00	2.90	6.00	4.03	9.00	6.80
1.00	3.01	7.00	4.34	9.20	9.10
2.00	3.15	8.00	4.81	9.40	9.80
3.00	3.34	8.40	5.25	9.60	10.15
4.00	3.57	8.60	5.61	9.80	10.41
5.00	3.80	8.80	6.20	10.00	10.71

(a) 绘制 pH-V 滴定曲线及 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ -V 曲线, 并求 V_{ep} 。

(b) 用二阶微商法计算 V_{ep} , 并与 (a) 的结果比较。

- (c) 计算弱酸的浓度。
 (d) 化学计量点的 pH 值应是多少？

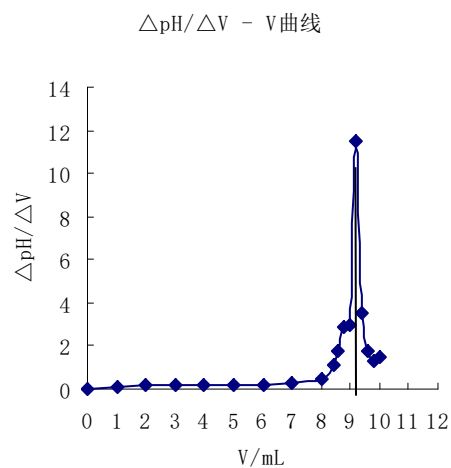
解：(a) 作图如下：



由 pH-V 滴定曲线图可知： $V_{ep}=9.10\text{ml}$ 。

$\Delta\text{pH}/\Delta V$ -V 数值如下表：

$\Delta\text{pH}/\Delta V$	V/mL	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	V/mL
0.11	0.00	1.1	8.40
0.14	1.00	1.8	8.60
0.19	2.00	2.85	8.80
0.23	3.00	3.0	9.00
0.23	4.00	11.5	9.20
0.23	5.00	3.5	9.40
0.23	6.00	1.75	9.60
0.31	7.00	1.3	9.80
0.47	8.00	1.5	10.00



由 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ -V 曲线图可知： $V_{ep} = 9.10\text{ml}$ 。

(b) 对于 9.00ml $\frac{\Delta^2 E}{\Delta^2 V} = \frac{11.5 - 3.0}{9.10 - 8.90} = 42.5$

$$\text{对于 } 9.20\text{ml} \quad \Delta^2 E / \Delta^2 V = \frac{3.5 - 11.5}{9.30 - 9.10} = -40$$

$$V_{\text{ep}} = 9.00 + 0.2 \times \frac{42.5}{42.5 + 40} = 9.10 \text{ ml}$$

$$(c) \quad C_{\text{HA}} = \frac{0.1000 \times 9.10}{10} = 0.09100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(d) \quad \text{pHeq} = 6.8 + \frac{9.10 - 6.80}{2} = 7.95$$

21. 用氟离子选择电极作负极：SCE 作正极，取不同体积的含 F^- 标准溶液 ($C_{\text{F}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，加入一定的 TISAB，稀释至 100mL，进行电位法测定，测得数据如下：

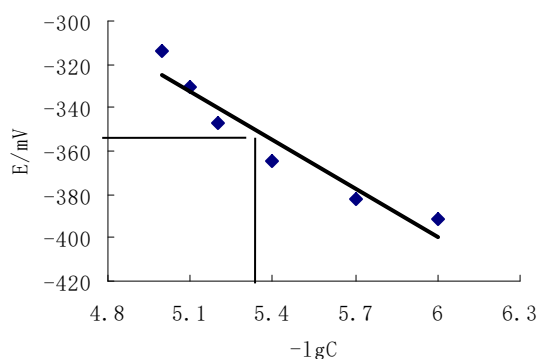
F^- 标准溶液的体积 V/mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测得电池电动势 E/mV	-400	-391	-382	-365	-340	-330	-314

取试液 20mL，在相同条件下测定， $E = -359\text{mV}$ 。

(a) 绘制 $E - \lg C_{\text{F}}$ 工作曲线。

(b) 计算试液中 F^- 的浓度。

解：(a) 计算得： $-\lg C$: 6.0 5.7 5.4 5.2 5.1 5.0；作图如下：



(b) 由工作曲线可以查得，当 $E = -359\text{mV}$ 时， $-\lg C = 5.35$

$$\text{试液中 } C_{\text{F}^-} = 10^{-5.35} \times 100/20 = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

第九章 吸光光度法

思考题

1. 为什么物质对光会发生选择性吸收?

答: 因为分子、原子或离子具有不连续的量子化能级。仅当照射光的光子能量($h\nu$)与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差相当时才能发生吸收。不同的物质由于结构不同而具有不同的量子化能级, 其能量差也不相同, 吸收的光的波长也不同。所以物质对光会发生选择性吸收。

2. 朗伯—比尔定律的物理意义是什么? 什么是透光度? 什么是吸光度? 二者之间的关系是什么?

答: ① 朗伯—比尔定律的物理意义是: 当一束平行的单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时, 溶液的吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比。

② 透光度(T)指透射光强度(I)与入射光强度(I_0)之比。 $T=I/I_0$ 。

③ 吸光度(A)指溶液对光吸收的程度。 $A=\lg \frac{I_0}{I}=abc$ 或 $A=kbc$

④ 吸光度与透光度是负对数关系。即: $A=-\lg T$

3. 摩尔吸收系数的物理意义是什么? 其大小和哪些因素有关? 在分析化学中 k 有何意义?

(1) 摩尔吸收系数 k 的物理意义: k 是指吸光物质在特定波长和溶剂的情况下, 当溶液的浓度等于 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 厚度等于1厘米时吸光物质的吸光度, 是物质吸光能力的量度。

(2) k 的大小与入射光的波长和溶剂种类及物质种类有关。

(3) k 可用来作为定性的参数, 也可用以估量定量方法的灵敏度: k 值越大, 方法的灵敏度越高。

4. 什么是吸收光谱曲线? 什么是标准曲线? 它们有何实际意义? 利用标准曲线进行定量分析时可否使用透光度 T 和浓度 c 为坐标?

答: (1) 将不同波长的光透过某一固定浓度和厚度的有色溶液, 测量每一波长下有色溶液对光的吸光度(A), 然后以波长(λ)为横坐标, 以吸光度 A 为纵坐标作图, 所得曲线为吸收曲线(即吸收光谱曲线)。

(2) 在固定液层厚度及入射光的波长和强度的情况下, 测定一系列不同浓度的标准溶液的吸光度, 以吸光度为纵坐标, 标准溶液浓度为横坐标作图。所得曲线(过原点)叫标准曲线或工作曲线。

(3) 吸收曲线是吸光光度法定量分析时选择测定波长的重要依据。(一般选最大吸收波长为测定时的波长)。也可利用吸收曲线进行初步定性分析。

标准曲线用于吸光光度法的定量分析中。即在与绘制标准曲线相同的条件下测得试液的吸光度，从工作曲线上就可查得试液的浓度（这就是工作曲线法）。

（4）利用标准曲线进行定量分析时不可使用透光度 T 和浓度 C 为坐标。（因为它们不成直线关系）。

5. 当研究一种新的显色剂时，必须作哪些实验条件的研究？为什么？

答：必须作显色剂用量、酸度、显色温度、显色时间、干扰的消除的实验条件的研究。

因为吸光度法是测定显色反应达平衡后溶液的吸光度，而显色剂用量、酸度将影响显色反应的平衡，而显色温度和显色时间将影响反应达到平衡的时间，所以只有对上述条件进行适当的控制，同时排除干扰，才能使显色反应完全和稳定，并使试样的显色条件与绘制标准曲线时的条件一致，才能得到重现性好而准确度高的分析结果。

6. 分光光度计有哪些主要部件？它们各起什么作用？

答：主要部件有：光源、单色器、吸收池、检测系统。

作用：

光源：提供吸光度测量中所需波长范围内的连续光谱且具有足够的光强度并在一定时间内能保持稳定的光。

单色器：将光源发出的连续光谱分解为单色光。

吸收池：即比色皿。用于盛吸收试液，能透过所需光谱范围内的光线的器皿。

检测系统：将光强度转换成电流（这种光电转换器称为光电检测器），采用毫伏表作读数装置，可直接读出 A 或 T 。现代仪器常与计算机联机、在显示屏上显示结果。

7. 测定金属钴中微量锰时，在酸性溶液中用 KIO_3 将锰氧化为高锰酸根离子后进行吸光度的测定。若用高锰酸钾配制标准系列，在测定标准系列及试液的吸光度时应选什么作参比溶液？

答：测标准系列的吸光度时用纯水作参比溶液；测试液的吸光度时应选不加 KIO_3 的试液作参比溶液。

8. 吸光度的测量条件如何选择？为什么？普通光度法与示差法有何异同？图9-18的测定是以什么作参比液的？

答：（1）吸光度测量条件的选择：

入射光波长的选择：应根据吸收曲线来选，以选择溶液具有最大吸收时的波长为宜（因为此波长处的 κ 值最大，使测定的灵敏度较高，同时，在此波长处的一个较小的范围内，吸光度变化不大，不会造成对比耳定律的偏离，使测定有较高的准确度）。但当在最大吸收波长处干扰物质有强烈吸收或吸收波长不在仪器可测波长范围内时应选非最大吸收处的波长，且应尽可能选择

κ 值随波长改变而变化不太大的区域内的波长。

(2) 普通光度法与示差法相同之处：都是依据 $A = \kappa bc$

二法不同之处：所用的参比溶液不同，普通法用的是不含待测离子有色化合物的溶液作参比溶液，测得的是吸光度 A ，示差法是用浓度稍低于试液的标准溶液 (C_s) 作参比，测得的是试液的相对吸光度 A_r 。

(3) 以试样溶液作参比溶液。

9. 光度分析法误差的主要来源有哪些？如何减免这些误差？试根据误差分类分别加以讨论。

答：(1) 光度分析法误差的主要来源有：仪器提供的单色光的纯度，入射光强度的稳定性，所选波长是否适宜，所测溶液的浓度范围，所选参比溶液的种类，加入显色剂的用量，溶液的酸度的大小，显色反应的温度，反应时间，干扰的消除。

减免这些误差的办法：

严格选择适宜的显色条件和吸光度测量条件，以消除系统误差；光度计安装稳压电源，以保证入射光强度的稳定性，并对每一份溶液平行测定多次 A ，取平均值作结果，以消除偶然误差。

10. 常见的电子跃迁有哪几种类型？

答：有 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 4种跃迁。

11. 在有机化合物的鉴定和结构判断上，紫外—可见吸收光谱提供信息具有什么特点？

答：(1) 在紫外吸收光谱区，吸收峰的波长是和分子中基团的种类及其在分子的位置，共轭等情况有关；(2) 紫外吸收光谱常只有2~3个较宽的吸收峰。具有相同生色团的不同分子结构，有时会产生相同的紫外吸收光谱，但它们的吸收系数是有差别的，所以在比较 $\lambda_{\max}$ 的同时，还要比较它们的 $\epsilon_{\max}$ 或 $A_{1\%}^{1\text{cm}}$ ；(3) 反式异构体空间位阻小，共轭程度较高，其 $\lambda_{\max}$ 和 $\epsilon_{\max}$ 大于顺式异构体。

第九章 吸光光度法

习 题

1. 0.088mg Fe^{3+} , 用硫氰酸盐显色后, 在容量瓶中用水稀释到 50mL 用 1cm 比色皿, 在波长 480nm 处测得 $A=0.740$ 。求吸收系数 a 及 κ 。

解: $A = abc$

$$c = \frac{A}{ab} = \frac{0.740}{\frac{0.088}{50} \times 1} = 4.2 \times 10^2 \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\kappa = Ma = 55.85 \times 4.2 \times 10^2 = 2.35 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{答: } a = 4.2 \times 10^2 \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \kappa = 2.35 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2. 双硫腙光度法测定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 的浓度为 $0.08\text{mg}/50\text{mL}$, 用 2cm 比色皿在 520nm 下测得 $T=53\%$, 求 κ 。

解: $A = -\lg T = \kappa bc$

$$\kappa = \frac{-\lg T}{bc} = \frac{-\lg 53\%}{2 \times \frac{0.08}{50 \times 207.2}} = 1.8 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{答: } \kappa = 1.8 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

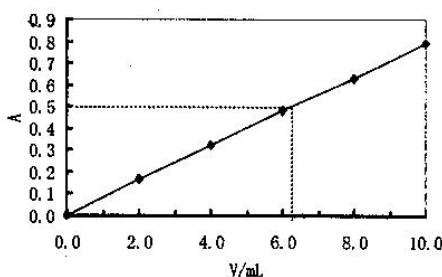
3. 用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液是由 $0.2160\text{g NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水稀释至 500mL 配成的。根据下列数据, 绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 V/mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度	0.0	0.165	0.320	0.480	0.630	0.790

某试液 5.00mL , 稀释至 250mL 。取此稀释液 2.00mL , 与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测行 $A=0.500$ 。求试液铁含量 (单位: $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。铁铵矾的相对分子质量为 482.178 。

解: 绘制标准曲线如右侧:

由标准曲线上查得当 $A=0.500$ 时
所对应的标准铁标准溶液的体积为
 6.2mL , 则



$$\text{试液中铁含量} = \frac{0.2160/482.2}{5.00 \times \frac{2.00}{250.0}} \times 55.85 \times 10^3 \times 6.2 = 7.7 \text{ mgmL}^{-1}$$

答: 7.7 mgmL^{-1}

4. 取钢试样1.00g,溶解于酸中,将其中锰氧化成高锰酸盐,准确配制成250mL,测得其吸光度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液的吸光度的1.5倍。计算钢中锰的百分含量。

$$\text{解: \% Mn} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 250 \times 10^{-3} \times 54.94}{1.00} \times 100 = 2.06$$

答: 2.06

5. 用普通光度法测定铜。在相同条件下测得 $1.00 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ 标准铜溶液和含铜试液的吸光度分别为0.699和1.00。如光度计透光度计数的相对误差为 $\pm 0.5\%$,测试液浓度测定的相对误差为多少?如采用示差法测定,用铜标准液作参比液,测试液的吸光度为多少?浓度测定的相对误差为多少?两种测定方法中标准溶液与试液的透光度各差多少?示差法使计数标尺放大了多少倍?

$$\text{解 (1)} \quad \frac{\Delta C}{C} = \frac{0.434}{T \lg T} \Delta T = \frac{0.434}{10^{-1.00} \lg 10^{-1.00}} \times (\pm 0.5\%) = \pm 2.17\%$$

$$(2) \text{ 示差法测试液的 } A_r = 1.00 - 0.699 = 0.301$$

$$(3) \quad \frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{0.434}{T_r \lg T_s T_r} \Delta T_r = \frac{0.434}{10^{-0.301} \lg 10^{-0.699} 10^{-0.301}} \times (\pm 0.5\%) = \pm 0.43\%$$

$$(4) \text{ 普通光度法中: } T_s - T_x = 10^{-0.699} - 10^{-1.00} = 10\%$$

$$\text{示差法中: } T_s - T_{r,x} = 100\% - 10^{-0.301} = 50\%$$

$$(5) \text{ 放大倍数} = 100\% / T_s = 100\% / 20\% = 5$$

答: $\pm 2.17\%$, 0.301, $\pm 0.43\%$, 10%, 50%, 5

6. 某含铁约0.2%的试样,用邻二氮杂菲亚铁光度法($\kappa = 1.1 \times 10^4$)测定。试样溶解后稀释至100mL,用1.00cm比色皿,在508nm波长下测定吸光度。(1)为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小,应当称取试样多少克?(2)如果所使用的光度计的透光度最适宜读数范围为0.200至0.650,测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少?

解: (1) 设应称试样x克

根据 $A = \kappa bc$

$$0.434 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 \times \frac{0.2\% x}{100 \times 10^{-3} \times 55.85}$$

$$x = 0.11$$

$$(2) \quad 0.200 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 C$$

$$C = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$0.650 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 C$$

$$C = 6.35 \times 10^{-5}$$

答: 0.11g ; $1.7 \times 10^{-5} \sim 6.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7. 某溶液中有三种物质, 它们在特定波长处的吸收系数($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 如下表所示。设所用比色皿 $b=1\text{cm}$ 。给出以光度法测定它们浓度的方程式。用 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 为单位。

解: 根据 $A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$

物质	400nm	500nm	600nm
A	0	0	1.00
B	2.00	0.05	0
C	0.60	1.80	0

$$\begin{cases} A_{400 \text{ nm}} = 0 + 2.00 \times 1 \times C_B + 0.60 \times 1 \times C_C \\ A_{500 \text{ nm}} = 0 + 0.05 \times 1 \times C_B + 1.80 \times 1 \times C_C \\ A_{600 \text{ nm}} = 1.00 \times 1 \times C_A + 0 + 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_A = A_{600 \text{ nm}} \\ C_B = (3A_{400 \text{ nm}} - A_{500 \text{ nm}}) / 5.95 \\ C_C = (40A_{500 \text{ nm}} - A_{400 \text{ nm}}) / 71.4 \end{cases}$$

答: $C_A = A_{600 \text{ nm}}$, $C_B = (3A_{400 \text{ nm}} - A_{500 \text{ nm}}) / 5.95$, $C_C = (40A_{500 \text{ nm}} - A_{400 \text{ nm}}) / 71.4$

8. 在下列不同pH的缓冲溶液中, 甲基橙的浓度均为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用1.00cm比色皿, 在520nm处测得下列数据:

pH	0.88	1.77	2.99	3.41	3.95	4.89	5.50
A	0.890	0.890	0.692	0.552	0.385	0.262	0.260

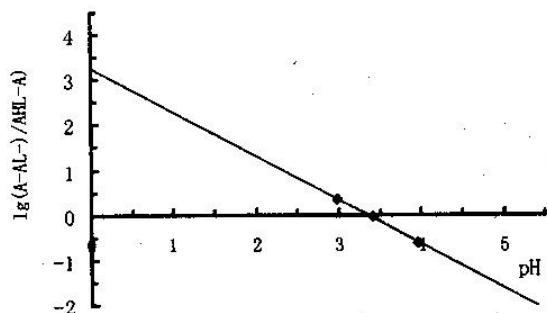
试用代数法和图解法求甲基橙的 pK_a 值。

解: (1) 代数法:

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{A - A_L}{A_{HL} - A} = 3.41 + \lg \frac{0.552 - 0.260}{0.890 - 0.552} = 3.35$$

(2) 图解法:

pH	2.99	3.41	3.95
$\lg \frac{A - A_L}{A_{HL} - A}$	0.34	-0.064	-0.60



图中直线与纵、横轴的交点3.35 即为 K_a 。

9. 在 $0.1\text{molL}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中的苯酚生物碱于波长 365nm 处的摩尔吸收系数为 400 ；在 $0.2\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中为 17100 。在 $\text{pH}=9.50$ 的缓冲溶液中为 9800 。求 $\text{p}K_a$ 值。

$$\text{解: } \text{p}K_a = \text{pH} + \lg \frac{A - A_L}{A_{HL} - A} = 9.5 + \lg \frac{9800 - 17100}{400 - 9800} = 9.50 - 0.11 = 9.39$$

10. Mn^{2+} 与配合剂反应形成有色配合物,用摩尔比法测定其组成及稳定常数。为此,固定 Mn^{2+} 浓度为 $2.00 \times 10^{-4} \text{molL}^{-1}$,而R的浓度则是变化的。用 1cm 比色皿在波长为 525nm 处测得如下数据:

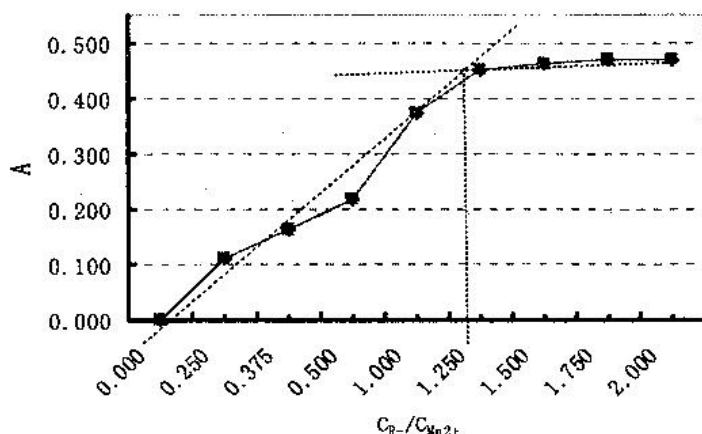
$C_R / (\text{molL}^{-1})$	A_{525}	$C_R / (\text{molL}^{-1})$	A_{525}
0.500×10^{-4}	0.112	2.50×10^{-4}	0.449
0.750×10^{-4}	0.162	3.00×10^{-4}	0.463
1.00×10^{-4}	0.216	3.50×10^{-4}	0.470
2.00×10^{-4}	0.372	4.00×10^{-4}	0.470

求: (1) 配合物的化学式; (2) 配合物在 525nm 处的 κ ; (3) 配合物的 $K_{\text{稳}}$ 。

解: (1)

算出 $C_R / C_{\text{Mn}^{2+}}$,与对应的A列表如下:

$C_R/C_{Mn^{2+}}$	A_{525}	$C_R/C_{Mn^{2+}}$	A_{525}
0.2500	0.112	1.25	0.449
0.3750	0.162	1.50	0.463
0.50	0.216	1.75	0.470
1.00	0.372	2.00	0.470



由图用外延法得交点对应的横坐标为 ≈ 1 ，则配合物的化学式为： MnR^+ 。

(2) $A = \kappa bc$

$$\kappa = \frac{A_0}{bc_M} = \frac{0.470}{1 \times 2.00 \times 10^{-4}} = 2.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$\begin{cases} C_R = [R] + [MnR] \\ C_{Mn} = [Mn] + [MnR] \\ A = \kappa [MnR] \end{cases} \quad (b = 1 \text{ cm})$$

$$k_{\text{稳}} = \frac{[MnR]}{[Mn][R]} = \frac{\frac{A}{\kappa}}{(C_{Mn} - [MnR])(C_R - [MnR])} = \frac{kA}{(C_{Mn}k - A)(C_Rk - A)}$$

取反应不完全区域的一点(C_{Mn} , C_R , A)的数据(如 2.00×10^{-4} 、 2.00×10^{-4} 、 0.372)代入上式得:

$$\begin{aligned} k_{\text{稳}} &= \frac{2.4 \times 10^3 \times 0.372}{(2.00 \times 10^{-4} \times 2.4 \times 10^3 - 0.372)(2.00 \times 10^{-4} \times 2.4 \times 10^3 - 0.372)} \\ &= 7.65 \times 10^4 = 1 \times 10^5 \end{aligned}$$

答: MnR^+ ; 2.4×10^3 ; 1×10^5

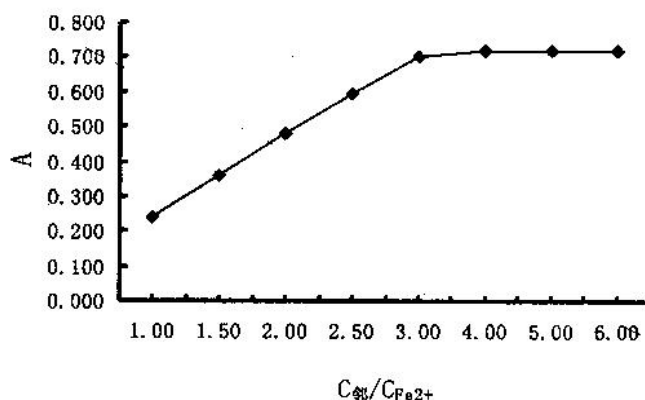
11. 配制一系列溶液，其中 Fe^{2+} 含量相同（各加入 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液 2.00 mL），分别加入不同体积的 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的邻二氮菲溶液，稀释至 25 mL 后用 1 cm 比色皿在 510 nm 处测得吸光度如下：

邻二氮菲溶液的体积/mL	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00
A	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720

求配合物的组成。

解：

$C_{\text{邻}}/C_{\text{Fe}^{2+}} = V_{\text{邻}}/2.00$	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00	6.00
A	0.240	0.360	0.480	0.593	0.700	0.720	0.720	0.720



由图用外延法得交点对应的横坐标为 3，则配合物的组成为 1:3。

12. 常温下指示剂 HIn 的 K_a 是 5.4×10^{-7} 。测定指示剂总浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，在强酸或强碱介质中的吸光度（1 cm 比色皿）数据如下：

λ/nm	吸光度		λ/nm	吸光度	
	pH=1.00	pH=13.00		pH=1.00	pH=13.00
440	0.401	0.067	570	0.303	0.515
470	0.447	0.050	585	0.263	0.648
480	0.453	0.050	600	0.226	0.764
485	0.454	0.052	615	0.195	0.816
490	0.452	0.054	625	0.176	0.823
505	0.443	0.073	635	0.160	0.816
535	0.390	0.170	650	0.137	0.763
555	0.342	0.342	680	0.097	0.588

(1) 指示剂酸型是什么颜色？在酸性介质中测定时应选什么颜色的滤光片？在强碱性介质中测定时应选什么波长？

(2) 绘制指示剂酸式和碱式离子的吸收曲线。

(3) 当用2cm比色皿在590nm处测量强碱性介质中指示剂浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液时吸光度为多少？

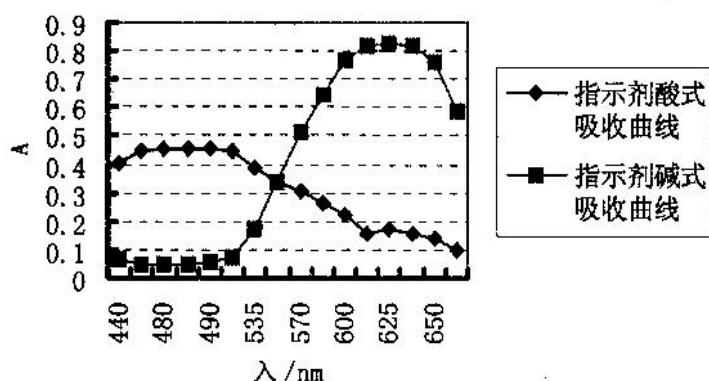
(4) 若题设溶液在485nm处，用1cm比色皿测得吸光度为0.309。此溶液pH为多少？如在555nm测定，此溶液吸光度是多少？

(5) 在什么波长处测定指示剂的吸光度与pH无关？为什么？

(6) 欲用标准曲线法测定指示剂总浓度，需选择什么实验条件才能使标准曲线不偏离比尔定律？

答：(1) 指示剂酸型是橙色。在酸性介质中测定时应选绿蓝色（485nm）滤光片。在强碱性介质中测定时应选625nm波长。

(2) 指示剂酸式和碱式离子的吸收曲线：



(3) 据题设浓度、表中数据用内插法求出590nm处，pH=13时的A（=0.687），据 $A = kbc = k \times 1 \times 5.00 \times 10^{-4}$ 求出 $K_{590\text{nm}} = 0.687 / (1 \times 5.00 \times 10^{-4}) = 1.374 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$A_{590} = kbc = K_{590} \times 2 \times 1.00 \times 10^{-4} = 0.28$$

$$(4) \text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{A - A_L}{A_{HL} - A}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{A - A_L}{A_{HL} - A} + \text{pK}_a = -\lg \frac{0.309 - 0.052}{0.454 - 0.309} - \lg (5.4 \times 10^{-7}) = 6.02$$

在555nm测定，此溶液的吸光度A是0.342。

(5) 在 $\lambda=555\text{nm}$ 处测指示剂的A与pH无关。因为以全酸形式和以全碱形式存在时的A相同。

(6) $\lambda=555\text{nm}$ 、任一pH值。

答：(3) 0.28; (4) $\text{pH}=6.02$; $A=0.342$

13. 未知相对分子质量的胺试样，通过用苦味酸（相对分子质量229）处理后转化成胺苦味酸盐（1:1加成化合物）。当波长为380nm时大多数胺苦味酸盐在95%乙醇中的吸光系数大致相同，即 $\kappa=10^{4.13}$ 。现将0.0300g胺苦味酸盐溶于95%乙醇中，准确配制1L溶液。测得该溶液在380nm， $b=1\text{cm}$ 时 $A=0.800$ 。试估算未知胺的相对分子质量。

$$\text{解： } 0.800 = 10^{4.13} \times 1 \times \frac{0.0300}{229+x}$$

$$x = \frac{10^{4.13} \times 1 \times 0.0300}{0.800} - 229 = 277$$

答： 277

第十章

第十一章 气相色谱分析法(附：高效液相色谱分析法)

思 考 题

1. 试按流动相和固定相的不同将色谱分析分类。

答：按流动相分类：以气体作为流动相的色谱法称为气相色谱；以液体作为流动相的色谱法称为液相色谱。

按固定相分类：固定相既可以是固体也可以是载附在固体物质(担体)上的液体(又称为固定液)，所以按所使用的固定相和流动相的不同，色谱法可以分为下面几类：

气相色谱：气固色谱——流动相为气体，固定相为固体吸附剂。

气液色谱——流动相为气体，固定相为液体（涂在担体上或毛细管壁上）。

液相色谱：液固色谱——流动相为液体，固定相为固体吸附剂。

液液色谱——流动相为液体，固定相为液体（涂在担体上）。

2. 简单说明气相色谱分析的优缺点。

答：优点：

(1) 分离效能高。能分离、分析很复杂的混合物或性质极近似的物质(如同系物、异构体等)，这是气相色谱分析法突出的优点。

(2) 灵敏度高。利用高灵敏度的检测器，可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g的物质，常用来分析痕量组分。

(3) 分析速度快。在几分钟或十几分钟内，即可完成很复杂的试样分析。

(4) 应用范围广。分析对象是在柱温条件下能汽化的有机或无机的试样。

缺点：不适用于沸点高于450℃的难挥发物质和热不稳定物质的分析。

3. 简单说明气相色谱分析的流程。

答：气相色谱分析是在气相色谱仪上进行的。气相色谱仪由五个部分组成：

(1) 载气系统(包括气源、气体净化、气体流速的控制和测量)；

(2) 进样系统(包括进样器、汽化室)；

(3) 色谱柱；

(4) 检测器；

(5) 记录系统(包括放大器、记录仪，有的还带有数据处理装置)。

将试样用注射器(气体试样也可用六通阀)由进样口定量注入进样系统，在汽化室经瞬间汽化后，由载气带入色谱柱中进行分离，分离后的各个组分随载气先后进入检测器，检测器将组分及其浓度随时间的变化量转变为易测量的电信号(电压或电流)，通过自动记录仪记录下信号随时间的变化量，从而获得一组峰形曲线。一般情况下每个色谱峰代表试样中的一个组分。由峰高或峰面积定量。

4. 试述气固色谱和气液色谱的分离原理，并对它们进行简单的对比。

答：气固色谱的固定相是多孔性的固体吸附剂，气固色谱是根据固体吸附剂对试样中各组分的吸附能力的不同来达到分离的目的。当试样气体由载气携带进入色谱柱，与固定相接触时，随着载气的移动，样品在固定相上进行反复的吸附、脱附，由于试样中各组分在固定相上的吸附能力不同，最终达到分离的目的。

气液色谱的固定相是由担体(用来支持固定液的、惰性的多孔性固体物质)表面涂固定液(高沸点的有机物)所组成。气液色谱主要是基于固定液对试样中各组分的溶解度的不同来达到分离的目的。当试样气体由载气携带进入色谱柱，与固定液接触时，随着载气的移动，样品在固定液上进行反复的溶解、挥发，由于试样中各组分在固定相上的溶解能力不同，最终达到分离的目的。

5. 为什么气相色谱分析可以达到很高的分离效能?试讨论之。

答：气相色谱分析是基于固定相对试样中各组分的吸附能力或溶解度的不同达到分离的目的。

试样气体由载气携带进入色谱柱，与固定相接触时，很快被固定相溶解或吸附，随着载气的不断通入，被溶解或吸附的组分又从固定相中挥发或脱附下来，挥发或脱附下来的组分随着载气向前移动时，又再次被固定相溶解或吸附。随着载气的流动，溶解、挥发或吸附、脱附过程在色谱柱中反复进行，由于组分性质的差异，固定相对它们的溶解或吸附的能力也不同，易被溶解或吸附的组分，挥发或脱附较难，随载气移动的速度慢，在柱停留的时间长；反之，不易被溶解或吸附的组分随载气移动的速度快，在柱内停留的时间短；经过一定的时间间隔(一定柱长)后性质不同的组分便彼此分离。

色谱柱相当于一个分馏塔，柱内有若干个想象的塔板，在每个塔板高度间隔内，被分离组分在气液两相间达成分配平衡，经过若干次的分配平衡后，分配系数小即挥发度大的组分首先由柱内逸出。由于色谱柱的塔板数很多，通常为几千个以上，致使分配系数仅有微小差异的组分也能得到很好的分离，所以气相色谱有很高的分离效能。

6. 气液色谱固定相由哪些部分组成?它们各起什么作用?

答：气液色谱固定相由担体和固定液两部分组成，将固定液涂渍在担体上组成为固定相。固定液为挥发性小，热稳定性好的高沸点有机化合物，在色谱分离操作温度下它是液体，固定液起分离的作用。担体是承载固定液的载体。

7. “担体是一种惰性支持剂，用以承担固定液，对分离完全不起作用” 这种表述是否正确? 试讨论之。

答：不正确。因为不同的担体表面孔径大小不一样，表面积也不一样，对于不同极性的样品有不同的分离效率。并且由于担体表面往往有吸附中心，会使固定液涂布不均匀，分离极性组分时会吸附这些组分，而使色谱峰拖尾，影响分离。因此分析极性试样用的担体应进行处理，以除去其表面的吸附中心，使之“钝化”。处理方法有酸洗、碱洗、硅烷化处理、釉化处理等。

8. 简单说明两种评价固定液的办法。你认为哪一种评价方法比较合理?试讨论之。

答：气相色谱主要是依据样品在固定相中溶解或吸附能力的不同使之分离的。不同的样品具有不同的极性，为了使样品很好的分离，一定要根据样品的极性选择具有相同或相似极性的固定液，固定液的极性通常用以下两种方法表示：

(1) 相对极性：规定 β ， β' - 氧二丙腈的相对极性为100，角鲨烷的相对极性为零，以它们作为标准，确定其它各种固定液的相对极性（在0-100之间）。把0-100分成五级，每20为一级，用“+”号表示，数字越大，极性越强。如： β ， β' - 氧二丙腈为“+5”，是强极性固定液；邻苯二甲酸二壬酯为“+2”，是弱极性固定液；阿皮松L为“-”，是非极性固定液等。

(2) 麦氏常数：固定液极性的强弱，代表了物质分子间相互作用力的大小，而物质分子间的作用力是相当复杂的。已知极性分子间存在着静电力(偶极定向力)；极性分子和非极性分子间存在着诱导力；非极性分子间存在着色散力；此外能形成氢键的分子间还存在着氢键力。因而仅用相对极性这个单一的数据来评价固定液是不够的。物质分子间相互作用力可用 x' 、 y' 、 z' 、 u' 、 s' 这五个常数来表示，这些常数称之为麦氏常数。通常用这五个麦氏常数的总和来表示一种固定液的极性，麦氏常数愈大，表示分子间的作用力愈大，固定液极性愈强。例如角鲨烷五个常数的总和为零，表示角鲨烷是标准非极性固定液；邻苯二甲酸二壬酯为801，是弱极性固定液； β ， β' - 氧二丙腈为4 427，是强极性固定液。

用五个麦氏常数表示固定液极性的强弱，当然比用单一的相对极性数值表示更为全面，更为合理。

9. 怎样选择固定液？

答：对于固定液的选择，要根据其相对极性或麦氏常数值，根据试样的性质，按照“相似相溶”的原则来选择，通常固定液的选择大致可分为以下五种情况。

(1) 分离非极性组分，一般选用非极性固定液。试样中各组分按沸点大小次序流出色谱柱，沸点较低的先出峰，沸点较高的后出峰。

(2) 分离极性组分，选用极性固定液。各组分按极性大小顺序流出色谱柱，极性小的先出峰，极性大的后出峰。

(3) 分离非极性和极性的(或易被极化的)混合物，一般选用极性固定液。此时，非极性组分先出峰，极性的(或易被极化的)组分后出峰。

(4) 对于能形成氢键的组分，如醇、胺和水等的分离，一般选择极性的或氢键型的固定液。这时试样中各组分根据与固定液形成氢键能力的大小先后流出，不易形成氢键的先流出，最易形成氢键的最后流出。

(5) 对于复杂的难分离的组分，常采用特殊的固定液或两种甚至两种以上的固定液，配成混合固定液。

固定液的用量，应以能均匀覆盖担体表面并形成薄的液膜为宜。各种担体表面积大小不同，固定液配比(固定液与担体的质量比)也不同，一般在5%-25%之间。低的固定液配比，

柱效能高，分析速度快，但允许的进样量低。

10. 欲使两种组分分离完全，必须符合什么要求？这些要求各与何种因素有关？

答：欲使两种组分分离完全，必须要满足分离度 $R=1.5$ 的条件。分离度 R 与相邻的两个色谱峰的保留时间之差及两个色谱峰的峰基宽之和有关，表达式为：

$$R = 2 \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{W_{b(2)} + W_{b(1)}}$$

11. 色谱柱的理论塔板数很大，能否说明两种难分离组分一定能分离？为什么？

答：不一定。因为理论塔板数没有将死时间、死体积的影响排除，所以理论塔板数、理论塔板高度并不能真实反映色谱柱分离的好坏。为了真实地反映柱效能的高低，应该用有效理论塔板数或有效理论塔板高度作为衡量柱效能的指标，有效理论塔板数愈多，表示柱效能愈高，所得色谱峰愈窄，对分离愈有利。但是有效理论塔板数并不能表示被分离组分实际分离的效果，因为如果两组分在同一色谱柱上的分配系数相同，那么无论该色谱柱的有效理论塔板数有多大，都不能将两组分分离。

12. 范·弟姆特方程式主要说明什么问题？试讨论之。

答：范·弟姆特方程式： $H=A+B/u+C_u$ 。它说明了影响柱效能的几个因素，它们包括：

A 涡流扩散项。当试样组分的分子进入色谱柱碰到填充物颗粒时，不得不改变流动方向，因而它们在气相中形成紊乱的、类似涡流的流动，组分中的分子所经过的路径，有的长，有的短，因而引起色谱峰形的扩展，分离变差。该项取决于填充物的平均颗粒直径和固定相的填充不均匀因子。

B/u 分子扩散项（或称纵向扩散项）。试样在进入色谱柱后，由于试样中的各组分分子在色谱柱中产生沿着色谱柱方向的扩散运动，使色谱峰扩展，分离变差，塔板高度增加。该项取决于载气流速的大小及摩尔质量。

C_u 为传质阻力项，包括气体传质阻力和液体传质阻力。该项与填充物的粒度、固定液的液膜厚度以及载气流速等因素有关。

范·弟姆特方程式指出了影响柱效能的因素，为色谱分离操作条件的选择提供了理论指导。由于影响柱效能的因素彼此以相反的效果存在着，如流速加大，分子扩散项的影响减小，传质阻力项的影响增大；温度升高，有利于传质，但又加剧了分子扩散的影响等等。因此必须全面考虑这些相互矛盾的影响因素，选择适当的色谱分离操作条件，才能提高柱效能。

13. 分离度 R 和相对保留值 r_{21} 这两个参数中哪一个更能全面地说明两种组分的分离情况？为什么？

答：分离度 R 更能全面地说明两种组分的分离情况。

相对保留值 r_{21} 只表示色谱柱对这两种组分的选择性，它只与柱温及固定相的性质有关，与其他色谱操作条件无关。

分离度 R 等于相邻两色谱峰保留时间之差的两倍与两色谱峰峰基宽之和的比值。

它既反映了相邻两组分保留时间的差值，即固定液对两组分的选择性 r_{21} 的大小（由固定液的热力学性质所决定）；又考虑到色谱峰的宽度对分离的影响，即柱效能 $n_{\text{有效}}$ 的高低（取决于色谱过程的动力学因素）。分离度概括了两方面的因素，并定量地描述了混合物中相邻两组分的实际分离程度，因此它能更全面地说明两种组分的分离情况。

14. 在气相色谱分析中载气种类的选择应从哪几方面加以考虑？载气流速的选择又应如何考虑？

答：在气相色谱分析中载气种类的选择应从载气流速和检测器的种类两方面来考虑：

当载气流速小时，分子扩散项对柱效能的影响是主要的，此时应选用摩尔质量较大的气体（如 N_2 、Ar）作载气，以抑制纵向扩散，获得较好的分离效果。当载气流速较大时，传质阻力项对柱效能的影响是主要的，此时应选用摩尔质量较小的气体（如 H_2 、He）作载气，可减小传质阻力，提高柱效能。

载气的选择还应考虑检测器的种类，如热导池检测器应选择热导系数大的 H_2 （或He）作载气；氢火焰离子化检测器一般用 N_2 作载气；电子俘获检测器一般采用高纯氮（ N_2 ）作载气等。

载气流速的选择：在填充色谱柱中，当柱子固定以后，针对某一特定物质，用在不同流速下测得的塔板高度 H 对流速 u 作图，得 $H-u$ 曲线，在曲线的最低点 H 最小，即柱效能最高，与该点相对应的流速为最佳流速。在实际工作中，为缩短分析时间，通常使流速稍高于最佳流速。具体选择应通过试验决定。

15. 柱温和汽化温度的选择应如何考虑？

答：首先所选柱温应低于固定液的最高使用温度。否则固定液会随载气流失，不但影响柱子的寿命，而且固定液会随载气进入检测器，从而污染检测器。

柱温还影响分离效能和分析时间。柱温高，会使各组分的分配系数 K 值差也变小，分离变差，因此为使组分分离得好，一般应采用较低的柱温。但柱温也不能过低，否则，传质速率显著降低，柱效能下降，又会延长分析时间。合适的柱温的选择应使难分离的两组分达到预期的分离效果，峰形正常而又不太延长分析时间为宜。一般柱温应比试样中各组分的平均沸点低 $20-30^{\circ}C$ ，具体的柱温选择应通过试验来决定。对于沸点范围较宽的试样，应采用程序升温，使低沸点和高沸点组分都获得良好的分离。

气化温度的选择应以液体试样进入气化室后能被迅速气化为基准，适当提高气化室温度对分离和定量测定有利，气化温度一般应较柱温高 $30-70^{\circ}C$ ，与所测试样的平均沸点相近。但热稳定性较差的试样，气化温度不宜过高，以防试样分解。

16. 为什么进样速度要快？试样量的选择应如何考虑？

答：进样速度必须很快，这样试样在进入色谱柱后仅占柱端的一小段，即以“塞子”形式进样，以利于分离。如进样慢，则试样的起始宽度增大，将使色谱峰严重扩展甚至改变峰形，从而影响分离。一般用注射器或气体进样阀进样时，应在1秒钟内完成。

进样量的选择应控制在峰面积或峰高与进样量的关系在其线性关系范围内。进样量太

少，会使微量组分因检测器灵敏度不够而无法检出；而进样量太多，又会使色谱峰重叠而影响分离。具体进样量的多少应根据试样种类、检测器的灵敏度等通过实验确定。

17. 什么是程序升温？什么情况下应采用程序升温？它有什么优点？

答：程序升温是指柱温按预定的加热速度，随时间呈线性或非线性地增加。一般升温速度是呈线性的，即单位时间内温度上升的速度是恒定的，例如每分钟上升 2°C 、 4°C 、 6°C 等。对于沸点范围较宽的试样，宜采用程序升温方式。若采用恒定柱温进行分析，则会造成低沸点组分峰形密集，分离不好，而高沸点组分出峰时间过长，造成峰形平坦，定量困难。采用程序升温时，开始时柱温较低，低沸点组分得到很好分离；随着柱温逐渐升高，高沸点组分也获得满意的峰形。低沸点和高沸点组分按照沸点高低的顺序，由低沸点到高沸点分别出峰，使低沸点和高沸点组分获得良好分离。

18. 毛细管色谱柱的特点是什么？试讨论之。

答：毛细管柱的特点是：分离效能高，分析速度快，适合于分析十分复杂的试样。

毛细管色谱柱为开管柱，它采用交联技术使固定液附着于管内壁，使固定液分子相互交联起来，形成一层不流动、不被溶解的薄膜。由于毛细管色谱柱内不存在填充物，气流可以直接通过，所以柱阻力很小，柱长可以大大增加，一般为20–100m。由于没有填充物，气流是单途径的，不存在涡流扩散；分析速度较快，纵向扩散较小；而柱内径很细(0.2–0.5 mm)，固定液涂层又较薄，传质阻力也大为减小，因而柱效能很高，每米理论塔板数可达3000–4000。一根毛细管色谱柱的总的理论塔板数可达 10^4 – 10^6 ，为填充柱的10–100倍。由于毛细管柱的分离效能很高，因而对固定液的选择要求不高，准备几根不同极性固定液的毛细管柱就可解决一般的分析问题，从而避免了选择固定液的麻烦。

19. 什么是浓度型检测器？什么是质量型检测器？各举例说明之。

答：检测器按响应特性可分为浓度型检测器和质量型检测器两类。

浓度型检测器，检测的是载气中组分浓度的瞬间变化，其响应信号与进入检测器的组分浓度成正比。如热导池检测器和电子捕获检测器。

质量型检测器，检测的是载气中组分的质量流速的变化，其响应信号与单位时间内进入检测器的组分的质量成正比。如氢火焰离子化检测器。

20. 简单说明热导池检测器的作用原理。如何提高它的灵敏度？

答：热导池检测器是基于不同气体或蒸气具有不同的热导系数来进行检测的。热导池由池体和热敏元件组成，池体多用不锈钢做成，其中有两个或四个大小相同、形状完全对称的孔道，孔内各固定一根长短、粗细和电阻值完全相同的金属丝作热敏元件。为提高检测器的灵敏度，热敏元件一般选用电阻率高、电阻温度系数大的钨丝、铂丝或铼钨做成。用两根钨丝作热敏元件的称为双臂热导池，其中一臂为参比池，一臂为测量池。用四根钨丝作热敏元件的称为四臂热导池，其中两臂是参比池，两臂是测量池。当恒定电流通过热导池中的钨丝时，钨丝被加热到一定温度，其电阻值上升到一定值。在未进试样时，通过参比池和测量池的都是载气，由于载气的热传导作用，使钨丝的温度下降，电阻减小。但此

时参比池和测量池中钨丝温度的下降和电阻值减小的数值是相同的。当有试样进入检测器时，载气流经参比池，载气携带着试样组分流经测量池。由于载气和待测组分混合气体的热导系数与纯载气的热导系数不同，因而测量池中散热情况发生变化，使参比池和测量池的钨丝电阻值之间产生了差异。通过测量此差值，即可确定载气中组分的浓度。

提高热导池检测器灵敏度的方法：

(1) 增加桥路电流。桥路电流增加，可使钨丝温度增高，钨丝和池体的温差增大，有利于气体的热传导，灵敏度就高。但是桥路电流也不可过高，否则将引起基线不稳，甚至烧坏钨丝。

(2) 降低池体温度。适当降低池体温度，可使钨丝和池壁的温差增大，从而可提高灵敏度。但池体温度不能低于柱温，否则待测组分会在检测器内冷凝。

(3) 选择 H_2 (或He)作载气。载气与试样的热导系数相差愈大，灵敏度就愈高。一般物质蒸气的热导系数较小，所以应选择热导系数大的 H_2 (或He)作载气。载气热导系数大，允许的桥路电流可适当提高，从而又可提高热导池的灵敏度。

21. 简单说明氢火焰离子化检测器的作用原理。如何考虑其操作条件？

答：氢火焰离子化检测器是由离子室、离子头及气体供应三部分组成。

离子头是检测器的关键部件，由发射极(又叫极化极)、收集极和喷嘴组成。在收集极和发射极之间加有一定的直流电压(常用100-300V)。收集极作正极，发射极作负极，构成一外加电场。

微量有机组分被载气带入检测器，在氢火焰(2100℃)能源的作用下离子化，产生的离子在发射极和收集极的外电场作用下，定向运动而形成微弱的电流(10^{-6} - 10^{-14} A)。离子化产生的离子数目，亦即由此而形成的微弱电流的大小，在一定范围内与单位时间内进入火焰组分的质量成正比。

操作条件的选择

(1) 载气流速的选择：一般用 N_2 作载气，载气流速主要影响分离效能。对一定的色谱柱和试样，要通过实践，找到一个最佳的载气流速，使色谱柱的分离效果最好。

(2) 氢气流速的选择：氢气流速主要影响检测器的灵敏度。氢气流速过低，不仅使火焰温度低，组分分子的离子化数目少，检测器的灵敏度低，而且容易熄火。而氢气流速过大，又会造成基线不稳。

当用 N_2 作载气时， $N_2 : H_2$ (流速)有一个最佳值。在此最佳比值下，检测器灵敏度高，稳定性好。最佳比值只能由实验确定。一般 $N_2 : H_2$ (流速)的最佳比在1 : 1-1 : 1.5之间。

(3) 空气流速：在低流速时，离子化信号随空气流速的增加而增大，达一定值后，空气流速对离子化信号几乎没有影响。一般氢气和空气流速的比例是1 : 10。

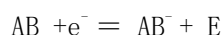
(4) 极化电压：在低电压时，离子化信号随所采用的极化电压的增加迅速增大，当电压超过一定值时，增加电压对离子化电流没有大的影响。正常操作时所用极化电压一般为100-300V。

22. 简单说明电子捕获检测器的作用原理和应用特点。

答：电子俘获检测器池体内有一 β 射线放射源。当载气(一般采用高纯氮)进入检测器时，在放射源发射的 β 射线作用下发生电离：



生成的正离子和慢速低能量电子，在恒定电场作用下分别向两电极运动，形成恒定的电流，即基流。当具有电负性的组分随载气进入检测器时，俘获了检测器中的慢速低能量的电子而产生带负电荷的分子离子并放出能量：

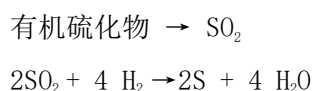


随即发生 $\text{AB}^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{AB} + \text{N}_2$ ，复合成中性化合物，被载气带出检测室外，结果使基流降低，产生负信号，形成倒峰。载气中组分浓度愈高，倒峰愈大。

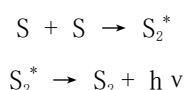
电子捕获检测器对强电负性的组分有很高的灵敏度。但不具有电负性的组分，就无信号或信号很小，因而具有高选择性。

23. 简单说明火焰光度检测器的作用原理和应用特点。

答：火焰光度检测器是对含硫化合物、含磷化合物有高选择性和高灵敏度的一种检测器，这种检测器主要由火焰喷嘴、滤光片和光电倍增管三部分组成。当含硫的有机物在富氢-空气焰中燃烧时，发生如下反应



生成的S在适当温度下生成激发态的 S_2^* 分子：



当其回到基态时就发射出最强波长为294nm的特征光谱。

有机磷化物则首先被氧化燃烧生成磷的氧化物，然后被富氢焰中的H还原成 HPO 。这个含磷裂片被火焰高温激发后，发射出一系列特征波长的光，其最强波长为528nm。

这些发射光通过相应的滤光片照射到光电倍增管上，转变为光电流，经放大后记录下硫或磷化合物的色谱图。

由于火焰光度检测器对硫、磷化合物具有高选择性和高灵敏度，因而主要用于农副产品、食品中农药残留物分析，大气及水的污染分析。

24. “用纯物质对照进行定性鉴定时，未知物与纯物质的保留时间相同，则未知物就是该纯物质”。这个结论是否可靠？应如何处理这一问题？

答：不可靠。因为不同组分在同一根色谱柱上可能具有相同的保留值。

为了防止这种情况的发生，应采用“双柱定性法”，即再用另一根装填不同极性固定液的色谱柱进样分析，如果仍获得相同的保留值，则上述定性结果一般就没有问题了。因为两种不同组分，在两根不同极性固定液的柱子上，保留值相同的机会是极少的。

25. 气相色谱分析的定性能力是比较差的，如何解决这个问题？

答：气相色谱定性分析的能力比较差，但分离能力比较强。质谱、红外光谱等仪器对单一物质的定性鉴定能力很强，但对于复杂混合物的定性鉴定有困难。因此可把这两种分析方法结合起来，利用色谱分析的强分离能力和质谱、红外光谱的强鉴定能力，就可以有效解决气相色谱分析定性能力比较差的问题。

26. 为什么可以根据峰面积进行定量测定？峰面积如何测量？什么情况下可不用峰面积而用峰高进行定量测定？

答：在进行色谱分析时，当操作条件一定时，检测器的响应信号(峰面积或峰高)与进入检测器的组分量(质量或浓度)成正比，据此可以根据峰面积进行定量测定。

峰面积的测量一般采用以下三种方法：

峰高乘半峰宽法：当色谱峰形对称且不太窄时可用此法。根据等腰三角形面积算法，可近似地认为峰面积(A)等于峰高(h)乘以半峰宽($Y_{1/2}$)： $A=hY_{1/2}$
这样测得的峰面积为实际峰面积的0.94倍，实际峰面积应为： $A=1.065hY_{1/2}$

峰高乘平均峰宽法：对于不对称峰，在峰高0.15和0.85处分别测出峰宽，取平均值作为平均峰宽，由下式计算峰面积

$$A = h \frac{1}{2} (Y_{0.15} + Y_{0.85})$$

此法测量虽麻烦，但结果较准确。

峰高乘保留时间法 在一定操作条件下，同系物的半峰宽与保留时间成正比，即

$$Y_{1/2} = b t_R \quad \text{因为 } A = h Y_{1/2} \quad \text{所以 } A = h b t_R$$

在作相对计算时，b可约去，这样就可以用峰高与保留时间的乘积表示峰面积的大小。

在色谱条件严格控制不变，进样量控制在一定范围内时，半峰宽不变，对于狭窄的峰，可以直接应用峰高进行定量测定。

27. 什么是绝对校正因子、相对校正因子？为什么一般总是应用相对校正因子进行定量计算？在什么情况下可以不用校正因子进行定量计算？

答：气相色谱定量的依据是在一定条件下组分的峰面积与其进样量成正比。但因检测器对不同物质的响应值不同，故相同质量的不同物质通过检测器时，产生的峰面积不相等，因而不能直接用峰面积计算组分含量，而要采用“定量校正因子”校正所测的峰面积，使之能真实地反映组分含量。

绝对校正因子：与单位峰面积相当的物质质量，即： $f_i = \frac{m_i}{A_i}$

相对校正因子：组分和标准物质（内标物）的绝对校正因子之比。即： $f' = \frac{f_i}{f_s}$

因为绝对校正因子在实际工作中不易准确测定，所以一般总是应用相对校正因子进行定量计算。

当采用外标法进行定量时，可以不用校正因子。

28. 相对校正因子如何测定？

答：准确称取一定量的待测组分的纯物质 (m_i) 和标准物质 (内标物) 的纯物质 (m_s)，混合后，取一定量 (在检测器的线性范围内) 在实验条件下注入色谱仪，出峰后分别测量峰面积 A_i 、 A_s ，由公式：
$$f' = \frac{A_s m_i}{A_i m_s}$$
 计算出相对校正因子。

29. 什么是内标法、外标法、归一化法？它们的应用范围和优缺点各有什么不同？

答：内标法：在一定的试样中，加入一定量的选定的标准物 (称内标物)，根据内标物和试样的质量以及色谱图上相应的峰面积，计算待测组分含量的方法。内标物应是试样中不存在的纯物质，加入的量应接近待测组分的量，其色谱峰也应位于待测组分色谱峰附近或几个待测组分色谱峰的中间。

内标法适用于试样中所有组分不能全部出峰，或者试样中各组分含量悬殊，或某些组分在检测器上无信号响应时的样品测定。内标法的优点是定量准确，进样量和操作条件不要求严格控制，试样中含有不出峰的组分时亦能应用，但每次分析都要称取试样和内标物质量，比较费时，不适用于快速控制分析。

外标法又称已知试样校正法或标准曲线法。具体操作是：取被测组分的纯物质配成一系列不同浓度的标准溶液，分别取一定体积，注入色谱仪，测出峰面积，作出峰面积 (或峰高) 和浓度的关系曲线，即标准曲线，然后在同样操作条件下向色谱柱注入相同量 (一般为体积) 的未知试样，从色谱图上测出峰面积 (或峰高)，由标准曲线查得待测组分的浓度。

外标法的操作和计算都比较简便，并且不用校正因子，适用于操作条件稳定，进样量重复性好，无法找到合适的内标的样品测定。

归一化法可用下面的公式计算各组分含量：

$$W_i = \frac{f'_i A_i}{\sum_{i=1}^n f'_i A_i} \times 100\%$$

当测量参数为峰高时，也可用峰高归一化法计算组分含量。

归一化法简便，准确。即使进样量不准确，对结果亦无影响，操作条件的变动对结果影响也较小。适用于试样中所有组分都能流出色谱柱，并且在色谱图上都显示色谱峰的样品测定。但若试样中的组分不能全部出峰，则不能应用此方法。

30. 高效液相色谱法的特点是什么？它和气相色谱法相比较，主要的不同点是什么？

答：高效液相色谱法和气相色谱法相比具有以下特点：

1. 高压。高效液相色谱以液体作为流动相，用高压使流动相迅速通过色谱柱，柱压一般高达 $150 \times 10^5 \sim 350 \times 10^5$ Pa。

2. 高速。高效液相色谱由于采用了高压，流动相流速快，因而所需的分析时间较经典的柱色谱少得多，一般少于 1 h。

3. 高效。高效液相色谱分析的柱效能约可达 3 万塔板/米以上，气相色谱的柱效能只有约 2 000 塔板/米。

4. 高灵敏度。由于采用了高灵敏度的检测器，最小检测量可达 10^{-9} g，甚至 10^{-11} g。而所

需试样量很少，微升数量级的试样就可以进行全分析。

5. 可用于高沸点的、不能气化的、热不稳定的以及具有生理活性物质的分析。一般来说，沸点在450℃以下，相对分子质量小于450的有机物可用气相色谱分析，但这些物质只占有有机物总数的15%~20%，而其余的80%~85%，原则上都可采用高效液相色谱分析。

31. 简单说明高效液相色谱分析的流程？

答：高效液相色谱仪一般由贮液器、高压泵、梯度洗提装置、进样器、色谱柱、检测器、记录仪等部件组成。试液由进样器定量注入后，随流动相由高压泵送入色谱柱进行分离，分离后的各个组分进入检测器，转变成相应的电信号，由计算机处理后输出浓度或含量数据。

32. 什么是梯度洗提？它能起什么作用？

答：梯度洗提：又称梯度洗脱、梯度淋洗。在高效液相色谱分析中梯度洗提的作用与气相色谱分析中的程序升温相似。梯度洗提是按一定程序连续改变载液中不同极性溶剂的配比，以连续改变载液的极性，或连续改变载液的浓度、离子强度及pH，借以改变被分离组分的分配系数，以提高分离效果和加快分离速度。

33. 高效液相色谱法可分为哪几种类型？简述其分离原理。

答：高效液相色谱法根据分离机理的不同，可分为以下几种类型：液-固吸附色谱法、液-液分配色谱法、离子交换色谱法和空间排阻色谱法。

液-固吸附色谱：以固体吸附剂为固定相，以两种或两种以上的不同极性的溶剂配成流动相作为载液，试样进入色谱柱后，随着载液的流动，试样在固定相上不断被吸附及脱附，根据各种物质在固定相上吸附能力强弱的不同而分离。

液-液分配色谱：固定相是由担体与其表面涂覆的一层固定液所组成，试样随载液流动时，在载液与固定液之间进行分配，从而使分配系数不同的各组分得到分离。液-液分配色谱除了可选用不同极性的固定液之外，还可通过改变载液的极性以达到良好的分离效果，这是和气相色谱法的不同之处。在液-液分配色谱中，若载液的极性弱于固定液，称为正相液-液色谱；反之，若载液的极性强于固定液，则称为反相液-液色谱，二者的出峰顺序恰好相反。

离子交换色谱法：固定相为离子交换树脂，其上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的离子可以进行交换，各种离子根据它们对交换树脂亲和力的不同得以分离。

空间排阻色谱法：以凝胶为固定相，凝胶是一种经过交联，而有立体网状结构的多聚体，具有数纳米到数百纳米大小的孔径。当试样随流动相进入色谱柱，在凝胶间隙及孔穴旁流过时，试样中的大分子、中等大小的分子和小分子或直接通过色谱柱，或进入某些稍大的孔穴，有的则能渗透到所有孔穴，因而它们在柱上的保留时间各不相同，最后使大小不同的分子可以分别被分离、洗脱。对同系物来说，洗脱体积是相对分子质量的函数，所以相对分子质量大小不同的组分将得到分离。

34. 什么是化学键合固定相？有什么优点？

答：化学键合固定相，是通过化学反应把有机分子键合到担体硅胶表面游离的羟基上，以代替机械涂渍的液体固定相，它很好地解决了固定相的流失问题。采用化学键合固定相的色谱柱具有稳定性好，寿命长；表面无液坑，比一般液体固定相传质快；可以键合不同的官能团，能灵活改变选择性等优点。化学键合固定相还可应用于离子交换色谱法中。

35. 什么是正相色谱和反相色谱？

答：流动相的极性弱于固定液，称为正相色谱；反之，若流动相的极性强于固定液，则称为反相色谱。

36. 高效液相色谱法常用哪几种检测器？简单说明它们的作用原理。

答：高效液相色谱要求检测器具有灵敏度高、重现性好，响应快、检测限低、线性范围宽、应用范围广等特性。目前应用较广的有紫外光度检测器，差示折光检测器，荧光检测器等数种。

(1) 紫外光度检测器：紫外光度检测器的作用原理是基于待测组分在流出色谱柱后对特定波长紫外光的选择性吸收的大小，待测组分的浓度与吸光度的关系遵从比尔定律。这种检测器的灵敏度很高，其最小检测浓度可达 $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。对温度和流速都不敏感，可用于梯度洗提，结构也较简单。其缺点是不适用于对紫外光完全不吸收的试样，也不能使用对紫外光不透过的溶剂如苯等。

(2) 荧光检测器：荧光检测器是利用许多物质在受到紫外光激发后能发射荧光的性质而制成的检测器。被测物受强激发光照射后，辐射出比紫外光波长更长的荧光，荧光强度与被测物浓度成正比，通过荧光检测器采用光电倍增管使光信号转变为电信号检测出来。荧光检测器的灵敏度一般要比紫外光度检测器高2个数量级，选择性也好，但其线性范围较差。

(3) 差示折光检测器：差示折光检测器是利用连续测定工作池中试液折射率的变化，来测定试液浓度的检测器。溶有被测组分的载液和单纯载液之间折射率之差，和被测组分在试液中的浓度直接有关，因此可以根据折射率的改变，测定被测组分。

第十一章 习 题

1. 色谱图上有两个色谱峰，它们的保留时间和峰底宽度分别为 $t_{R1}=3 \text{ min} 20\text{s}$ ， $t_{R2}=3 \text{ min} 50\text{s}$ ， $W_{b(1)}=2.9\text{mm}$ ， $W_{b(2)}=3.2\text{mm}$ 。已知 $t_M=20\text{s}$ 。纸速为 $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 求这两个色谱峰的相对保留值 r_{21} 和分离度 R 。

解：两个色谱峰的相对保留时间为： $t'_{R1} = t_{R1} - t_M = 200 - 20 = 180\text{s}$

$$t'_{R2} = t_{R2} - t_M = 230 - 20 = 210\text{s}$$

由公式： $r_{21} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{210}{180} = 1.17$

因为纸速为 $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ，所以： $W_{b(1)} = 2.9\text{mm} = 0.29 \text{ min} = 17.4 \text{ s}$

$$W_{b(2)} = 3.2\text{mm} = 0.32 \text{ min} = 19.2 \text{ s}$$

由公式： $R = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_{b(2)} + W_{b(1)}} = 2 \frac{210 - 180}{19.2 + 17.4} = 1.64$

答：这两个色谱峰的相对保留值 r_{21} 为1.17，分离度 R 为1.64。

2. 分析某试样时，两种组分的相对保留值 $r_{21} = 1.16$ ，柱的有效塔板高度 $H = 1\text{mm}$ ，需要多长的色谱性才能将两组分完全分离(即 $R = 1.5$)？

解：由公式： $L = 16R^2 \left(\frac{r_{21}}{r_{21}-1} \right)^2 H_{\text{有效}} = 16 \times 1.5^2 \left(\frac{1.16}{1.16-1} \right)^2 \times 1 = 1890\text{mm} = 1.89\text{m}$

答：需要约2 m长的色谱性才能将两组分完全分离。

3. 测得石油裂解气的色谱图(前面四个组分为经过衰减1 / 4而得到)，经测定各组分的 f' 值和从色谱图量出各组分的峰面积分别如下：

出峰次序	空气	甲烷	二氧化碳	乙烯	乙烷	丙烯	丙烷
峰面积	34	214	4.5	278	77	250	47.3
校正因子 f'	0.84	0.74	1.00	1.00	1.05	1.28	1.36

用归一化法求各组分的质量分数。

解：由公式： $W_i = \frac{f'_i A_i}{\sum_{i=1}^n f'_i A_i} \times 100\%$

$$w_{\text{空气}} = \{ 4 \times 0.84 \times 34 / [4 \times (0.84 \times 34 + 0.74 \times 214 + 1.00 \times 4.5 + 1.00 \times 278) + 1.05 \times 77 + 1.28 \times 250 + 1.36 \times 47.3] \} \times 100\%$$

$$= 114.24 / 2350.508 \times 100\% = 4.86\%$$

同理： $w_{\text{甲烷}} = (4 \times 0.74 \times 214 / 2350.508) \times 100\%$

$$= 26.95\%$$

$$w_{\text{二氧化碳}} = (4 \times 1.00 \times 4.5 / 2350.508) \times 100\%$$

$$= 0.76\%$$

$$w_{\text{乙烯}} = (4 \times 1.00 \times 278 / 2350.508) \times 100\%$$

$$= 47.31\%$$

$$w_{\text{乙烷}} = (1.05 \times 77 / 2350.508) \times 100\%$$

$$= 3.44\%$$

$$w_{\text{丙烯}} = (1.28 \times 250 / 2350.508) \times 100\%$$

$$= 13.61\%$$

$$w_{\text{丙烷}} = (1.36 \times 47.3 / 2350.508) \times 100\%$$

$$= 2.74\%$$

答：各组分的质量分数分别为：空气4.86%；甲烷26.95%；二氧化碳0.76%； 乙烯47.31%；乙烷3.44%； 丙烯13.61%； 丙烷2.74%。

4. 有一试样含有甲酸、乙酸、丙酸及不少水、苯等物质。称取试样1.055 g，以环己酮作内标，称取0.1907g环己酮加到试样中，混合均匀后，吸取此试液3 μL进样，得到色谱图，从色谱图上测量出各组分峰面积。已知S'值：

	甲酸	乙酸	环己酮	丙酸
峰面积	14.8	72.6	133	42.4
响应值S'	0.261	0.562	1.00	0.938

求甲酸、乙酸、丙酸的质量分数各为多少？

解：由响应值S'可求得各组分相对于环己酮的校正因子 f_i ，

$$\text{即：} f_i = 1 / S'_i$$

则：各组分相对于环己酮的校正因子分别为：

$$\text{甲酸：} 3.83；\text{乙酸：} 1.78；\text{丙酸：} 1.07$$

$$\text{由公式：} w_i = \frac{m_s f_i A_i}{m A_s} \times 100\%$$

$$w_{\text{甲酸}} = [0.1907 \times 3.83 \times 14.8 / (1.055 \times 133)] \times 100\%$$

$$= 7.7\%$$

$$w_{\text{乙酸}} = [0.1907 \times 1.78 \times 72.6 / (1.055 \times 133)] \times 100\%$$

$$= 17.56\%$$

$$w_{\text{丙酸}} = [0.1907 \times 1.07 \times 42.4 / (1.055 \times 133)] \times 100\%$$

$$= 6.16\%$$

答：甲酸、乙酸、丙酸的质量分数各为：7.7%；17.56%；6.16%。

5. 在测定苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯的峰高校正因子时，称取如下表所列质量的各组分的纯物质，在一定色谱条件下，所得色谱图上各种组分色谱峰的峰高分别如下：

	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
质量 / g	0.5967	0.5478	0.6120	0.6680
峰高 / mm	180.1	84.4	45.2	49.0

以苯为标准，求各组分的峰高校正因子。

解：由公式： $f' = \frac{f_i}{f_s} = \frac{A_s}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_s}$ 因为 $A = hY_{1/2}$

所以： $f' = \frac{h_s m_i}{h_i m_s}$

则： $f'_{\text{苯}} = [180.1 \times 0.5967 / (180.1 \times 0.5967)] \times 100\%$
 $= 1.00$

$f'_{\text{甲苯}} = [180.1 \times 0.5478 / (84.4 \times 0.5967)] \times 100\%$
 $= 1.96$

$f'_{\text{乙苯}} = [180.1 \times 0.6120 / (45.2 \times 0.5967)] \times 100\%$
 $= 4.09$

$f'_{\text{邻二甲苯}} = [180.1 \times 0.6680 / (49.0 \times 0.5967)] \times 100\%$
 $= 4.11$

答：各组分的峰高校正因子分别为：

$f'_{\text{苯}} = 1.00$ ； $f'_{\text{甲苯}} = 1.96$ ； $f'_{\text{乙苯}} = 4.09$ ； $f'_{\text{邻二甲苯}} = 4.11$ 。

6. 测定氯苯中的微量杂质苯，对二氯苯、邻二氯苯时，以甲苯为内标，先用纯物质绘制标准曲线，得如下数据。试根据这些数据绘制峰高比与质量比之间的关系曲线。

编号	甲苯	苯		对二氯苯		邻二氯苯	
	质量 / g	质量 / g	峰高比	质量 / g	峰高比	质量 / g	峰高比
1	0.0455	0.0056	0.234	0.0325	0.080	0.0243	0.031
2	0.0460	0.0104	0.424	0.0620	0.157	0.0420	0.055
3	0.0407	0.0134	0.608	0.0848	0.247	0.0613	0.097
4	0.0413	0.0207	0.838	0.1191	0.334	0.0878	0.131

在分析未知试样时，称取氯苯试样5.119 g，加入内标0.0421 g，测得色谱图，从图上量取各色谱峰的峰高，并求得峰高比如下：；求试样中各杂质的质量分数。

苯与甲苯峰高之比值=0.341

对二氯苯与甲苯峰高之比值=0.298

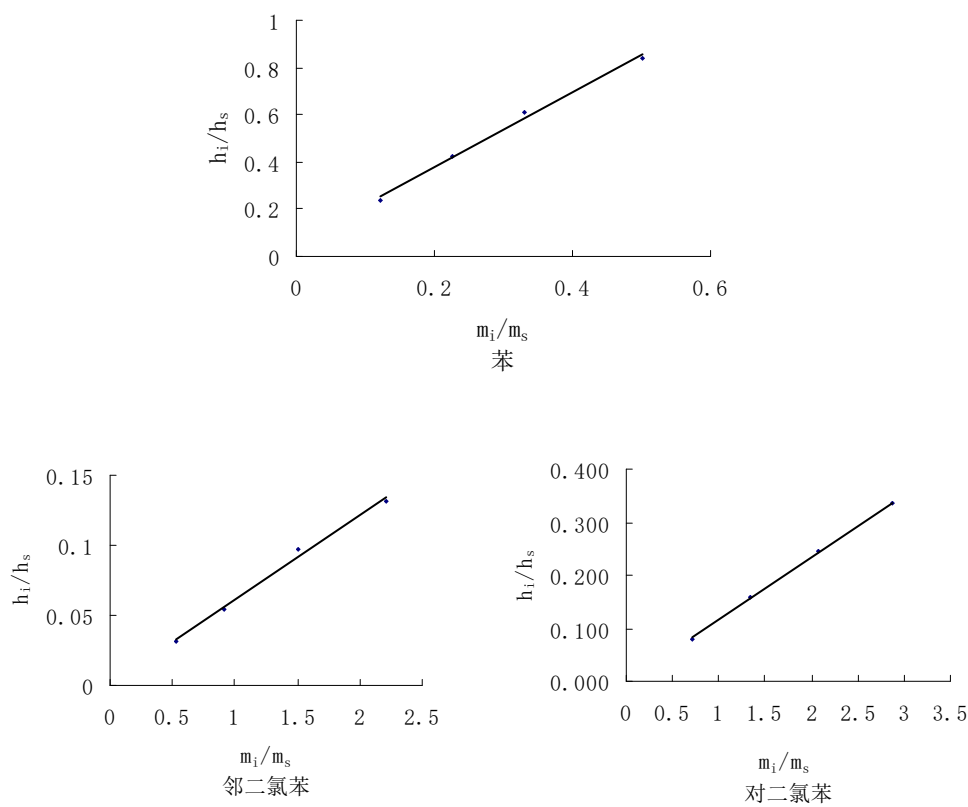
邻二氯苯与甲苯峰高之比值=0.042

解： 由公式： $\frac{m_i}{m_s} = \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}$ ， 及 $A=hY_{1/2}$

可知： m_i/m_s 与 h_i/h_s 成正比， 可以绘制 m_i/m_s — h_i/h_s 标准曲线， 数据见下表：

苯	m_i/m_s	0. 123	0. 226	0. 329	0. 501
	h_i/h_s	0. 234	0. 424	0. 608	0. 838
对二氯苯	m_i/m_s	0. 714	1. 348	2. 084	2. 884
	h_i/h_s	0. 080	0. 157	0. 247	0. 334
邻二氯苯	m_i/m_s	0. 534	0. 913	1. 506	2. 216
	h_i/h_s	0. 031	0. 055	0. 097	0. 131

由上表所列数据绘制标准曲线：



由标准曲线上可查得：

当 $h_{\text{苯}}/h_{\text{甲苯}}=0. 341$ 时，

$$m_{\text{苯}}/m_{\text{甲苯}}=0. 183，\quad m_{\text{苯}}=0. 00770，$$

$$w_{\text{苯}}=（m_{\text{苯}}/5. 119）\times 100\%=0. 15\%$$

当 $h_{\text{对二氯苯}}/h_{\text{甲苯}}=0. 298$ 时，

$$m_{\text{对二氯苯}}/m_{\text{甲苯}}=2. 492，\quad m_{\text{对二氯苯}}=0. 105，$$

$$w_{\text{对二氯苯}}=（m_{\text{苯}}/5. 119）\times 100\%=2. 05\%$$

当 $h_{\text{邻二氯苯}}/h_{\text{甲苯}}=0. 042$ 时，

$$m_{\text{邻二氯苯}}/m_{\text{甲苯}}=0.717, \quad m_{\text{邻二氯苯}}=0.0302,$$

$$w_{\text{邻二氯苯}}=(m_{\text{苯}}/5.119) \times 100\%=0.59\%$$

答：试样中各杂质的质量分数为：苯为0.15%；对二氯苯为2.05%；邻二氯苯为0.59%。

7. 以气相色谱法分析肉类试样，称取试样3.85 g，用有机溶剂萃取其中的六氯化苯，提取液稀释到1000mL。取5 μ L进样得到六氯化苯的峰面积为42.8mm²。同时进5 μ L六氯化苯的标准样。其浓度为0.500 μ g $\cdot$ 10mL⁻¹，得峰面积为58.6 mm²，计算该肉类试样中六氯化苯的含量，以 μ g $\cdot$ g⁻¹表示之。

解：由外标法计算公式： $\frac{W_i}{W_s} = \frac{A_i}{A_s}$

$$w_i/0.500=42.8/58.6$$

$$w_i=0.365\mu\text{g} \cdot 10\text{mL}^{-1}$$

则：1000mL样品中含有六氯化苯36.5 μ g

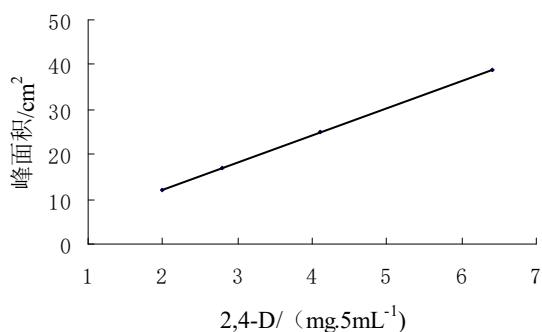
则：肉类试样中含有六氯化苯36.5 μ g /3.85g =9.49 μ g $\cdot$ g⁻¹

答：肉类试样中六氯化苯的含量为9.49 μ g $\cdot$ g⁻¹。

8. 含农药2, 4—二氯苯氧醋酸(2, 4-D)的未知混合物，用气相色谱分析。称10mg未知物，溶解在5.00mL溶剂中；又称取四份2, 4-D标样，亦分别溶于5.00mL溶剂中，同样进行分析，获得下列数据。计算未知混合物中2, 4-D的质量分数。

2, 4-D/ (mg $\cdot$ 5mL ⁻¹)	2.0	2.8	4.1	6.4	未知物
进样量/ μ L	5	5	5	5	5
峰面积/cm ²	12	17	25	39	20

解：由所给数据绘制w_i—A_i标准曲线



由上标准曲线查得峰面积为20 cm²时，w_i=3.3 mg $\cdot$ 5mL⁻¹

则：未知混合物中2, 4-D的质量分数为(3.3/10.0) $\times$ 100%=33.0%

答：未知混合物中2, 4-D的质量分数为33.0%。

核磁共振波谱分析法习题解答

一、简答题

1. 根据 $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$, 可以说明一些什么问题?

答: 这是发生核磁共振的条件。由该式可以说明: (1) 对于不同的原子核, 由于磁旋比 γ 不同, 发生共振的条件不同; 即发生共振时 ν_0 和 H_0 的相对值不同。(2) 对于同一种核, 当外加磁场一定时, 共振频率也一定; 当磁场强度改变时, 共振频率也随着改变。

2. 振荡器的射频为 56.4MHz 时, 欲使 ^{19}F 及 ^1H 产生共振信号, 外加磁场强度各需多少?

答: $B_0(^1\text{H}) = 2\pi\nu_0/\gamma = 2 \times 3.14159 \times 56.4 / 2.68 = 132.2 \text{ MHz}$

$$B_0(^{19}\text{F}) = 2 \times 3.14159 \times 56.4 / 2.52 = 139.52 \text{ MHz}$$

3. 已知氢核 ^1H 磁矩为 2.79, 磷核 ^{31}P 磁矩为 1.13, 在相同强度的外加磁场条件下, 发生核跃迁时何者需要较低的能量?

答: 设外加磁场为 H , 则 ^1H 发生跃迁需要吸收的电磁波频率为:

$$\nu_0(^1\text{H}) = 2 \times 2.79 \times 5.05 \times 10^{-27} \times H / 6.63 \times 10^{-34} = 46.29 \times 10^6 \text{ Hz} = 46.29 \text{ MHz}$$

对于 ^{31}P 核:

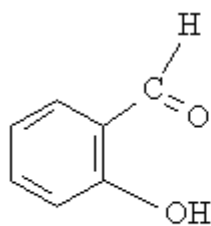
$$\nu_0(^{31}\text{P}) = 2 \times 1.13 \times 5.05 \times 10^{-27} \times H / 6.63 \times 10^{-34} = 17.21 \times 10^6 \text{ Hz} = 17.21 \text{ MHz}$$

4. 何谓化学位移?它有什么重要性?在 $^1\text{H-NMR}$ 中影响化学位移的因素有哪些?

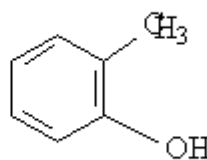
答: 由于氢核在不同化合物中所处的环境不同, 所受到的屏蔽作用也不同, 由于屏蔽作用所引起的共振时磁场强度的移动现象称为化学位移。由于化学位移的大小与氢核所处的化学环境密切相关, 因此有可能根据化学位移的大小来考虑氢核所处的化学环境, 亦即有机物的分子结构特征。

由于化学位移是由核外电子云密度决定的, 因此影响电子云密度的各种因素都会影响化学位移, 如与质子相邻近的元素或基团的电负性, 各项异性效应, 溶剂效应, 氢键等。

5. 下列化合物 OH 的氢核, 何者处于较低场?为什么?



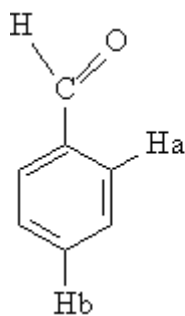
(I)



(II)

答: (I)中-OH 质子处于较低场, 因为 $-\text{HC}=\text{O}$ 具有诱导效应。而(II)中甲基具有推电子效应。

6. 解释在下列化合物中, H_a 、 H_b 的 δ 值为何不同?



$\text{H}_\text{a}:\delta=7.72$

$\text{H}_\text{b}:\delta=7.40$

答：Ha 同时受到苯环，羰基的去屏蔽效应，而 Hb 则只受到苯环的去屏蔽效应，因而 Ha 位于较低场。

7. 何谓自旋偶合、自旋裂分？它有什么重要性？

答：有机化合物分子中由于相邻质子之间的相互作用而引起核磁共振谱峰的裂分，称为自旋-轨道偶合，简称自旋偶合，由自旋偶合所引起的谱线增多的现象称为自旋-自旋裂分，简称自旋裂分。偶合表示质子间的相互作用，裂分则表示由此而引起的谱线增多的现象。由于偶合裂分现象的存在，可以从核磁共振谱图上获得更多的信息，对有机物结构解析非常有利。

8. 在 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 的氢核磁共振谱图中可观察到其中有四重峰及三重峰各一组。(1)说明这些峰的产生原因；(2)哪一组峰处于较低场？为什么？

答：(1) 由于 α -、 β - 位质子之间的自旋偶合现象，根据 $(n+1)$ 规律， CH_3 - 质子核磁共振峰被亚甲基质子裂分为三重峰，同样，亚甲基质子被邻近的甲基质子裂分为四重峰。

(2) 由于 α - 位质子受到羧基的诱导作用比 β - 质子强，所以亚甲基质子峰在低场出峰（四重峰）。

9. 简要讨论 $^{13}\text{C-NMR}$ 在有机化合物结构分析中的作用。

答：碳原子构成有机化合物的骨架，而 ^{13}C 谱提供的是分子骨架最直接的信息，因而对有机化合物结构鉴定很有价值。

与氢谱一样，可根据 ^{13}C 的化学位移 δ_{C} 确定官能团的存在。而且， δ_{C} 比 δ_{H} 大很多，出现在较宽的范围内，它对核所处化学环境更为敏感，结构上的微小变化可在碳谱上表现出来。同时碳谱图中峰的重叠比氢谱小得多，几乎每个碳原子都能给出一条谱线，故对判断化合物的结构非常有利。

同时，由于不同种类碳原子的弛豫时间相差较大，因而可以借以了解更多结构信息及分子运动情况。

10. 影响化学位移的因素有哪些？

答：诱导效应、共轭效应、立体效应、磁各向异性效应和溶剂效应。

第十三章 分析化学中的分离与富集

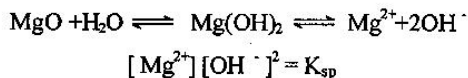
思考题

1. 如果试液中含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子,加入 NH_4Cl 和氨水缓冲溶液,控制pH为9左右,哪些离子以什么形式存在于溶液中?哪些离子以什么形式存在于沉淀中,分离是否完全?

答: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以离子形式存在于溶液中, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 分别以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的形式存在于溶液中; Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 分别以 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ 存在于沉淀中, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀不完全。

2. 为什么难溶化合物的悬浊液可用来控制溶液的pH? 试以 MgO 悬浊液为例说明之。(P₃₇₀)

答: MgO 在水中具有下列平衡:



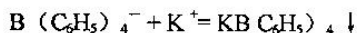
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

$[\text{OH}^-]$ 与 $[\text{Mg}^{2+}]$ 的平方根成反比。当加 MgO 悬浮液于酸性溶液中, MgO 溶解而使 $[\text{Mg}^{2+}]$ 达一定值时, 溶液的pH就为一定的数值。所以难溶化合物的悬浊液可用来控制溶液的pH值。

3. 形成螯合物的有机沉淀剂和形成缔合物的有机沉淀剂分别具有什么特点? 各举例说明之。(P₃₇₁₋₃₇₂)

答: (1) 形成螯合物的有机沉淀剂的特点: 这类有机沉淀剂, 常具有下列官能团: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $=\text{NOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等, 这些官能团中的 H^+ 可被金属离子转换。同时在沉淀剂中还含有另一些官能团, 这些官能团具有能与金属离子形成配位键的原子。即在一分子有机沉淀剂中具有不止一个可键合的原子。因而这种沉淀剂能与金属离子形成具有五元环或六元环的螯合物或内络盐。例如8-羟基喹啉与 Mg^{2+} 的作用可简单表示为(见P₃₇₁反应式), 这类内络盐不带电荷, 含有较多的憎水性基团, 因而难溶于水。

(2) 形成缔合物的有机沉淀剂在水溶液中离解成带正电荷或带负电荷的大体积离子。沉淀剂的离子, 与带不同电荷的金属离子配离子缔合, 成为不带电荷的难溶于水的中性分子而沉淀。例如四苯硼钾, 它们形成沉淀的反应如下:



4. 举例说明各种形式共沉淀分离的作用原理, 并比较它们的优缺点。(P₃₇₃)

答: (1) 利用吸附作用进行共沉淀分离: 如铜中的微量铝, 氨水不能使铝沉淀分离; 若加入适量的 Fe^{3+} , 则在加入氨水后, 利用生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作载体, 可使微量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沉淀而分离。

这类共沉淀分离中常用的载体都是表面很大的非晶形沉淀。所以容易吸附微量组分, 且富集效率高。但一般说来选择性不高, 而且引入较多的载体离子, 对下一步分析有时会造成困难。

(2) 利用生成混晶进行共沉淀分离: 当两种金属离子生成的沉淀的晶格相同时, 就可能生成混晶而共同析出。如痕量 Ra^{2+} , 可用 BaSO_4 作载体, 生成 RaSO_4 , BaSO_4 的混晶共沉淀而得以富集。这种共沉淀分离的选择性较好。

(3) 利用有机共沉淀剂进行共沉淀分离: 一般认为有机共沉淀剂的共沉淀富集作用是由于形成固溶体。如在含有痕量 Zn^{2+} 的微酸性溶液中, 加入硫氰酸铵和甲基紫, 则 $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配阴离子与甲基紫阳离子生成难溶的沉淀, 而甲基紫阳离子与 SCN^- 离子所生成化合物也难溶于水, 是共沉淀剂, 就与前者形成固溶体而一起沉淀下来。

由于有机共沉淀剂一般是大分子物质, 其表面电荷密度较小, 吸附杂质离子能力较弱, 因而选择性较好。又由于分子体积大, 形成沉淀的体积也较大, 这对于痕量组分的富集很有利; 另一方面, 存在于沉淀中的有机共沉淀剂, 在沉淀后可借灼烧而除去, 不会影响以后的分析。

5. 分别说明"分配系数"和"分配比"的物理意义。在溶剂萃取分离中为什么必须引入"分配比"这一参数?

答: (1) "分配系数"指当溶质A同时接触两种互不混溶的溶剂时, A分配在这两种溶剂(若一种是水, 另一种是有机溶剂)中, 当分配过程达到平衡时, $\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$ 这个平衡常数(用 K_D 表示)。

"分配比"是指溶质A存在于互不相溶的两相中的溶质的总浓度之比, 即: $\frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} = D$

(2) 因为溶质A在一相或两相中, 常常会离解、聚合或与其他组分发生化学反应, 情况比较复杂, 不能简单地用分配系数来说明整个萃取过程的平衡问题。另一方面, 分析工作者主要关心的是存在于两相中的溶质的总量。所以溶剂萃取分离中必须引入"分配比"这一参数。

6. 在溶剂萃取分离中萃取剂起什么作用? (P₃₇₆) 今欲从 HCl 溶液中分别萃取下列各种组分, 应分别采用何种萃取剂?

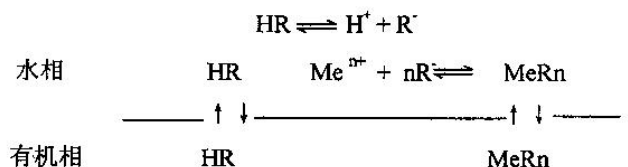
(1) Hg^{2+} ; (2) Ga^{3+} ; (3) Al^{3+} ; (4) Th^{4+}

答: ①在溶剂萃取分离中萃取剂所起的作用是: 在水中它与被萃取物质结合成不带电荷的、难溶于水而易溶于有机溶剂的分子, 以使无机离子的萃取过程能顺利地进行。

② Hg^{2+} 用二硫脲； Ga^{3+} ：加入罗丹明B，形成离子缔合物，用苯乙醚=1:3萃取；
 Al^{3+} 用8-羟基喹啉； Th^{4+} 用乙酰基丙酮。

7. 根据形成的内络盐萃取体系的平衡过程，试讨论萃取条件的选择。（P₃₇₆₋₃₇₈）

答：（萃取剂如以HR表示，它们与金属离子整合过程简单表示如下：



萃取剂HR易离解，它与金属离子所形成的螯合物 MeR_n 愈稳定；螯合物的分配系数愈大，而萃取剂的分配系数愈小，则萃取愈容易进行，萃取效率愈高。对于不同的金属离子由于所生成螯合物的稳定性不同，螯合物在两相中的分配系数不同，因而选择和控制适当的萃取条件，包括萃取剂的种类、溶剂的种类、溶液的酸度等等，就可使不同的金属离子得以萃取。

该类萃取体系一般是有机弱酸，也是螯合剂。如8-羟基喹啉，可与 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子整合，所生成的螯合物难溶于水，可用有机溶剂氯仿萃取。又如二硫脲，它微溶于水，形成互变异构体，并可与 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等离子整合，所生成的螯合物难溶于水，可用四氯化碳萃取。又如乙酰丙酮，它形成互变异构体，并可与 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Th^{4+} 、 Co^{2+} 等离子整合，所生成的螯合物难溶于水，可用 CHCl_3 、 CCl_4 、苯、二甲苯萃取，也可用乙酰基丙酮萃取。乙酰基丙酮既是萃取剂，又可作溶剂。此外，铜铁试剂、铜试剂、丁二酮肟等都是常用的萃取剂。

8. 色谱分析法有各种分支，你知道的有哪几种？它们的共同特点是什么？

答：气相色谱、高效液相色谱、纸色谱、薄层色谱法等。

它们的共同特点是：利用试液中的各种组分在固定相和流动相中溶解度的不同，即在两相中的分配系数的不同而能够把各种性质极相类似的组分彼此不同程度的从混合物中分离，而后分别加以测定。

9. 试举例说明纸色谱和薄层色谱的作用机理。（P₃₈₀、P₃₈₁）

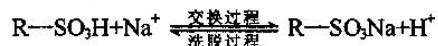
答：纸色谱的作用机理：如为了定性检出氨基蒽醌试样中的各种异构体，可以把氨基蒽醌试样溶于吡啶中配成试液。以滤纸条，以 α -溴代萘的甲醇溶液处理，晾干后 α -溴代萘附着于滤纸纤维素上作为固定相。用玻璃毛细管吸取试液，把它点在已经处理过的滤纸条的下端离边缘一定距离处，然后把滤纸条悬挂在玻璃制圆筒形的层析缸中，下端浸入由吡啶和水（1:1）配成的混合溶剂，即展开剂中。由于毛细管的作用，展开剂将沿着滤纸条上升，当它经过点着的试液时，试液中的各组分将溶解在展开剂中，并随着展开剂沿着滤纸条上升。当组分上升而遇到附着于滤纸条中的固定相时，将溶解在固

定相中而停留下来。继续上升的流动相又可将其溶解并携带着继续上升；在上升过程中组分再次溶解在固定相中停留下来。即在色谱过程中，试样中的各种组分在固定相和流动相两相之间不断地进行分配。显然，在流动相中溶解度较小，在固定相中溶解度较大的物质，将沿着滤纸条向上移动较短的距离，停留在纸条的较下端。反之，在流动相中溶解度较大，在固定相中溶解度较小的物质，将沿着滤纸条向上移动较长距离，而停留在滤纸蓬松的较上端。因此试样中的各组分得以彼此分离。

薄层色谱的作用机理：（P₃₈₁—P₃₈₂）例如进行1-氨基蒽醌的薄层色谱时，可以把吸附剂中性氧化铝均匀地铺在条形玻璃上，做成色谱用的薄层板（层析板）。1-氨基蒽醌溶于二氧六环或丙酮中配成试液，用玻璃毛细管或微量注射器吸取试液，点在薄层板的一端离边缘一定距离处。然后把薄层板放入层缸中。使点板试样的一端浸入由丙酮、四氯化碳、乙醇（1:3:0.04）所配成的展开剂中，另一端斜搁在层析缸壁上。形成10~20°倾斜。由于氧化铝薄层的毛细管作用，展开剂将沿着氧化铝薄层逐渐上升。于是点在薄层上试样将被溶解，并随展开剂沿着氧化铝薄层上升。在上升过程中当遇到新的吸附剂氧化铝时，又被吸附。接着又被不断流过的展开剂溶解，再随展开剂继续上升。试样中各组分沿着氧化铝薄层不断地发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的过程，将按它们对氧化铝吸附能力强弱的不同而分离开来，在氧化铝薄层上显现出各个有色斑点。待层析进行到溶剂前缘已接近薄层上端时，层析可以停止。取出薄层板，可以清楚地看到代表6种氨基蒽醌类物质的不同颜色的斑点。

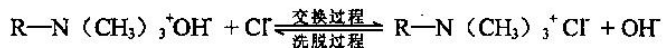
10. 试举例说明H—型强酸性阳离子交换树脂和OH—型强碱性阴离子交换树脂的交换作用。如果要在较浓的HCl溶液中分离铁离子和铝离子，应用哪种树脂？这时哪种离子交换在柱上？哪种离子进入流出液中？

答：（1）（P₃₈₅—386）H—型强酸性阳离子交换树脂与溶液中的其他阳离子例如Na⁺发生的交换反应，可以简单地表示如下：



溶液中的Na⁺进入树脂网状结构中，H⁺则交换进入溶液，树脂就转变为Na型强酸性阳离子交换树脂。交换后的树脂经适当浓度的酸溶液处理后，H⁺会置换下树脂上Na⁺，树脂又恢复原状。

OH—型强碱性阴离子交换树脂（如水合后的R—N（CH₃）₃⁺OH⁻）中的OH⁻能与其他阴离子，如Cl⁻发生交换。交换过程和洗脱过程可以表示如下：



溶液中的Cl⁻进入树脂网状结构中，OH⁻则交换进入溶液，树脂就转变为Cl⁻型强碱性阴离子交换树脂。交换后的树脂经适当浓度的碱溶液处理后，可以再生。

(2) (P₃₈₉) 如果要在较浓的HCl溶液中分离铁离子和铝离子, 应用Cl⁻型强碱性阴离子(或H⁺型强酸性阳离子)交换树脂, 这时FeCl₄⁻ (或Al³⁺)留在柱上, 而Al³⁺ (或FeCl₄⁻)进入流出液中。

第十三章 分析化学中的分离与富集

习 题

1. 已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$, 试计算 MgO 悬浊液所能控制的溶液的pH。

解: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{\text{sp}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

设 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\text{则: } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.1}} = 1.34 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 9.1$$

答: 当 $[\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MgO 悬浊液所能控制的溶液的pH为9.1左右

2. 含有 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 的溶液中, 若使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能使 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 分离完全吗?

$$\text{解: (法一)} \quad \because [\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_b} \times K_a = \frac{1.0}{0.10} \times 10^{-9.26}$$

$$\therefore \text{pH} = 8.26, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5.7}$$

设 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 0.1 \times (10^{-5.74})^3 = 10^{-18.22} > K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3.5 \times 10^{-38}$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.1 \times (10^{-5.74})^2 = 10^{-12.48} = 3.3 \times 10^{-13} < K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$$

$\therefore \text{Fe}^{3+}$ 能沉淀完全, 而 Mg^{2+} 不形成沉淀。所以 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 能分离完全。

$$\text{(法二)} \quad \because [\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_b} \times K_a = \frac{1.0}{0.10} \times 10^{-9.26}$$

$$\therefore \text{pH} = 8.26$$

又 $\because \text{Fe}^{3+}$ 、 Mg^{2+} 开始沉淀时的pH分别是2.2和9.6, Fe^{3+} 沉淀完全时的pH是3.5,

$\therefore \text{Fe}^{3+}$ 能沉淀完全, 而 Mg^{2+} 不形成沉淀。所以 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 能分离完全。

3. 25°C 时, Br_2 在 CCl_4 和水中的分配比为29.0, 水溶液中的溴用(1)等体积; (2)1/2体积的 CCl_4 萃取; (3)1/2体积的 CCl_4 萃取两次时, 萃取效率各为多少?

$$\text{解: (1) } V_{\text{CCl}_4} = V_{\text{水}} \text{ 时: } E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% = \frac{29.0}{29.0 + 1} \times 100\% = 96.7\%$$

$$(2) \frac{1}{2} \text{CCl}_4 \text{ 萃取时: } E = \frac{29.0}{29.0 + \frac{1}{1/2}} \times 100\% = 93.6\%$$

$$(3) \frac{1}{2} \text{CCl}_4 \text{ 萃取一次时:}$$

$$C_1 = \frac{C_0 \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}}{\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}} + D} = \frac{C_0 \frac{1}{1/2}}{\frac{1}{1/2} + D} = \frac{2C_0}{2+D} = C_0 \left(\frac{2}{2+D} \right)$$

$$\frac{1}{2} \text{CCl}_4 \text{ 萃取两次时:}$$

$$C_2 = \frac{2C_1}{2+D} = C_0 \left(\frac{2}{2+D} \right)^2$$

$$E = \frac{C_0 V_{\text{水}} - C_2 V_{\text{水}}}{C_0 V_{\text{水}}} = \frac{C_0 V_{\text{水}} - C_0 \left(\frac{2}{2+D} \right)^2 V_{\text{水}}}{C_0 V_{\text{水}}} \\ = 1 - \left(\frac{2}{2+D} \right)^2 = 1 - \left(\frac{2}{2+29.0} \right)^2 = 1 - \frac{4}{961} = 99.6\%$$

答: 96.7%; 93.6%; 99.6%

4. 某一弱酸HA的 $K_a = 2 \times 10^{-8}$, 它在某种有机溶剂和水中的分配系数为30.0, 当水溶液的(1) pH=1; (2) pH=5时, 分配比各为多少? 用等体积的有机溶剂萃取, 萃取效率各为多少?

解: 根据题意, HA在有机相中只有一种存在形式, 在水相中有两种存在形式, 那么:

$$\text{分配比: } D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} = \frac{[HA]_{\text{有}}}{[HA]_{\text{水}} + [A]} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

(1) pH=1时

$$\text{分配比: } D = \frac{30.0}{1 + \frac{2 \times 10^{-8}}{10^{-1}}} = \frac{30.0}{1 + 2 \times 10^{-7}} = 30.0$$

等体积的有机溶剂萃取，萃取效率：

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% = \frac{30.0}{30 + 1} \times 100\% = 96.8\%$$

(2) pH=5时

$$\text{分配比: } D = \frac{30}{1 + \frac{2 \times 10^{-8}}{10^{-5}}} = \frac{30}{1 + 2 \times 10^{-3}} = 29.9$$

等体积的有机溶剂萃取，萃取效率

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\% = \frac{10.0}{10 + 1} \times 100\% = 90.9\%$$

5. 图13-2和图13-4中各组分的 R_f 值分别为多少？(P₃₈₀、P₃₈₂)

解：先用尺子量出各斑点中心及溶剂前缘到原点的距离，然后利用公式

$R_f = \frac{\text{斑点中心移动距离}}{\text{溶剂前缘移动距离}}$ 求出相对比移值 R_f (各组分 R_f 值的具体求法从略)。

