

### 习题

1. 已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}_1}=2.12$ ,  $\text{p}K_{\text{a}_2}=7.20$ ,  $\text{p}K_{\text{a}_3}=12.36$ 。求其共轭碱  $\text{PO}_4^{3-}$  的  $\text{p}K_{\text{b}_1}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  的  $\text{p}K_{\text{b}_2}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的  $\text{p}K_{\text{b}_3}$ 。

解: 对于三元酸  $K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{b}_3} = K_{\text{a}_2} \cdot K_{\text{b}_2} = K_{\text{a}_3} \cdot K_{\text{b}_1} = K_{\text{w}}$

$$\therefore \text{p}K_{\text{a}_3} + \text{p}K_{\text{b}_1} = \text{p}K_{\text{w}} \quad \text{p}K_{\text{a}_2} + \text{p}K_{\text{b}_2} = \text{p}K_{\text{w}} \quad \text{p}K_{\text{a}_1} + \text{p}K_{\text{b}_3} = \text{p}K_{\text{w}}$$

代入数据解得  $\text{p}K_{\text{b}_1} = 14 - 12.36 = 1.64$

$$\text{p}K_{\text{b}_2} = 14 - 7.20 = 6.80$$

$$\text{p}K_{\text{b}_3} = 14 - 2.12 = 11.88$$

2. 已知琥珀酸( $\text{CH}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub> (以  $\text{H}_2\text{A}$  表示) 的  $\text{p}K_{\text{a}_1} = 4.19$ ,  $\text{p}K_{\text{a}_2} = 5.57$ 。试计算在 pH 4.88 和 5.0 时  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}^-$  和  $\text{A}^{2-}$  的分布系数  $\alpha_2$ 、 $\alpha_1$  和  $\alpha_0$ 。若该酸的总浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求 pH 4.88 时的三种形式的平衡浓度。

$$\text{解: 对于二元酸 } \alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{c} = \frac{K_{\text{a}_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1}[\text{H}^+] + K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c} = \frac{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1}[\text{H}^+] + K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}$$

$$\alpha_2 = 1 - \alpha_1 - \alpha_0$$

当 pH 为 4.88 时, 代入上述公式得:  $\alpha_2 = 0.145$   $\alpha_1 = 0.710$   $\alpha_0 = 0.145$

当 pH 为 5.00 时, 代入上述公式得:  $\alpha_2 = 0.109$   $\alpha_1 = 0.702$   $\alpha_0 = 0.189$

当酸的总浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH=4.88 时的三种形式的平衡浓度分别为:

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

$$[\text{HA}^-] = 0.710 \times 0.01 = 7.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

(0.145, 0.710, 0.145; 0.109, 0.702, 0.189)

3. 计算下列溶液的 pH。

(1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液;

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

(3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(4)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

$$\text{解: (1)} \quad \therefore \frac{c}{K_{\text{a}}} = \frac{0.1}{10^{-5}} > 10$$

$$c \cdot K_{\text{a}} = 0.1 \times 10^{-4.74} > 10K_{\text{w}}$$

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

$$\text{pH} = 2.87$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad & \because \frac{c}{K_b} = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 105 \\
 & c \cdot K_b = 0.15 \times 10^{-9.26} > 10K_w \\
 & \therefore [OH^-] \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\
 & pH = 8.96
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad & \because \frac{c}{K_b} = \frac{0.1}{10^{-4.74}} > 105 \\
 & c \cdot K_b = 0.1 \times 10^{-4.74} > 10K_w \\
 & \therefore [OH^-] \sqrt{0.1 \times 10^{-4.74}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\
 & pH = 11.13
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (4) \quad & \because \frac{c}{K_a} = \frac{0.15}{10^{-9.26}} > 105 \\
 & c \cdot K_a = 0.15 \times 10^{-9.26} > 10K_w \\
 & \therefore [H^+] \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 9.08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\
 & pH = 5.04
 \end{aligned}$$

(2.87, 8.87, 11.13, 5.12)

4. 计算浓度为  $0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的苯酚 ( $pK_a = 9.95$ ) 溶液和丙烯酸钠 ( $pK_a = 4.25$ ) 溶液的 pH。

解：对于  $0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的苯酚溶液

$$\because c K_a = 0.12 \times 10^{-9.95} > 10K_w, \quad c / K_a = 0.12 / 10^{-9.95} > 10$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{c K_a}$$

代入数据得：pH=5.43

对于  $0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的丙烯酸钠溶液， $pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 4.25 = 9.75$

$$\because c K_b = 0.12 \times 10^{-9.75} > 10K_w, \quad c / K_a = 0.12 / 10^{-9.75} > 10$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{c K_b}$$

代入数据得：pOH=5.34

$$\therefore pH = 14 - 5.34 = 8.66$$

(5.43, 8.66)

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

解：查表得  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $pK_{a_1} = 2.12$ ， $pK_{a_2} = 7.20$ ， $pK_{a_3} = 12.36$

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  都属于两性物质，它们的酸性和碱性都比较弱，可以认为平衡浓度等于总浓度

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

$$\because c K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-7.20} \gg 10K_w, \quad c / K_{a_1} = 0.1 / 10^{-2.12} = 13.15 > 10$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$

代入数据得: pH=4.66

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

$$\because c K_{a_3} = 0.05 \times 10^{-12.36} = 2.12 \times 10^{-14} \approx K_w, \quad c / K_{a_2} = 0.05 / 10^{-7.20} \gg 10$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}(cK_{a_3} + K_w)}{c}}$$

代入数据得: pH=9.70

(4.66, 9.70)

6. 需配制 pH=5.2 的缓冲溶液, 应在  $1 \text{ L } 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯甲酸中加入多少克的苯甲酸钠?

$$\text{解: 缓冲溶液的 } \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{苯甲酸}}}{c_{\text{苯甲酸钠}}}$$

$$5.2 = 4.21 - \lg \frac{0.01}{c_{\text{苯甲酸钠}}} \quad \text{解得: } c_{\text{苯甲酸钠}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore m = nM = 0.1 \times 144 = 14.4 \text{ g}$$

(14.4g)

7. 如以  $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  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: 计量点时产物为邻苯二甲酸钾

$$\because \frac{c}{K_{b1}} = \frac{0.1}{10^{-8.64}} \gg 105$$

$$c \cdot K_{b1} = 0.1 \times 10^{-8.64} \gg 10K_w$$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{0.1 \times 10^{-8.84}} = 10^{-4.73} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.27$$

计量点前 NaOH 剩余 0.1% 时

$$c_K = \frac{0.02 \times 0.2000}{20.00 + 19.98} = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$c_{Na} = \frac{19.98 \times 0.2000}{20.00 + 19.98} = 0.1$$

$$[H^+] = 10^{-5.54} \times \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.1} = 2.9 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.54$$

计量点后, NaOH 过量 0.02 mL

$$[OH^-] = \frac{0.02 \times 0.2}{20 + 20.02} = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 10.0$$

滴定突跃为 8.54~10.0, 选酚酞为指示剂。

(9.27, 8.54~10.0)

8. 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  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  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: 化学计量点时体系产物是 HA 与  $\text{H}_2\text{O}$ , 因此  $[H^+] = \sqrt{cK_a}$

$$c = \frac{20.00}{20.00 + 20.00} \times 0.1000 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$K_a = 10^{-9.21}$ , 代入上述公式得

$$[H^+] = 5.66 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 5.26$$

当滴入 HCl 19.98 mL 时,

$$[HA] = \frac{0.1000 \times 19.98}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[A^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{因此} \quad [H^+] = 10^{-9.21} \times \frac{5.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-5}} = 6.17 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 6.21$$

$$\text{当滴入 } 20.02 \text{ mL HCl 溶液, 则 } [H^+] = \frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 4.30$$

所以, 滴定突跃为 6.21~4.30, 应原则为甲基红指示剂。

(5.26, 6.21~4.30)

9. 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? 应选用何种指示剂指示终点?

解: 酒石酸  $pK_{a1} = 3.04, pK_{a2} = 4.37$

$$cK_{a1} = 10^{-3.04} \times 0.100 > 10^{-9}$$

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-3.04}}{10^{-4.37}} > 10^4$$

$$cK_{a2} = 10^{-4.37} \times 0.100 > 10^{-8}$$

∴ 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  $0.03333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\frac{c}{K_{b1}} = \frac{0.0333}{10^{-9.63}} > 10^5$$

$$cK_{b1} = 0.0333 \times 10^{-9.21}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.0333 \times 10^{-9.21}} = 2.78 \times 10^{-6}$$

$$pH = 8.44$$

(8.53)

选择百里酚蓝为指示剂

10. 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?

$$\text{解: 第一化学计量点时, } [H^+]_1 = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{10^{-2} \times 10^{-6}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}_1=4$$

第二化学计量点时, 根据两性物质  $H^+$  浓度计算的最简式得

$$[H^+]_2 = \sqrt{K_{a2}K_{a3}} = \sqrt{10^{-6} \times 10^{-12}} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}_2=9$$

分别可选用溴甲酚绿和甲基橙 (变色时 pH 4.3)、酚酞和百里酚酞 (变色时 pH 9.9) 混合指示剂。

当  $cK_a \geq 10^{-8}$  时, 这一级离解的  $H^+$  可以被直接滴定, 所以一级、二级解离的  $H^+$  可以被直接滴定, 三级的不能。

(4, 9)

11. 计算用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 滴定  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 在 pH=4.00 时的终点误差?

$$\text{解: } E_t = \frac{c_{NaOH}^{ep} - c_{HCl}^{ep}}{c_{HCl}^{sp}}$$

$$E_t = \frac{10^{-10.0} - 10^{-4.0}}{0.05000} \times 100\% = -0.2\%$$

(-0.2%)

12. 计算用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 滴定  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCOOH 在 pH=9.00 时的终点误差?

$$\text{解: } c_{HCOOH}^{sp} = \frac{V}{2V} \times 0.1000 = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{当 pH}=9.0 \text{ 时, } [H^+] = 10^{-9.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} c_{HCOOH}^{ep} &= \delta_{HCOOH} c_{HCOOH}^{sp} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a(HCOOH)}} \times c_{HCOOH}^{sp} \\ &= \frac{10^{-9.0}}{10^{-9.0} + 10^{-3.74}} \times 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.75 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_t = \frac{c_{NaOH}^{ep} - c_{HCOOH}^{ep}}{c_{HCOOH}^{sp}} = \frac{10^{-5.0} - 2.75 \times 10^{-7}}{0.0500} \times 100\% = 0.02\%$$

(0.02%)

13. 标定 HCl 溶液时, 以甲基橙为指示剂, 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为基准物, 称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.6135 g, 用去 HCl 溶液 24.96 mL, 求 HCl 溶液的浓度。

$$\begin{aligned} \text{解: } n_{HCl} &= 2n_{Na_2CO_3} = 2 \frac{m}{M} = 2 \times \frac{0.6135}{106} = 0.01158 \text{ mol} \\ c_{HCl} &= \frac{n}{V} = \frac{0.01158}{24.96 \times 10^{-3}} = 0.4638 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{aligned}$$

(0.4638 mol·L<sup>-1</sup>)

14. 标定 NaOH 溶液, 用邻苯二甲酸氢钾基准物 0.5026 g, 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。

$$\begin{aligned} \text{解: } n_{NaOH} &= n_{\text{邻苯二甲酸氢钾}} = \frac{m}{M} = \frac{0.5026}{204} = 2.464 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ c_{NaOH} &= \frac{n}{V} = \frac{2.464 \times 10^{-3}}{21.88 \times 10^{-3}} = 0.1125 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{aligned}$$

(0.1125 mol·L<sup>-1</sup>)

15. 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<sub>3</sub> 以 100.0 mL 0.01086 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液吸收, 需用 0.01228 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液 15.30 mL 回滴, 计算面粉中粗蛋白质的质量分数。

$$\begin{aligned} \text{解: } NH_3 &\sim HCl \sim NaOH \\ n_N &= n_{NH_3} = N_{HCl} = (100.0 \times 0.01086 - 15.3 \times 0.01228) \times 10^{-3} = 0.8981 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \omega &= (5.7 \times 0.8981 \times 10^{-3} \times 14) / 2.449 \times 100\% = 2.93\% \end{aligned}$$

(2.93%)

16. 一试样含丙氨酸[CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)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<sub>3</sub> 并吸收在 50.00 mL 0.1468 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 再以 0.09214 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 11.37 mL 回滴, 求丙氨酸的质量分数。

$$\begin{aligned} \text{解: } 2CH_3CH(NH_2)COOH &\sim 2NH_3 \sim H_2SO_4 \sim 2NaOH \\ \therefore n_{\text{丙}} &= 2n_{H_2SO_4} = 2 \times (50 \times 0.1468 - 1/2 \times 0.09214 \times 11.37) \times 10^{-3} = 1.363 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ \omega &= nM/m \times 100\% = (1.363 \times 10^{-2} \times 89) / 2.215 \times 100\% = 54.84\% \end{aligned}$$

(54.84%)

17. 称取浓磷酸试样 2.000 g, 加入适量的水, 用 0.8892 mol · L<sup>-1</sup> 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的质量分数。若以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表示, 其质量分数为多少?

$$\begin{aligned} \text{解: } H_3PO_4 &\sim NaOH & 2H_3PO_4 &\sim P_2O_5 \\ \therefore n_{H_3PO_4} &= n_{NaOH} \\ n_{P_2O_5} &= \frac{1}{2} n_{H_3PO_4} \\ \therefore n_{H_3PO_4} &= 21.73 \times 0.8892 \times 10^{-3} \text{ mol} = 19.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{P_2O_5} &= 9.66 \times 10^{-3} = 9.66 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\omega_{H_3PO_4} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (19.32 \times 10^{-3} \times 98) / 2.000 \times 100\% = 94.68\%$$

$$\omega_{P_2O_5} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (9.66 \times 10^{-3} \times 142) / 2.000 \times 100\% = 68.57\%$$

(94.68%; 68.57%)

18. 往 0.3582 g 含  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{NaOH}$  溶液回滴。已知 1.000 mL  $\text{NaOH}$  溶液相当于 1.032 mL  $\text{HCl}$  溶液。求石灰石及  $\text{CO}_2$  的质量分数。

解:  $\text{CaCO}_3 \sim 2\text{HCl} \sim 2\text{NaOH}$

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2} = 1/2 n_{\text{HCl}} = 1/2 \times (25.00 - 10.15 \times 1.032) \times 0.1471 \times 10^{-3} = 1.068 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \omega_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.068 \times 10^{-3} \times 100)/0.3582 \times 100\% = 29.82\%$$

$$\omega_{\text{CO}_2} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.068 \times 10^{-3} \times 44)/0.3582 \times 100\% = 13.12\%$$

(29.85%; 13.12%)

19. 含有  $\text{SO}_3$  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 36.10 mL, 求试样中  $\text{SO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数 (假设试样中不含其他杂质)。

解:  $\text{NaOH}$  的物质的量为:  $0.8050 \times 36.10 \times 10^{-3} = 29.06 \times 10^{-3} \text{ mol}$

设该发烟硫酸的组成为  $x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{SO}_3$

依题意得:  $98x + 80y = 1.400$ ;  $x + y = 29.06 \times 10^{-3}/2$

$$\therefore x = 1.320 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad y = 1.333 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\omega_{\text{SO}_3} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.333 \times 10^{-3} \times 80)/1.400 \times 100\% = 7.62\%$$

$$\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.320 \times 10^{-2} \times 98)/1.400 \times 100\% = 92.40\% \quad (7.97\%; 92.03\%)$$

20. 有一  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  的混合物 0.3729 g, 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 21.36 mL, 试求当以甲基橙指示终点时, 将需要多少毫升的  $\text{HCl}$  溶液?

解: 当用酚酞做指示剂时:  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}} = 0.1348 \times 21.36 \times 10^{-3} = 2.893 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{而 } n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.3729 - 2.893 \times 10^{-3} \times 106}{84} = 7.441 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

当用甲基橙为指示剂时,  $\text{HCl}$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成的  $\text{NaHCO}_3$  继续与  $\text{HCl}$  反应, 则一共需要  $\text{HCl}$  物质的量为:  $n_{\text{HCl}} = 2.893 \times 10^{-3} + 2.893 \times 10^{-3} + 7.441 \times 10^{-4} = 6.530 \times 10^{-3}$

$$\therefore V = \frac{n}{c} \times 1000 = \frac{6.530 \times 10^{-3}}{0.1348} \times 1000 = 48.44 \text{ mL}$$

(48.70 mL)

21. 称取混合碱试样 0.9476 g, 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 34.12 mL, 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: 由已知条件可知  $V_1 > V_2$ ,  $\therefore$  混合碱为  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

当用酚酞做指示剂时:  $n_1 = n_{\text{HCl}} = 0.2785 \times 34.12 \times 10^{-3} = 9.502 \times 10^{-3} \text{ mol}$

当用甲基橙为指示剂时:  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{NaHCO}_3} = 0.2785 \times 23.66 \times 10^{-3} = 6.589 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\therefore n_{\text{NaOH}} = n_1 - n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (9.502 - 6.589) \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.913 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\omega_{\text{NaOH}} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (2.913 \times 10^{-3} \times 40)/0.9476 \times 100\% = 12.30\%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{M}}/m_{\text{总}} \times 100\% = (6.589 \times 10^{-3} \times 106)/0.9476 \times 100\% = 73.71\%$$

(73.71%; 12.30%)

22. 称取混合碱试样 0.6524 g, 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 21.76 mL。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：由已知条件可知  $V_1 < V_2$ ,  $\therefore$  混合碱为  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

当用酚酞做指示剂时:  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}} = 0.1992 \times 21.76 \times 10^{-3} = 4.335 \times 10^{-3} \text{ mol}$

当用甲基橙为指示剂时:  $n_{\text{NaHCO}_3} = (27.15 - 21.76) \times 0.1992 \times 10^{-3} = 1.074 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\therefore \omega_{\text{NaHCO}_3} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.074 \times 10^{-3} \times 84) / 0.6524 \times 100\% = 13.83\%$

$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (4.335 \times 10^{-3} \times 106) / 0.6524 \times 100\% = 70.43\%$

(70.43%; 13.83%)

23. 一瓶纯  $\text{KOH}$ , 吸收了  $\text{CO}_2$  和水, 称取其混匀试样 1.186 g, 溶于水, 稀释至 500.0 mL, 吸取 50.00 mL, 以 25.00 mL  $0.08717 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  处理, 煮沸驱除  $\text{CO}_2$ , 过量的酸用  $0.02365 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液 10.09 mL 滴至酚酞终点。另取 50.00 mL 试样的稀释液, 加入过量的中性  $\text{BaCl}_2$ , 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  $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的质量分数。

解:  $n_1 = (25 \times 0.08717 - 10.09 \times 0.02365) \times 10^{-3} \times \frac{500}{50} = 1.941 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{KOH}} = 20.38 \times 0.08717 \times 10^{-3} \times \frac{500}{50} = 1.777 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = (n_1 - n_{\text{KOH}}) / 2 = (1.941 - 1.777) \times 10^{-2} / 2 = 0.082 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$\therefore \omega_{\text{KOH}} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.777 \times 10^{-2} \times 56) / 1.186 \times 100\% = 84.00\%$

$\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (0.082 \times 10^{-2} \times 138) / 1.186 \times 100\% = 9.54\%$

$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 84.00\% - 9.54\% = 6.46\%$

(84.05%; 9.56%; 6.39%)

24. 有一  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  试样, 其中含有  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。称取 0.9974 g 试样, 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 16.97 mL。再加入甲基橙指示剂, 继续用上述  $\text{HCl}$  溶液滴定至终点时, 又用去 23.36 mL。求试样中  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的质量分数。

解: 设  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  物质的量分别为  $x, y$  则

$x = 0.2648 \times 16.97 \times 10^{-3}$

$x + y = 0.2648 \times 23.36 \times 10^{-3}$

$\therefore x = 4.494 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad y = 1.719 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\omega_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (4.494 \times 10^{-3} \times 164) / 0.9974 \times 100\% = 73.88\%$

$\omega_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (1.719 \times 10^{-3} \times 142) / 0.9974 \times 100\% = 24.08\%$

(73.84%; 24.09%)

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

解: 根据题意知:  $n_{\text{CO}_2} = (25.43 - 13.58) \times 0.1156 \times 10^{-3} = 1.37 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$V = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{总}} h} = \frac{1.37 \times 10^{-3} \times 44 \times 1000}{25.00 \times 48} = 0.2010 \text{ mg CO}_2/[\text{g} \cdot \text{h}]$$
 (0.2010 mg  $\text{CO}_2/[\text{g} \cdot \text{h}]$ )



26. 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  $0.1477 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 消耗标准溶液 24.72mL, 计算试样中  $SiO_2$  的质量分数。

解:  $SiO_2 \sim K_2SiF_6 \sim 4HF \sim 4NaOH$

$$n_{SiO_2} = \frac{1}{4} n_{NaOH} = \frac{1}{4} \times 24.72 \times 0.1477 \times 10^{-3} = 0.9128 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \omega_{SiO_2} = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (0.9128 \times 10^{-3} \times 60) / 0.1000 \times 100\% = 54.77\%$$

(54.84%)

27. 欲检测贴有 "3%  $H_2O_2$ " 标签的旧瓶中  $H_2O_2$  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  $0.3162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碱溶液滴定上述反应产生的  $H^+$ 。需 17.08 mL 达到终点, 计算瓶中  $H_2O_2$  的含量 (以 g / 100mL 表示)。

解:  $H_2O_2 \sim 2H^+ \sim 2OH^-$

$$\therefore m_{H_2O_2} = nM = (17.08 \times 0.3162 \times 10^{-3} \times 34) / 2 = 0.09181 \text{ g}$$

$$\omega = \frac{100}{5} \times 0.09181 = 1.836 \text{ g} / 100 \text{ mL}$$

(1.837)

28. 有一  $HCl + H_3BO_3$  混合试液, 吸取 25.00 mL, 用甲基红—溴甲酚绿指示终点, 需  $0.1992 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 21.22 mL, 另取 25.00 mL 试液, 加入甘露醇后, 需 38.74 mL 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。

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

$$H_3BO_3 \text{ 的含量} = \frac{0.1992 \times (38.74 - 21.22) \times 10^{-3} \times 61.83 \times 1000}{25.00} = 8.631 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

(6.165; 8.631)

29. 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  $0.09690 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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 1 个 -OH。

解: 由题意知:  $2n(\text{醋酸酐}) = n_{NaOH, \text{空白}}$

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

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

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

(126.7)

30. 有一纯的 (100%) 未知有机酸 400 mg, 用  $0.09996 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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  $C=12$ 、 $H=1$ 、 $O=16$ )。

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

当加入16.40mLNaOH时, 溶液体积为  $V$  mL

$$c_{HA} = \frac{0.09996 \times 0.0328 - 0.01640 \times 0.09996}{V \times 10^{-3}}$$

$$c_{A^-} = \frac{0.01640 \times 0.09996}{V \times 10^{-3}}$$

$$10^{-4.2} = \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \times K_a$$

$$pK_a = 4.20$$

(2) 酸的相对分子质量为 122

(3)  $C_6H_5COOH$

(4.20; 122)