**第9章定量分析基础 习题及参考答案**

**(甘 峰)**

**习题9.1** 下列情况各引起什么误差？如果是系统误差，应如何消除？

（1）砝码腐蚀。 （2）称量时试样吸收了空⽓中的水分。

（3）天平零点稍有变动。 （4）读取滴定管读数时，最后一位数字估测。

（5）试剂中含有微量待测组分。 （6）重量法中杂质产生共沉淀。

解

（1）砝码腐蚀属于系统误差，应在保存和使用砝码的过程中严格按照规范执⾏。

（2）试样吸入了空气中的水分，称量时产⽣系统正误差。需称重的试样，通常应先加热⼲燥，待冷却后后再称量。

（3）天平零点稍有变动属于系统误差。天平在使用前需做校正，以确保其的准确性。

（4）滴定管读数一般要读到小数点后第二位，最后一位是估读，所以会产生随机误差。

（5）试剂中含有微量待测成分时，会使测量产生系统误差。可以通过空白实验或对试剂进一步提纯来校正或消除。

（6）杂质的共沉淀会产生系统误差。可以沉淀的杂质用其他⽅法测定后，将计算结果加⼊总量。

**习题9.2** 对某样品中铁的百分含量进⾏了6次测定，结果为： 33.11% ，33.45% ，33.38%，33.24%，33.28%，33.29%。计算：（1）分析结果的平均值；（2）标准偏差和相对标准偏差。

解









**习题9.3** 下列各数据的有效数字位数各是多少？

（1）0.068 （2）21.080 （3）

（4）6000 （2）99.50 （6）101.0

解

（1）2， （2）5， （3）2， （4）1， （5）4， （6）4

注：第（4）题的表达⽅式的有效数字位数不确定。如果这个数字确实是4位有效数字，则合适的表达方式是：6000.，即最后加⼀个小数点明确指明。

**习题9.4** 按有效数字运算规则，计算下列各式：

（1）

（2）

（3）

（4）

（5）

（6）

（7）pH=0.25的氢离子浓度。

解

（1）

（2）

（3）

（4）

（5）

（6）

（7）

**习题9.5** 某⼈标定溶液的浓度，得到如下数据（）：0.1011，0.1011，0.1010，0.1010，0.1012，0.1016。问0.1016这个数据是否应该保留？若再测一次，得到0.1014，此时0.1016这个数据是否应该保留？

解

排列大小：0.1010,0.1010,0.1011,0.1011,0.1012,0.1016；

计算平均值：



计算标准偏差：





计算G统计量：



由于，所以0.1016这个值是离群值。

如果再测一次得到0.1014这个测量值，则，，，因此，0.1016这个值依然是离群值。

**习题9.6** 在重量分析法中，对沉淀的主要要求是什么？

解

对沉淀的主要要求是：

1.沉淀的溶解度要小，以保证被测组分沉淀完全；

2.沉淀应易于过滤和洗涤，最好能得到颗粒大的晶形沉淀。如果是无定形沉淀，应注意掌握好沉淀条件、改善沉淀的性质；

3.沉淀的纯度要高，不应混有沉淀剂和其他杂质；

4.沉淀要便于转化为合适的称量形式。

**习题9.7** 那些化学反应效应不利于沉淀的形成？

解

1. 酸效应：在弱酸盐沉淀时，当酸度增大时，沉淀平衡将向生成弱酸的方向移动，从而使溶解度增加。

2. 络合效应：当沉淀的构晶离子参与了络合反应而使得沉淀的溶解度增大。

3. 盐效应：当沉淀溶液中存在着非构晶离⼦的强电解质时，沉淀的溶解度会增大。

**习题9.8** 沉淀是怎样形成的？形成沉淀的类型与哪些因素有关？哪些因素主要由沉淀的性质决定，哪些因素由沉淀条件决定？

解

沉淀的形成过程⼤致表示如下：

构晶离子晶核沉淀微粒

沉淀微粒

形成沉淀的类型与下列因素有关：沉淀的溶解度、温度、溶液的相对过饱和度、晶核的数量、杂质⼤小和数量等等；沉淀的溶解度主要由沉淀的性质决定，温度、溶液的相对过饱和度、晶核的数量、杂质大小和数量由沉淀条件决定。

**习题9.9** 为什么要进行陈化？那些情况不需要进行陈化？

解

沉淀析出之后，通常要在母液中存放一段时间，这一过程叫陈化，其目的是让小颗粒长成为大颗粒。通过陈化的方法可以使吸留的杂质减少。对于晶形沉淀，陈化有利于提高沉淀纯度，而无定形沉淀不比陈化。

**习题9.10** 称取过磷酸钙肥料，经处理后得到，计算试样中和的百分含量。（答案：6.93%，15.88%）

解













**习题9.11** 将主要含有四氧化三铁的矿样1.5419克溶于盐酸中，继用硝酸处理使其中的二价铁全部转化为三价铁。将溶液稀释后用氨水沉淀其中的三价铁。过滤沉淀并进⾏烧灼，得到0.8525克纯的三氧化二铁。计算样品中四氧化三铁的百分含量。已知，

解

根据铁的质量守恒，有



即：



所以：







所以，四氧化三铁的百分含量为：



**习题9.12** 写出下列酸的共轭碱：

解

|  |  |
| --- | --- |
| 酸 | 共轭碱 |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

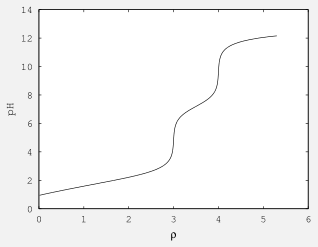
**习题9.13** 下列溶液以溶液或溶液滴定时，在滴定曲线上会出现几个突跃？请用滴定软件进行分析，并总结规律。设滴定剂与试剂的浓度均相等。

（1） （2） （3）

（4） （5） （6）

解

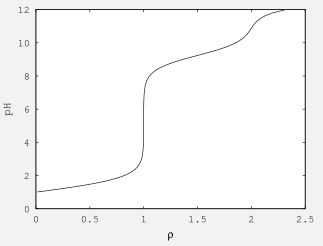
（1）滴定曲线如图所示：



从图中可以看到有两个滴定突跃。第一个滴定突跃发生在，此时是硫酸全部滴定完成，而磷酸被滴定到。硫酸的第一个氢离子虽然表现为强酸，但是它的第二个氢离子酸性也较强，故不会出现分步滴定，而只会出现总量滴定。并且，由于硫酸的第二个解离常数与磷酸的第一个解离常数接近，它们被同时滴定。所以，在时出现一个滴定突跃。

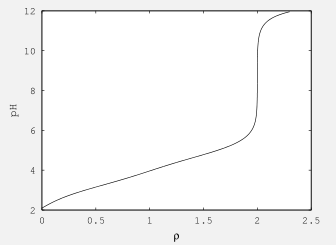
第二个滴定突跃是被滴定到所致。磷酸的第二个解离常数与第一个解离常数之间有较大的差别（相差达5个数量级），因而可分步滴定。磷酸的第三个氢离子的解离非常弱，因而不会产生滴定突跃。

（2）滴定曲线如图所示：



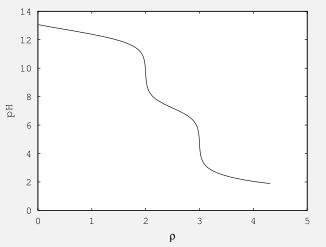
从图中可以看到有一个滴定突跃，这是的滴定突跃。的酸性太弱，难以形成显著的滴定突跃。

（3）滴定曲线如下图所示：



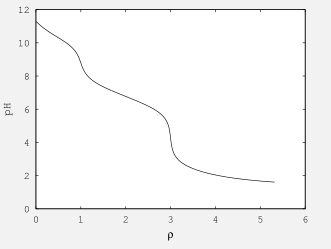
从图上看，只有一个滴定突跃。原因在于两个酸的解离常数接近。

（4）滴定曲线如下图所示：



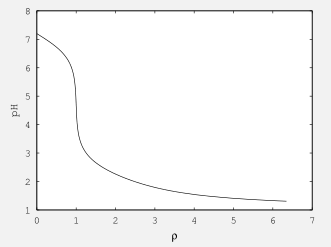
（4）有两个滴定突跃。当强碱滴定，磷酸盐的，也属于较强碱，与同时被滴定。在第一个突跃点，被滴定到。第2个滴定突跃点是被滴定到所产生。原因是两种型体之间的结合质子（或解离质子）常数相差达到5个数量级以上。已经不能被滴定。

（5）滴定曲线如下图所示：



在有一个不显著的滴定突跃，这是被滴定到的结果。在有一个显著的滴定突跃，这是和同时被滴定的结果。

（6）滴定曲线如下图所示：



只有一个滴定突跃在处。这是被滴定的结果。

**习题9.14** 欲使浓度为的溶液的pH从1.00增⾄4.44需加⼊固体 多少克？（忽略溶液体积的变化）

解

当时，。质子条件式为：



因为溶液为酸性，故可忽略。将相关数据代入，得：





故：



**习题9.15** 称取和，将它们混溶于水中，配制成缓冲溶液。问此缓冲溶液的pH值为多少？

解





所以，两者混合后，生成的浓度为：。剩余的浓度为：。

对于酸碱缓冲体系，其氢离子浓度计算式为：



由于酸及其共轭碱的浓度较大，可以忽略或项。所以：







缓冲溶液的。

**习题9.16** 配制的缓冲溶液，应选择下列何种酸及其共轭碱？

（1）二氯乙酸 （2）甲酸 （3）一氯乙酸 （4）醋酸

分析：配制缓冲溶液的原则：

•缓冲溶液对测量过程应没有⼲扰；

•所需控制的应在缓冲范围之内。若缓冲溶液由弱酸和其共轭碱组成的，其应尽量与所需控制的pH值一致，即，。

•缓冲溶液应有足够的缓冲容量；

•缓冲物质应廉价易得。

解 选择，因为其。

**习题9.17** 称取和的混合试样，溶于适量⽔中。以甲基橙为指示剂，用的溶液滴定至终点时，消耗。如果用酚酞为指示剂，用上述溶液滴定至终点时，将消耗多少毫升？（答案：）

解 以甲基橙做指示剂，和都被滴定到。设的物质的量为， 的物质的量为，则有：

 （9.1）

 （9.2）

由（9.1）和（9.2）两式解得：



用酚酞作指示剂时，仅被滴定到。设用去浓度为的溶液 ，则有：



解得：



**习题9.18** 用分析浓度为的滴定分析浓度为的⾄ ，计算终点误差。

解 由于是等浓度滴定，所以化学计量点时的体积比为1.000。根据酸碱滴定通式，可得：











故：





**习题9.19** 用−1 滴定羟胺盐酸盐（）和 的混合溶液。问：（1）化学计量点时溶液的pH为多少？（2）在化学计量点有百分之⼏的参加了反应？

解 滴定方程为：







如果在第一化学计量点时，则：





此时：



因⽽，第一化学计量点在，且在该值附近。由于在此值附近的范围内，所以可以忽略这两项。此时滴定方程为：



在第一化学计量点，，所以：



即：











所以，第一化学计量点时的。此时的，所以有2.1%的参与了反应。

**习题9.20** 用分析浓度为的溶液滴定分析浓度为的溶液，计算分别采用酚酞（）和甲基橙（）做指示剂时的终点误差各为多少？（答案：-41% ，0.80%）

解





用酚酞指示终点时，，此时：

















类似地，采用甲基橙做指示剂时，终点误差为：0.80%。

**习题9.21** 浓度为的标准溶液已经混入了浓度为的。用这个标准溶液滴定浓度为的，请推导滴定方程，以体积比表达。须写出主要步骤。

解

设的初始体积为，当加⼊含的的体积为时，质量平衡如下：









电荷平衡为：



令，。将质量平衡带入电荷平衡，得：



因为



整理得：



滴定方程为：



**习题9.22** 无机配位剂难以用作配位滴定的滴定剂的主要原因是什么？EDTA与金属离子反应时具有哪些特点？

解

无机配位剂与金属离子往往形成多种配位比的配合物，而且没有一种配合物所占的百分比接近100%，缺乏确定的定量关系，故难于用作滴定剂。

EDTA与金属离子配合时具有以下特点：

• 通常形成1:1的配合物，不存在逐级配合现象；

• 形成配合物的稳定性很高；

• 配位反应速率快，除，，等金属的离子外，一般都能迅速地完成；

• 配合物大多带电荷，水溶性好。

习题9.23 什么是副反应系数？什么是条件稳定常数？绝对稳定常数和条件稳定常数的关系如何？当或时，意味着什么？

答：

在配位滴定中存在各种副反应，这些副反应对主反应的影响程度用副反应系数来描述。条件稳定常数是指扣除了各种副反应效应之后的稳定常数值。和的关系如下：



其中，和分别为金属离子和络合剂的总副反应系数。

当或时，说明金属离子不存在副反应，EDTA不存在酸效应问题。

**习题9.24** 在分析浓度为的锌氨配合物溶液中，若游离的的浓度为，计算及各级锌氨配合物的平衡浓度为多少？此时溶液中以那种配合物的型体为主？

解 锌氨络合物的分别为2.27，4.61，7.01和9.06，所以，







类似可以求得：

















各种型体的浓度为：











计算结果表明，锌氨络合物溶液中的主要型体是和。

**习题9.25** 在配位滴定中，EDTA标准溶液的浓度通常是用做基准物标定得到的。现称取基准物，先用少量的盐酸溶解，再用蒸馏水稀释后转⼊ 容量瓶中，定容至刻度。从该溶液中取出置于锥形瓶中，加⼊的缓冲溶液，加⼊适量-EDTA溶液，以铬黑为指示剂，用 EDTA 滴定该溶液至滴定终点，消耗EDTA溶液。计算EDTA的浓度。

解

溶液的浓度为：





**习题9.26** 在溶液的时，以PAN为指示剂，用分析浓度为的EDTA标准溶液滴定分析浓度均为的，计算终点误差。已知：。

解

质量平衡方程为

 （9.3）

 （9.4）

滴定方程：



由于滴定终点时，滴定到铜离子终点时的体积比为：







终点误差为：



**习题9.27** 计算在的EDTA溶液中，电对中的和 均会与EDTA发生配位反应，由此导致其平衡浓度的改变，最终导致电极电位的改变。通过计算说明在此条件下能否氧化？

解





所以：



所以：





如果，则：







如果，则。即随着游离的EDTA浓度减小，电极电位表现为减小的趋势。由于存在酸效应等诸多的副反应，实际的。所以，实际的



所以不能氧化。

**习题9.28** 在测定铁矿石中铁的含量时，先用溶解试样，然后用把转化，最后用标准溶液滴定而求得铁量。计算与反应及与反应的平衡常数各等于多少？（忽略离子强度）

解 （1）与 的反应为：



∵，

∴

∴

（2）与的反应为：



∵，

∴

∴

**习题9.29** 在浓度为的介质中，以分析浓度为的标准溶液滴定分析浓度为0.05000的，若以亚甲基蓝为指示剂，计算终点误差。

解 滴定反应为：



所以，，。滴定终点的电位为，计量点时的体积比为：



终点时的体积比为：







终点误差

**习题9.30** 吸收曲线如何制作？吸收曲线有何意义？

解

制备待测组分的溶液，倒⼊合适的比色皿中，放置到仪器中，选择合适波长范围，测量该样品溶液在各波长点处的吸光度值，然后以波长为横坐标，吸光度值为纵坐标作图，得到一条曲线，称为该溶液的吸收曲线（亦称为吸收光谱）。

意义有二：

•定性分析的依据。对不同浓度的纯组分的溶液进⾏测量时可以得到形状非常一致的吸收曲线，而不同组分溶液通常会得到不同的吸收曲线，因而可利用吸收曲线的差异进行定性分析。但是，基于紫外可见吸收光谱的吸收曲线的特征线并不强，只能作为定性分析的辅助工具。

•选择定量分析最优波长的依据。吸收曲线上的最大吸收峰位置，通常具有最大的信背比，在该波长位置进行定量分析可得到更好的结果。

信号强度与背景噪声强度的比值。

**习题9.31** 解释朗伯-比尔定律的物理意义。

解

比尔定律指出：当一束平⾏的单色光通过均匀的溶液时，溶液对光的吸收程度与吸光物质的浓度和光通过的液层厚度的乘积成正比。所以，利用比尔定律可实现单组分的定量分析。

**习题9.32** 什么是标准曲线？有何意义？为何通常以吸光度而非透光度来绘制标准曲线？

答：

将待测组分的标准物或标准物与其它物质形成的配合物配制成不同的浓度的溶液，测量这些溶液的吸光度值，将这些吸光度值对待测组分的浓度作图，得到的曲线称为标准曲线。

标准曲线可以揭示吸光度与浓度满⾜线性关系的浓度范围，它构成了实际可进行定量分析的基础。

透光度通常涉及对数（指数）运算，在实际的应用中稍显得不便，因而通常是采用吸光度而非透光度绘制标准曲线。

**习题9.33** 有一高锰酸钾溶液，盛于厚的比色皿中，在波长处测得的透光度是60%。如将其浓度增大1倍，而其它条件不变，吸光度是多少？透光度是多少？

解







**习题9.34** 某有色络合物的0.0010%的⽔溶液在处，用比色皿测得

透射比为42.0%。求此有色络合物的摩尔质量。已知：。

解



故：



在稀溶液中，密度近似为，故有色络合物的摩尔质量为：

