

内 容 简 介

本书是与高等教育出版社出版、武汉大学主编的《分析化学》(上册)(第5版)配套使用的教学辅导书。全书共十一章:概论、分析试样的采集与制备、分析化学中的误差与数据处理、分析化学中的质量保证与质量控制、酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、吸光光度法、分析化学中常用的分离和富集方法。

本书对教材各章习题进行了解答,此外,每一章对知识要点进行了总结,还选编了一部分基础知识测试题,并附有答案。

本书可作为化学、材料、环境、制药等专业的学生学习分析化学和备考研究生入学考试的教学参考书,也可供高等学校分析化学教师参考。

前 言

分析化学是人们获得物质化学组成、结构和信息的科学,它不仅是化学学科的重要分支,也是从事生物学、环境科学、生命科学、材料学、药学等其他学科所必须掌握的基本知识与技能。

高等教育出版社出版、武汉大学主编的《分析化学》教材自1978年出版以来,曾多次获国家教委优秀教材奖及国家科技进步奖。2006年出版的《分析化学》(第5版)是根据教育部化学与化工学科教学指导委员会的要求编写的面向21世纪的课程教材。

在分析化学课程的教学或自学过程中,习题演算和解答是提高学生独立分析问题和解决问题的能力、掌握教材内容的重要手段。本书对武汉大学主编的《分析化学》(第5版)(上册)教材中各章的习题进行了解答,同时每一章还选编了一部分基础知识测试题,并附有参考答案。

本书由赵中一、邱海鸥编写,鲁立强、王志花等参加了部分工作。此外,在本书的编写过程中,还得到了原教材作者的指导与帮助,在此深表感谢!

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏与不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2007年12月于武汉

目 录

第1章 概论	(1)
知识要点	(1)
基础知识测试题	(4)
基础知识测试题参考答案	(5)
习题详解	(6)
第2章 分析试样的采集与制备	(15)
知识要点	(15)
基础知识测试题	(19)
基础知识测试题参考答案	(20)
习题详解	(20)
第3章 分析化学中的误差与数据处理	(23)
知识要点	(23)
基础知识测试题	(32)
基础知识测试题参考答案	(34)
习题详解	(34)
第4章 分析化学中的质量保证与质量控制	(45)
第5章 酸碱滴定法	(46)
知识要点	(46)
基础知识测试题	(59)
基础知识测试题参考答案	(61)
习题详解	(62)
第6章 络合滴定法	(76)
知识要点	(76)
基础知识测试题	(82)
基础知识测试题参考答案	(84)
习题详解	(85)
第7章 氧化还原滴定法	(102)
知识要点	(102)
基础知识测试题	(107)

基础知识测试题参考答案·····	(109)
习题详解·····	(109)
第8章 沉淀滴定法 ·····	(129)
知识要点·····	(129)
基础知识测试题·····	(132)
基础知识测试题参考答案·····	(133)
习题详解·····	(133)
第9章 重量分析法 ·····	(136)
知识要点·····	(136)
基础知识测试题·····	(142)
基础知识测试题参考答案·····	(144)
习题详解·····	(145)
第10章 吸光光度法 ·····	(164)
知识要点·····	(164)
基础知识测试题·····	(168)
基础知识测试题参考答案·····	(170)
习题详解·····	(171)
第11章 分析化学中常用的分离和富集方法 ·····	(179)
知识要点·····	(179)
基础知识测试题·····	(183)
基础知识测试题参考答案·····	(185)
习题详解·····	(185)

第1章 概 论

知 识 要 点

1. 分析化学的任务和作用

分析化学是发展和应用各种理论、方法、仪器和策略以获取有关物质在相对时空内的组成和性质的信息的科学。分析化学是化学的重要分支学科之一,它在化学的发展过程中起到重要的作用。分析化学吸取了当代科学技术的最新成就,已发展成为与化学、物理学、生命科学、信息科学、材料科学、环境科学、能源科学、地球与空间科学等学科有密切联系的分析科学。

分析化学的主要任务是确定物质的组成、测量各组分的含量和表征物质的结构。它对国民经济的发展、国防力量的壮大、科学技术的进步、环境保护、资源的开发和人类生活质量的提高等方面有重要作用。

2. 分析方法的分类

根据分析要求、分析对象、测定原理、试样用量与待测成分含量的不同,分析化学可分为多种类型。

① 定性分析是确定分析对象由哪些组分(元素、原子团或化合物等)所组成;定量分析是确定分析对象中有关组分的含量;结构分析是研究物质中原子、分子的排列方式,确定分子结构或晶体结构;形态分析是研究物质的存在形态(氧化-还原态、化合态、结晶态等)及各种形态的含量。

② 根据分析对象的不同,分析化学又可分为无机分析和有机分析

③ 根据分析试样中待测组分的含量多少,分析化学可以分为常量组分($>1\%$)分析、微量组分($0.01\% \sim 1\%$)分析、痕量组分($<0.01\%$)分析和超痕量组分(约 0.0001%)分析;根据分析试样的用量多少,分析方法可以分为常量分析(试样用量 $>0.1\text{ g}$,试液体积 $>10\text{ mL}$)、半微量分析(试样用量 $0.01 \sim 0.1\text{ g}$,试液体积 $1 \sim 10\text{ mL}$)、微量分析(试样用量 $0.1 \sim 10\text{ mg}$,试液体积 $0.01 \sim 1\text{ mL}$)和超微量分析(试样用量 $<0.1\text{ mg}$,试液体积 $<0.01\text{ mL}$)。

④ 根据分析方法原理的不同,分析化学可分为化学分析和仪器分析。

选择分析方法时要考虑分析的目的与要求、试样组分的含量、共存物质的信息、分析成本及实验条件等因素。

3. 定量分析过程及分析结果的表示

(1) 定量分析过程

定量分析常包括以下步骤,即试样的采集、试样的制备、试样的预处理(试样的干燥和试样的分解)、必要的分离与富集、分析方法的选择与分析测定、分析结果的计算及评价。

(2) 分析结果的表示

① 固体试样中,常用质量分数 w 表示待测组分的含量,如待测组分B的含量用质量分数 $w_B = m_B/m_s$ 表示。当待测组分含量很低时,常用 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 等表示。

② 液体试样中待测组分的含量可用物质的量浓度(单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、质量摩尔浓度(单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)、质量分数、体积分数、摩尔分数或质量浓度(单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等)表示。

③ 气体试样中的常量或微量待测组分的含量,通常以体积分数或质量浓度表示。

4. 滴定分析概述

将已知准确浓度的标准溶液滴加到被测溶液中,或者将被测溶液滴加到标准溶液中,直到所加的标准溶液与被测物质按化学计量关系定量反应为止,然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积,算出被测物质的含量。这种定量分析方法称为滴定分析法,它是一种简便、快速和准确的定量化学分析方法。

(1) 滴定分析中的基本概念

① 化学计量点与滴定终点。滴定分析中,标准溶液与被测物质的反应恰好定量完成时,称反应到达了化学计量点(简称计量点,以 sp 表示)。往往利用指示剂变色(或其他信号的突变)来判断化学计量点,指示剂变色时,称到达了滴定终点(简称终点,以 ep 表示)。终点与化学计量点不一致而引起的误差称为滴定的终点误差(以 E_t 表示)。

② 滴定反应。滴定反应是定量滴定方法能否成立的基础。滴定反应必须具备以下条件:a. 具有确定的化学计量关系;b. 定量进行;c. 具有较快的速度;d. 有适当的确定终点的方法。

根据滴定反应的类型,滴定分析法可分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法和沉淀滴定法等。

根据滴定方式的不同,滴定分析法可分为直接滴定法、返滴定法、置换滴定法和间接滴定法等。对满足上述必备条件的滴定反应,都可用直接滴定法,此外可根据实际情况选用其他滴定方式。

③ 标准溶液和基准物质。浓度准确且已知的溶液称为标准溶液,标准溶液可由

基准物质直接配制,也可用其他标准溶液标定。基准物质是可用来直接配制标准溶液或标定标准溶液的物质。基准物质必须满足以下条件,即基准物质组成与化学式完全相符、纯度高、稳定、参加滴定反应时没有副反应。

(2) 溶液浓度的表示和计算

① 滴定分析中常用的量和单位。

量		单 位	定 义
量的名称	量的符号		
物质的量	n	摩尔(mol)	n_B :溶质 B 的物质的量(必须指明基本单元)
摩尔质量	M	克每摩尔($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	—
物质的量浓度	c	摩尔每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_B :溶质 B 的物质的量除以溶液的体积
质量	m	克(g)、毫克(mg)	—
体积	V	升(L)、毫升(mL)	—
质量分数	w	量纲为 1	w_B :组分 B 在总量中占的质量分数
质量浓度	ρ	克每升($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	ρ_B :溶液中溶质 B 的质量除以溶液的体积
质量摩尔浓度	m 或 b	摩尔每千克($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	m_B :溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量
滴定度	T	克每毫升($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$T_{A/B}$:每毫升滴定剂 B 相当于被测物质 A 的质量

② 滴定分析结果的计算。

设被测组分 A 与滴定剂 B 的反应为



达到化学计量点时各物质之间存在下列关系

$$n_A : n_B = a : b, \quad c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

设滴定剂 B 的浓度和消耗的体积分别为 c_B 和 V_B , A 的摩尔质量为 M_A , m_s 为试样的质量,被测组分 A 在试样中的质量分数

$$w_A = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{m_s}$$

基础知识测试题

一、选择题

1. 固体试样用量为 $0.1 \sim 10 \text{ mg}$ 的分析称为 ()
(A) 常量分析。 (B) 半微量分析。 (C) 微量分析。 (D) 痕量分析。
2. 液体试样体积为 $1 \sim 10 \text{ mL}$ 的分析称为 ()
(A) 常量分析。 (B) 半微量分析。 (C) 微量分析。 (D) 痕量分析。
3. 海水平均含 $1.08 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{Na}^+$ 和 $270 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$, 海水平均密度为 $1.02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 已知 $A_r(\text{Na}) = 23.0$, $M_r(\text{SO}_4^{2-}) = 96.1$, 则海水中 Na^+ 与 SO_4^{2-} 物质的量浓度的负对数 pNa^+ 和 pSO_4^{2-} 分别为 ()
(A) 1.48 和 2.96。 (B) 2.96 和 3.56。
(C) 1.34 和 2.56。 (D) 4.32 和 5.54。
4. 用同一 KMnO_4 标准溶液分别滴定体积相等的 FeSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 两溶液, 消耗 KMnO_4 溶液的体积相等, 则说明两溶液的浓度 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的关系是 ()
(A) $c_{\text{FeSO}_4} = c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ 。 (B) $c_{\text{FeSO}_4} = 2c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ 。
(C) $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 4c_{\text{FeSO}_4}$ 。 (D) $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2c_{\text{FeSO}_4}$ 。
5. 用 HCl 标准溶液测定硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 试剂的纯度, 有时会出现含量超过 100% 的情况, 其原因是 ()
(A) 试剂不纯。 (B) 试剂吸水。 (C) 试剂失水。 (D) 试剂吸收杂质。
6. 为标定 HCl 溶液的浓度, 可以选择的基准物质是 ()
(A) NaOH 。 (B) Na_2CO_3 。 (C) Na_2SO_3 。 (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。
7. 为标定 KMnO_4 溶液的浓度, 宜选择的基准物质是 ()
(A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。 (B) Na_2SO_3 。 (C) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。
8. 以下标准溶液可以用直接法配制的是 ()
(A) KMnO_4 。 (B) NaOH 。 (C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。 (D) FeSO_4 。
9. 以邻苯二甲酸氢钾为基准物质标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 希望滴定时消耗的 NaOH 溶液为 $10 \sim 20 \text{ mL}$, 每份基准物质应称取多少克为宜? (邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量 $M = 204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。) ()
(A) 0.2 g 左右。 (B) $0.2 \sim 0.4 \text{ g}$ 。 (C) $0.4 \sim 0.8 \text{ g}$ 。 (D) $0.8 \sim 1.6 \text{ g}$ 。
10. 水中 SO_4^{2-} 的测定可加入过量酸化的 BaCrO_4 溶液, 生成 BaSO_4 沉淀, 再用碱中和, 过剩的 BaCrO_4 沉淀析出, 滤液中被置换出的 CrO_4^{2-} 通过间接碘量法用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。此时 SO_4^{2-} 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的化学计量关系 ($n_{\text{SO}_4^{2-}} : n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$) 为 ()
(A) 1 : 1。 (B) 1 : 2。 (C) 1 : 3。 (D) 1 : 6。

二、填空题

1. 已知样品中磷的质量分数为 w_P , 若用 $w_{P_2O_5}$ 表示试样中 P_2O_5 的质量分数, 则 $w_{P_2O_5}$ 与 w_P 的关系是_____。
2. $0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液对 Fe 与 Fe_2O_3 的滴定度分别为_____ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 与_____ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。
3. 欲配制 $c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液 $250.0\ \text{mL}$, 应称取基准物质 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ _____ g 。
4. 不能用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物质直接标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 而需采用间接碘量法, 其原因是_____。
5. 以 HCl 溶液为滴定剂测定样品中 K_2CO_3 的含量, 若其中含有少量 Na_2CO_3 , 测定结果将_____。若以 Na_2CO_3 为基准物质标定 HCl 溶液的浓度, 而基准物质中含少量 K_2CO_3 , 则 HCl 溶液的浓度将_____。(填偏高、偏低或无影响。)
6. 标定 HCl 溶液的浓度, 可选 Na_2CO_3 或硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 为基准物质。选_____作为基准物质更好, 其原因是_____。
7. 移取一定体积钙溶液, 用 $0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{EDTA}$ 溶液滴定时, 消耗 $25.00\ \text{mL}$; 另取相同体积的钙溶液, 将钙定量沉淀为 CaC_2O_4 , 沉淀过滤、洗净后溶于稀 H_2SO_4 溶液中, 以 $0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定至终点, 应消耗 KMnO_4 溶液的体积为_____ mL 。
8. 配制 $0.10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NH}_3$ 溶液 $500\ \text{mL}$, 应取密度为 $0.89\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、含 NH_3 29% 的浓氨水_____ mL 。已知 $M_r(\text{NH}_3) = 17.03$ 。
9. 欲配制 $250\ \text{mL}$ 含 $\text{Fe}\ 1.00\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 应称取 Fe_2O_3 _____ g 。已知 $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7$, $A_r(\text{Fe}) = 55.85$ 。
10. 为标定浓度约为 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 欲消耗 HCl 溶液约 $30\ \text{mL}$, 应称取 Na_2CO_3 _____ g , 若用硼砂则应称取_____ g 。已知 $M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0$, $M_r(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4$ 。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. C 2. B 3. C 4. B 5. C
6. B 7. D 8. C 9. B 10. C

二、填空题

$$1. w_{P_2O_5} = w_P \times \frac{M_{P_2O_5}}{2M_P}$$

2. 0.006 702; 0.009 582
3. 0.245 2
4. 反应没有确定的化学计量关系
5. 偏高; 偏高
6. 硼砂; HCl 与两者均按相同的化学计量比反应, 硼砂的摩尔质量大, 称量误差小
7. 10.00
8. 3.3
9. 0.357
10. 0.2; 0.6

习题详解

1-1 称取纯金属锌 0.325 0 g, 溶于 HCl 溶液后, 定量转移至 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。计算 Zn^{2+} 溶液的浓度。

【解】已知 $M_{\text{Zn}} = 65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据溶质 Zn^{2+} 物质的量和溶液的体积可以计算 Zn^{2+} 溶液的浓度

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} V} = \left(\frac{0.325 0}{65.39 \times 0.250} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.019 88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1-2 有 $0.098 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 480 mL, 现欲使其浓度增至 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问应加入 $0.500 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液多少毫升?

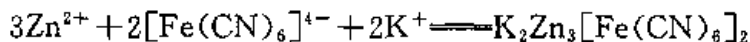
【解】设应加入 $0.500 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 V mL, 稀释前后溶质的物质的量不变, 所以

$$0.100 0 \times (480 + V) = 0.098 2 \times 480 + 0.500 0 V$$

解得

$$V = 2.16$$

1-3 在 500 mL 溶液中, 含有 9.21 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。计算该溶液的浓度及在以下反应中对 Zn^{2+} 的滴定度。



【解】(1) 已知 $M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = 368.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的物质的量浓度

$$c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{m_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}}{M_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} V} = \left(\frac{9.21}{368.35 \times 0.500} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 滴定度是指单位体积的滴定剂 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液相当于被测物质 Zn^{2+} 的质量, 根据 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与被滴定的 Zn^{2+} 物质的量之间的关系, 可计算出 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 对 Zn^{2+} 的滴定度。

$$n_{\text{Zn}^{2+}} : n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = 3 : 2$$

即

$$\begin{aligned}
 n_{\text{Zn}^{2+}} &= \frac{3}{2} n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} \\
 T_{\text{Zn}^{2+}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} &= \frac{m_{\text{Zn}^{2+}}}{V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}} = \frac{n_{\text{Zn}^{2+}} M_{\text{Zn}}}{V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}} = \frac{\frac{3}{2} n_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} M_{\text{Zn}}}{V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}} \\
 &= \frac{3}{2} \times \frac{c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}}{V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}} \times M_{\text{Zn}} = \frac{3}{2} c_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} M_{\text{Zn}} \\
 &= \left(\frac{3}{2} \times 0.0500 \times 65.39 \right) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 4.90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \\
 &= 4.90 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}
 \end{aligned}$$

1-4 要求在滴定时消耗 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 $25 \sim 30 \text{ mL}$ 。问应称取基准物质邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 多少克? 如果改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作基准物质, 应称取多少克?

【解】已知 $M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 设滴定消耗 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 25 mL 时, 对应的基准物质的质量为 m_{\min} , 滴定消耗 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 30 mL 时, 对应的基准物质的质量为 m_{\max} 。

$$m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

所以

$$m_{\min} = (0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 204.22) \text{ g} = 1.0 \text{ g}$$

$$m_{\max} = (0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 204.22) \text{ g} = 1.2 \text{ g}$$

应称取基准物质邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 的质量为 $1.0 \sim 1.2 \text{ g}$ 。

(2) 已知 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

所以

$$m_{\min} = \left(\frac{1}{2} \times 0.2 \times 25 \times 10^{-3} \times 126.07 \right) \text{ g} = 0.3 \text{ g}$$

$$m_{\max} = \left(\frac{1}{2} \times 0.2 \times 30 \times 10^{-3} \times 126.07 \right) \text{ g} = 0.4 \text{ g}$$

应称取基准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 $0.3 \sim 0.4 \text{ g}$ 。

1-5 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用于在酸性介质中标定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液, 若要使标定时, 两种溶液消耗的体积相近。问应配制多大浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液? 配制 100 mL 这种溶液应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?

【解】已知 $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

滴定反应为 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

所以

$$n_{\text{MnO}_4^-} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2 : 5$$

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

又因为两种溶液消耗的体积相近,即

$$\frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \approx 1$$

所以 $c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} = \left(\frac{5}{2} \times 0.02 \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = (0.05 \times 0.100 \times 134.00) \text{ g} = 0.7 \text{ g}$$

1-6 含S有机试样0.471 g,在氧气中燃烧,使S氧化为 SO_2 ,用预中和过的 H_2O_2 将 SO_2 吸收,全部转化为 H_2SO_4 ,以 $0.108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 标准溶液滴定至化学计量点,消耗28.2 mL。求试样中S的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{S}} = 32.066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据反应的计量关系可知,1 mol S氧化为1 mol SO_2 ,可生成1 mol H_2SO_4 ,1 mol H_2SO_4 与2 mol KOH反应,所以

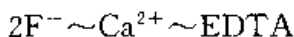
$$n_{\text{S}} : n_{\text{KOH}} = 1 : 2, \quad n_{\text{S}} = \frac{1}{2} n_{\text{KOH}}$$

$$\omega_{\text{S}} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} M_{\text{S}}}{m_{\text{s}}} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.108 \times 28.2 \times 10^{-3} \times 32.066}{0.471} = 0.103 = 10.3\%$$

1-7 将50.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入1.000 g含NaF的试样溶液中,过滤、洗涤。滤液及洗液中剩余的 Ca^{2+} 用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 溶液滴定,消耗24.20 mL。计算试样中NaF的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{NaF}} = 41.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

NaF加到 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,产生 CaF_2 沉淀,溶液中剩余的 Ca^{2+} 与EDTA形成1:1的络合物,所以有关反应物的计量关系为



所以 $n_{\text{NaF}} : n_{\text{Ca}^{2+}} = 2 : 1, \quad n_{\text{Ca}^{2+}} : n_{\text{EDTA}} = 1 : 1$

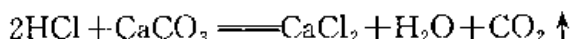
$$\begin{aligned} \omega_{\text{NaF}} &= \frac{2(c_{\text{Ca}^{2+}} V_{\text{Ca}^{2+}} - c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{NaF}}}{m_{\text{s}}} \\ &= \frac{2 \times (0.1000 \times 50.00 - 0.0500 \times 24.20) \times 10^{-3} \times 41.99}{1.000} \\ &= 31.83\% \end{aligned}$$

1-8 0.2500 g不纯 CaCO_3 试样中不含干扰测定的组分。加入25.00 mL $0.2600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液溶解,煮沸除去 CO_2 ,用 $0.2450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液返滴过量酸,消耗6.50 mL。计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{CaCO}_3} = 100.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据题意可知,HCl溶液溶解 CaCO_3 试样,过量的HCl用NaOH溶液返滴定。

HCl 溶液溶解 CaCO_3 试样的反应为



所以

$$\begin{aligned} n_{\text{CaCO}_3} &= \frac{1}{2} n_{\text{HCl}} \\ w_{\text{CaCO}_3} &= \frac{\frac{1}{2} (c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) \times 10^{-3} \times M_{\text{CaCO}_3}}{m_s} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times (0.2600 \times 25.00 - 0.2450 \times 6.50) \times 10^{-3} \times 100.09}{0.2500} \\ &= 98.2\% \end{aligned}$$

1-9 今有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯试剂一瓶, 设不含其他杂质, 但有部分失水变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 测定其中 Mg 含量后, 全部按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计算, 得质量分数为 100.96%。试计算试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 246.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 228.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

设试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 x , 因为试剂中不含其他杂质, 所以 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 $1-x$ 。现将 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数按 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的形式进行换算, 为 $\frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} x$ 。

根据题意可得如下方程

$$\begin{aligned} (1-x) + \frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} x &= 100.96\% \\ (1-x) + \frac{246.5}{228.5} x &= 100.96\% \end{aligned}$$

解方程得

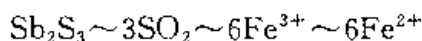
$$x = 0.1218 = 12.18\%$$

试剂中 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 12.18%。

1-10 不纯 Sb_2S_3 0.2513 g, 将其置于氧气流中灼烧, 产生的 SO_2 通入 FeCl_3 溶液中, 使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 消耗 KMnO_4 溶液 31.80 mL。计算试样中 Sb_2S_3 的质量分数。若以 Sb 计, 质量分数又为多少?

【解】已知 $M_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 339.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Sb}} = 121.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

滴定前有关的氧化还原反应过程的化学计量关系为



所以

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} : n_{\text{Fe}^{2+}} = 1 : 6$$

滴定反应为



所以

$$n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{MnO}_4^-} = 5 : 1$$

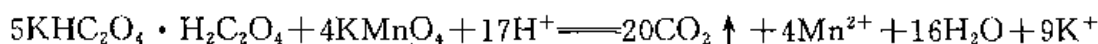
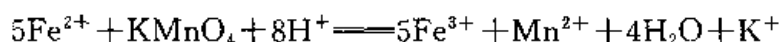
故 Sb_2S_3 与 KMnO_4 的计量关系为 $n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{5}{6} n_{\text{KMnO}_4}$

$$w_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{\frac{5}{6} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{m_s} = \frac{\frac{5}{6} \times 0.02000 \times 31.80 \times 10^{-3} \times 339.68}{0.2513} = 71.64\%$$

$$w_{\text{Sb}} = w_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \times \frac{2M_{\text{Sb}}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}} = 71.64\% \times \frac{2 \times 121.76}{339.68} = 51.36\%$$

1-11 已知在酸性溶液中, Fe^{2+} 与 KMnO_4 反应时, 1.00 mL KMnO_4 溶液相当于 0.1117 g Fe, 而 1.00 mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液在酸性介质中恰好与 0.20 mL 上述 KMnO_4 溶液完全反应。问需要多少毫升 0.2000 mol · L⁻¹ NaOH 溶液才能与上述 1.00 mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液完全中和?

【解】 KMnO_4 与 Fe^{2+} 的反应和 KMnO_4 与 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应分别为



根据反应可得以下物质的量的关系式

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} n_{\text{Fe}^{2+}}, \quad n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{4} n_{\text{KMnO}_4}$$

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 的反应为



所以

$$n_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{3} n_{\text{NaOH}}$$

已知 $M_{\text{Fe}} = 55.845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据 KMnO_4 溶液对 Fe 的滴定度, 计算出 KMnO_4 溶液的物质的量浓度

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{1}{5} T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4}}{M_{\text{Fe}}} = \left[\frac{\frac{1}{5} \times 0.1117 \times 10^3}{55.845} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 KMnO_4 与 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应时的化学计量关系, 由 KMnO_4 溶液的浓度、体积和 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的体积, 可计算出 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的浓度

$$c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{\frac{5}{4} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \left[\frac{\frac{5}{4} \times 0.4000 \times 0.20}{1.00} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 反应时的化学计量关系, 由 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

溶液的物质的量浓度、体积和NaOH溶液的物质的量浓度,可计算出NaOH溶液的体积

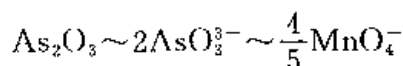
$$V_{\text{NaOH}} = \frac{3c_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{NaOH}}} \\ = \left(\frac{3 \times 0.10 \times 1.00}{0.2000} \right) \text{ mL} = 1.5 \text{ mL}$$

1-12 用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度。若0.211 2 g As_2O_3 在酸性溶液中恰好与36.42 mL KMnO_4 溶液反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

【解】已知 $M_{\text{As}_2\text{O}_3} = 197.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

滴定反应为 $5\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

反应中各物质之间的化学计量关系为



所以

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} n_{\text{As}_2\text{O}_3} \\ c_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} \times \frac{m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{M_{\text{As}_2\text{O}_3} V_{\text{KMnO}_4}} = \left(\frac{4}{5} \times \frac{0.2112}{197.84 \times 36.42 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ = 0.02345 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1-13 称取大理石试样0.230 3 g,溶于酸中,调节酸度后加入过量 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,使 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 。过滤、洗净,将沉淀溶于稀 H_2SO_4 中。溶解后的溶液用浓度为 $c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液滴定,消耗22.30 mL,计算大理石中 CaCO_3 的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{CaCO}_3} = 100.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

此题为间接滴定法。试样中的 CaCO_3 溶于酸,加入过量 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液时, Ca^{2+} 形成 CaC_2O_4 沉淀,过滤、洗净沉淀后,将沉淀重新溶解,再用 KMnO_4 标准溶液滴定沉淀中释放出来的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,以计算钙的含量。

滴定反应为 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

根据反应可知 $\text{Ca}^{2+} \sim \text{CaCO}_3 \sim \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim \frac{2}{5}\text{MnO}_4^-$

所以

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

又因为

$$c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} = 5c_{\text{KMnO}_4}$$

所以

$$w_{\text{CaCO}_3} = \frac{\frac{5}{2} \times \frac{1}{5} c_{\frac{1}{5}\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{CaCO}_3}}{m_s}$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \times 0.2012 \times 22.30 \times 10^{-3} \times 100.09}{0.2303} = 97.50\%$$

1-14 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为还原剂,可与 KMnO_4 反应如下



其两个质子也可被 NaOH 标准溶液滴定。分别计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液与 $500 \text{ mg H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 完全反应所消耗的体积(mL)。

【解】已知 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 90.035 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \left(\frac{0.500}{90.035} \right) \text{ mol}$$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 KMnO_4 反应的化学计量关系为 $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{KMnO}_4} = 5 : 2$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 反应的化学计量关系为 $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 2$

$$\begin{aligned} \text{故 } V_{\text{KMnO}_4} &= \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{c_{\text{KMnO}_4}} = \frac{\frac{2}{5} n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{KMnO}_4}} = \left(\frac{2 \times 0.500}{5 \times 90.035 \times 0.100} \right) \text{ L} \\ &= 0.0222 \text{ L} = 22.2 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{同理 } V_{\text{NaOH}} &= \frac{n_{\text{NaOH}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{2 n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{c_{\text{NaOH}}} = \left(\frac{2 \times 0.500}{90.035 \times 0.100} \right) \text{ L} \\ &= 0.111 \text{ L} = 111 \text{ mL} \end{aligned}$$

1-15 $\text{Cr}(\text{III})$ 因与 EDTA 的反应缓慢而采用返滴定法测定。某含 $\text{Cr}(\text{III})$ 的药物试样 2.63 g 经处理后用 $5.00 \text{ mL } 0.0103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液滴定分析。剩余的 EDTA 需 $1.32 \text{ mL } 0.0122 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 标准溶液返滴定至终点。求此药物试样中 CrCl_3 ($M = 158.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的质量分数。

【解】 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 Zn^{2+} 和 EDTA 均形成 $1:1$ 的络合物, EDTA 与 $\text{Cr}(\text{III})$ 充分反应后,过量的 EDTA 用 Zn^{2+} 标准溶液滴定,根据反应可得出下式

$$\begin{aligned} w_{\text{CrCl}_3} &= \frac{(c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}) M_{\text{CrCl}_3}}{m_s} \\ &= \frac{(0.0103 \times 5.00 - 0.0122 \times 1.32) \times 158.4}{2.63 \times 1000} \\ &= 2.13 \times 10^{-3} = 0.213\% \end{aligned}$$

1-16 含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $5.442 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,求其浓度以及对于 Fe_3O_4 ($M = 231.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的滴定度($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

【解】已知 $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

先计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量浓度

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

$$= \left(\frac{5.442}{294.18 \times 1.000} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01850 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 Fe^{2+} 的反应可知 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 3\text{Fe}^{2+} \sim \frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

所以

$$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= \frac{2c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \left(\frac{2 \times 0.01850 \times 231.54}{1.000} \right) \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 8.567 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 8.567 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

1-17 0.200 g 某含锰试样中的锰的含量被分析如下:加入 50.0 mL $0.100 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液还原 MnO_2 到 Mn^{2+} , 完全还原以后,过量的 Fe^{2+} 在酸性溶液中被 $0.0200 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定,需 15.0 mL。以 Mn_3O_4 ($M = 228.8 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的形式计算该试样中锰的含量。

提示: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

【解】假设试样中的锰全部以 MnO_2 的形式存在。设加入的 Fe^{2+} 的总量为 $n_{\text{Fe}^{2+}(\text{总})}$, 则

$$n_{\text{Fe}^{2+}(\text{总})} = (0.100 \times 50.0) \text{mmol} = 5.00 \text{mmol}$$

设还原 MnO_2 后过量的 Fe^{2+} 的量为 $n_{\text{Fe}^{2+}(\text{过})}$, 则

$$n_{\text{Fe}^{2+}(\text{过})} = 5n_{\text{KMnO}_4} = (5 \times 0.0200 \times 15.0) \text{mmol} = 1.50 \text{mmol}$$

与试样中 MnO_2 反应的 Fe^{2+} 的量

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}(\text{总})} - n_{\text{Fe}^{2+}(\text{过})} = (5.00 - 1.50) \text{mmol} = 3.50 \text{mmol}$$

根据 MnO_2 与 Fe^{2+} 的反应可知, $n_{\text{MnO}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{Fe}^{2+}}$, 所以

$$\begin{aligned} w_{\text{Mn}_3\text{O}_4} &= w_{\text{MnO}_2} \times \frac{M_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{MnO}_2}}{2m_s} \times \frac{M_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{MnO}_2}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{6m_s} \\ &= \frac{3.50 \times 228.8}{6 \times 0.200 \times 1000} = 0.667 = 66.7\% \end{aligned}$$

1-18 按国家标准规定,化学试剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 278.04 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的含量: 99.50%~100.5% 为一级 (GR), 99.00%~100.5% 为二级 (AR), 98.00%~101.0% 为三级 (CP)。现以 KMnO_4 法测定,称取试样 1.012 g,在酸性介质中用 $0.02034 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液滴定,至终点时消耗 35.70 mL。计算此产品中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数,并判断此产品符合哪一级化学试剂标准。

【解】由 Fe^{2+} 与 KMnO_4 的反应可知 $n_{\text{Fe}^{2+}} = 5n_{\text{KMnO}_4}$

$$\begin{aligned} w_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} &= \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \times 5M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{m_s} = \frac{0.02034 \times 35.70 \times 5 \times 278.04}{1.012 \times 1000} \\ &= 0.9975 = 99.75\% \end{aligned}$$

试剂中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 99.75%, 符合一级化学试剂标准。

1-19 有反应: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+$

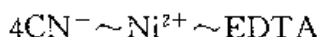
多少毫克的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 将与 1.00 mL $0.0273 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 依上式反应?

【解】根据反应可知 $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{Ce}^{4+}}$

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} c_{\text{Ce}^{4+}} V_{\text{Ce}^{4+}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= \left(\frac{1}{2} \times 0.0273 \times 1.00 \times 126.07 \right) \text{ mg} = 1.72 \text{ mg} \end{aligned}$$

1-20 CN^- 可用 EDTA 间接滴定法测定。已知一定量过量的 Ni^{2+} 与 CN^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, 过量的 Ni^{2+} 以 EDTA 标准溶液滴定, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 并不发生反应。取 12.7 mL 含 CN^- 的试液, 加入 25.00 mL 含过量 Ni^{2+} 的标准溶液以形成 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 。过量的 Ni^{2+} 需与 10.1 mL $0.0130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液完全反应。已知 39.3 mL $0.0130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液与上述 Ni^{2+} 标准溶液 30.0 mL 完全反应。计算含 CN^- 的试液中 CN^- 的物质的量浓度。

【解】有关化学反应的化学计量关系为



所以

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = n_{\text{EDTA}}, \quad n_{\text{CN}^-} = 4n_{\text{EDTA}}$$

Ni^{2+} 标准溶液的浓度

$$\begin{aligned} c_{\text{Ni}^{2+}} &= \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Ni}^{2+}}} = \left(\frac{0.0130 \times 39.3}{30.0} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.01703 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

加入 Ni^{2+} 的总量

$$\begin{aligned} n_{\text{总}} &= c_{\text{Ni}^{2+}} V_{\text{Ni}^{2+}} = (0.01703 \times 25.00 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 4.2575 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

剩余 Ni^{2+} 的量 $n_{\text{余}} = c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = (0.0130 \times 10.1 \times 10^{-3}) \text{ mol} = 1.313 \times 10^{-4} \text{ mol}$

加入 Ni^{2+} 的总量减去反应后剩余 Ni^{2+} 的量, 即为与 CN^- 反应所消耗的量, 由此可计算 CN^- 的含量

$$\begin{aligned} c_{\text{CN}^-} &= \frac{4(n_{\text{总}} - n_{\text{余}})}{V_{\text{CN}^-}} = \left[\frac{4 \times (4.2575 - 1.313) \times 10^{-4}}{12.7 \times 10^{-3}} \right] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.0927 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

第2章 分析试样的采集与制备

知 识 要 点

为了对试样中的组分进行定量分析,必须从总体样品中抽取进行实际分析操作的样品,即分析试样。分析试样的组分必须能够正确代表总体样品的组分。由总体样品中抽取和制备分析试样的过程叫做取样,它包括试样的采集与制备两个步骤。

试样的采集、制备、分解及预处理是定量分析中的重要环节,它直接关系到分析结果的质量。

1. 试样的采集

从待分析的大量物料中采取少量样本作为原始分析试样,这个过程称为试样的采集。采集的试样必须代表原物料的组成,否则采集的试样毫无意义,同时还会给实际工作造成混乱。分析对象的种类很多,不同的物料采集试样的方法不同。

(1) 固体试样的采集

采样点越多,采样量越大,试样越具有代表性,但消耗的成本越高。因此,采样的原则是采集的试样必须具有代表性,同时工作量尽可能地少。

采样的准确度要求越高,采样单元数应越多;若试样均匀度差,要达到同样的准确度要求,则要增加采样单元数。设误差 $E = \bar{x} - \mu$, 采样单元数为 n , 根据 t 分布的规律,可得到 E 、 n 和试样单元含量标准偏差 σ 之间的关系式 $n = (t\sigma/E)^2$ 。

金属或合金制品的成分通常比较均匀,因此,对于片状或丝状试样,任意截取一部分即可作为分析试样。对于钢锭等大块固体试样,取样时须先将表面清洗干净,然后用钢钻在不同的部位钻取深度不同的孔,将碎屑混合均匀后作为分析试样。

对于矿石、煤炭、土壤等颗粒大小不一、组分含量不均的物料,要根据堆放的情况从不同的部位和深度选取多个采样点。固体试样取样的最低可靠质量与试样的粒度、均匀程度等性质的关系可用切乔特经验公式估算,即

$$Q \geq Kd^2$$

式中: Q 为采集的最低可靠质量(kg); d 为试样中最大颗粒的直径(mm); K 为缩分系数($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$),与试样的种类和性质有关。

(2) 液体试样的采集

与固体试样相比,液体试样较为均匀,通常在搅拌下用容器或取样管直接采样。

采样时应注意采样点的分布,以保证试样的代表性。采集储存在大容器里的液体试样或江湖、水池中的水样时,应在不同距离和深度各取几份,混合后作为分析试样;采集分装在小容器里的液体试样时,应从每个容器里采样,然后混合均匀作为分析试样。在采样时,必须先把容器洗净,再用要采集的试样冲洗数次或预先将容器干燥,然后装样,以免混入杂质。

为防止和减少液体试样中的化学组成发生变化,往往采取以下措施:①调节溶液的pH值;②加入化学稳定剂;③冷藏或冷冻、避光和密封等。有些容易变化的组分,可采取现场分析的方式进行测试。

(3) 气体试样的采集

对于气体试样的采集,需根据被测组分在气体中存在的状态、浓度及所用的测定方法的不同而使用不同的采样方式。如大气环境中样品的采集,通常选择距地面50~180 cm的高度采样,使样品组分与人的呼吸空气相同。对于管道中流动的气体则应注意在不同的时间和管壁、管中心等不同位置采样,以保证试样的代表性。对于被测组分的浓度较高或测定方法灵敏度较高的气体,可用集气法采样,即将气体样品采入真空瓶、采气袋、注射器中。对于被测组分的浓度较低的气体,可用富集法采样,即使大量气体通过各种收集器,将被测组分吸收、吸附或阻留下来,从而使被测组分得到浓缩。

(4) 生物试样的采集

生物试样的组成与生物的部位和时季有密切关系,采样时应根据要求采集试样。

2. 试样的制备

分析实验中所需的试样很少,而原始试样的量一般较大且不均匀,所以不均匀固体试样的制备要按照一定的要求,以达到既符合实验室分析样品的要求,又具有代表性。通过合理的加工方法制备实验所需试样的过程称为试样的制备,也称试样的加工。矿石、煤炭、土壤等固体试样的制备往往包括破碎、过筛、混匀和缩分等步骤(见图2-1)。根

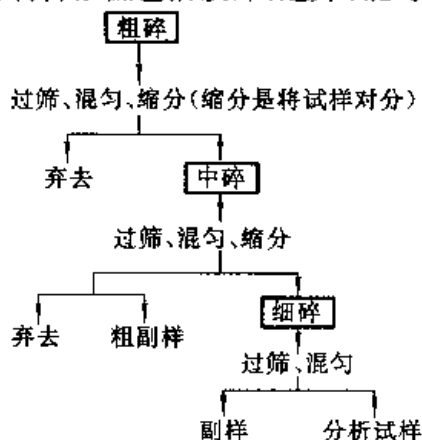


图2-1 固体试样的制备

据破碎程度,破碎又分为粗碎、中碎和细碎等。破碎的次数和不同粒径时保存的试样质量,由切乔特经验公式进行计算。试样最大颗粒的直径由过筛时使用的筛孔孔径决定。标准筛的筛号与筛孔直径的关系见下表。

筛号(网目)	10	20	40	60	100	120	140	200
筛孔直径/mm	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.105	0.074

固体试样表面及孔隙中往往会吸收空气中的水分,因此在分析之前必须先将试样烘干。对于容易热分解的试样可在较低温度下风干或真空干燥。若测定试样中的水分,可另取烘干前的试样进行分析。

3. 试样的分解

分解试样的主要任务是将试样中待测组分全部转变为适于测定的形式。除干法分析外,分解试样通常是将试样中的待测组分以可溶盐的形式进入溶液。在试样分解过程中要防止待测组分的损失,同时还要避免引入干扰测定的杂质。

分解无机试样常用的分解方法有溶解法和熔融法

(1) 溶解法

溶解法常采用适当的溶剂(如水、酸、碱或混合酸等)将试样溶解制成溶液,这种方法比较简便、快速。

① 酸溶法是利用酸的酸性、氧化还原性和形成络合物的作用,使试样溶解。

盐酸是常用的溶剂之一。盐酸是无机强酸,它可以溶解金属活动性顺序中位于氢以前的金属及很多难溶于水的金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐和多种硫化物。 Cl^- 还可以和许多金属离子生成稳定的配离子,如 FeCl_4^- 、 SbCl_4^- 等,有助于样品的溶解。此外 Cl^- 还有弱的还原性,有利于一些氧化性矿物(如软锰矿)的分解。

绝大部分的硝酸盐都易溶于水,而且硝酸具有强氧化性,所以硝酸是很强的溶剂。硝酸还能破坏有机物和钢铁中的碳化物。用硝酸溶样后,溶液中含有残留的硝酸、亚硝酸和氮的低价氧化物,它们往往会破坏后续步骤中加入的有机试剂,应予以除去。

热浓硫酸具有很强的氧化性。除Ba、Sr、Ca、Pb外,其他金属的硫酸盐一般都溶于水,因此硫酸也是常用的溶剂。浓硫酸又是强脱水剂,可破坏试样中的有机物。硫酸的沸点较高,还常用来驱除低沸点的酸。

磷酸有较高的沸点和很强的络合能力,磷酸常与硫酸联合使用分解含Ti、W、Cr等元素的难溶矿石。

浓的高氯酸在加热至近沸点时,具有很强的氧化性和脱水性,能把Cr、V、S氧化成高价的酸根。试样中含有机物时,应先用硝酸氧化有机物,再用高氯酸分解,以免引

起爆炸。

氢氟酸与硅生成易挥发的 SiF_4 ，常与硫酸混合使用分解含硅试样。

酸分解中还常使用混合酸以提高分解效率。如三份浓盐酸和一份硝酸混合配成的王水具有极强的氧化性和配位性，可溶解铂、金等贵金属和辰砂(HgS)等难溶的试样。

② 碱溶法的溶剂主要为氢氧化钠和氢氧化钾，碱溶法常用来溶解两性金属、锌及其合金以及它们的氧化物、氢氧化物等。

(2) 熔融法

熔融法是指将试样和固体熔剂混合后置于特定材料的坩埚中，在高温下使待测组分转变为可溶于水或酸的形式，再用水或酸浸取的方法。分解能力强是熔融法最大的优点，但由于熔融分解的温度较高，分解时除了会引入熔剂外，往往还会引入大量的容器材料。根据熔剂的性质熔融法可分为碱熔法和酸熔法。

① 碱熔法。常用的碱性熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠以及它们的混合物。酸性氧化物(如硅酸盐岩石、黏土等)、酸不溶性残渣等都可以用碱熔法分解。为了降低熔融温度和提高熔剂的氧化能力，常使用混合熔剂，如在碳酸钠中加入硝酸钾、过氧化钠等。

② 酸熔法。硫酸氢钾和焦硫酸钾是重要的酸性熔剂。在加热时熔剂分解析出的硫酸酐有很强的分解能力，可以与碱性或两性化合物作用生成可溶性的硫酸盐。例如，硫酸酐可以分解金红石(TiO_2)、铌和钽的氧化物、钛铁矿、中性耐火材料(如高铝砖)及碱性耐火材料(如镁砖)，等等。

(3) 半熔法

半熔法又称为烧结法，是在低于熔点的温度下，使试样和熔剂发生反应，然后用水或其他溶剂提取待测组分的方法。半熔法的加热温度较低，不易损坏坩埚，但加热时间较长，对难分解样品往往采用熔融法。

(4) 干式灰化法和湿式灰化法

有机试样的分解常采用干式灰化法和湿式灰化法。干式灰化法是将试样置于马弗炉中高温分解，有机物燃烧后留下的无机残渣以酸提取后制备成分析试液。湿式灰化法使用硝酸和硫酸的混合酸作为溶剂与试样一同加热，对于易形成挥发性化合物，如含N、As、Hg等的试样，一般采用蒸馏法分解。

(5) 微波消解法

微波消解法利用试样和溶剂吸收微波产生热量进行试样的分解。该法加热效率高，分解迅速。微波消解一般采用密闭容器，可以加热到较高的温度和压力，使分解更有效，还可减少溶剂用量和组分的挥发。这种方法可用于有机试样的分解，也可用于难熔无机材料的分解。

基础知识测试题

一、选择题

1. 分析试样粒度大小与试样分解的难易程度有关,一般要求试样最终应通过多少目的筛子? ()
(A) 30~50 目。 (B) 50~80 目。 (C) 80~100 目。 (D) 100~200 目。
2. 从较大的金属铸件取样,正确的方法是 ()
(A) 在铸件的表面锉一些金属屑,混合而成。
(B) 在铸件的表面各个部位都锉一些金属屑,混合而成。
(C) 在铸件的不同部位钻孔,穿过整个物件或厚度的一半,收集钻屑,混合而成。
(D) 在铸件的不同部位锯断,收集锯屑,混合而成。
3. 下列说法中哪一种不够妥当? ()
(A) 溶剂或熔剂的分解能力越强越好。
(B) 溶剂或熔剂应不影响被测组分的测定。
(C) 应能使试样中的被测组分完全分解,转入溶液。
(D) 分解方法要与分析方法相适应。
(E) 最好用溶解法,如试样溶解不完全,再用熔融法。
4. 20%~30%的NaOH溶液常用来溶解 ()
(A) 铁和铁的合金。 (B) WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 等。
(C) 金属锌、铝及它们的氧化物。 (D) 碳酸盐。
5. 将灼烧后的 SiO_2 用氢氟酸处理,用什么坩埚为宜? ()
(A) 铁坩埚。 (B) 镍坩埚。 (C) 瓷坩埚。 (D) 铂坩埚。
6. 为下列四种熔剂选择坩埚:
(1) NaOH。 () (2) Na_2CO_3 。 ()
(3) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。 () (4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ 。 ()
(A) 镍坩埚。 (B) 瓷坩埚。 (C) 铂坩埚。
(D) 银坩埚。 (E) 聚四氟乙烯坩埚。
7. 测定下列试样,选择哪种溶(熔)剂为宜?
(1) 褐铁矿中铁的测定。 () (2) 硅酸岩中硅的测定。 ()
(3) 铝合金中铝的测定。 () (4) 钢样中磷的测定。 ()
(A) HCl 溶液。 (B) HNO_3 溶液。 (C) H_2SO_4 溶液。
(D) 10%NaOH 溶液。 (E) NaOH 固体。

二、填空题

1. 某矿石的最大颗粒直径为10 mm,若其 K 值为 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$,试样的最低可靠质量应为_____kg。若将该试样破碎,缩分后全部通过10号筛,应缩分_____次。若要求最后获得的分析试样不超过100 g,应使试样通过_____号筛。
2. 称取某风干试样0.9738 g,在100~110℃加热烘干至恒重,其质量为0.9656 g,样品中水的质量分数为_____。若测得风干试样中含铁51.69%,则干燥试样中铁的质量分数为_____。
3. 筛号也就是网目,它是以_____长度内的_____数表示的。筛号越大则筛孔直径越_____。
4. 用盐酸溶解砷、锑、锆试样,生成的氯化物在_____时易挥发造成损失。
5. 熔融法的分解能力较强,但不足之处是_____、_____和_____等。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. D 2. C、D 3. A 4. B、C 5. D
6. (1) A、D (2) A、C (3) B、C (4) A、B、C
7. (1) A (2) E (3) D (4) B

二、填空题

1. 10;4;20
2. 0.84%;52.13%
3. 每英寸;筛孔;小
4. 加热
5. 某些组分在高温时挥发;引入大量的熔剂物质;对坩埚材料的腐蚀较强

习题详解

2-1 某种物料,如各个采样单元间标准偏差的估计值为0.61%,允许的误差为0.48%,测定8次,置信度选定为90%,则采样单元数应为多少?

【解】根据公式 $n = (t\sigma/E)^2$,由 σ 和 $t_{\alpha,f}$ 值就可求出不同 E 值时的采样单元数 n 。但是,要查得 $t_{\alpha,f}$ 值,则需要知道 f ,即要知道 n 。为了解决这一矛盾,可用尝试法估计采样单元数 n 。先用 $n = \infty$ 时的 $t_{\alpha,\infty}$,由 $n = (t\sigma/E)^2$ 计算出一个 n 值,接着由此 n 值查得一个新的 t 值,再计算出一个 n 值,如此循环,直到计算出的 n 值趋于常数。若计算出的 n 值小于5,则取 $n = 5$,再用尝试法来确定 n 值。

置信度为0.90, $n=\infty$ 时,查表得 $t=1.64$,则

$$n = \left(\frac{1.64 \times 0.61}{0.48} \right)^2 = 4.34$$

取 $n=5$,查表得 $t=2.13$,则

$$n = \left(\frac{2.13 \times 0.61}{0.48} \right)^2 = 7.37$$

取 $n=7$,查表得 $t=1.94$,则

$$n = \left(\frac{1.94 \times 0.61}{0.48} \right)^2 = 6.07$$

取 $n=6$,查表得 $t=2.02$,则

$$n = \left(\frac{2.02 \times 0.61}{0.48} \right)^2 = 6.58$$

计算的 n 值与设定的 $n=6$ 很接近,所以采样单元数为6。

2-2 某物料取得8份试样,经分别处理后测得其中硫酸钙量的标准偏差为0.22%^①,如果允许的误差为0.20%,置信度选定为95%,则在分析同样的物料时,应选取多少个采样单元?

【解】 $E=0.20\%$, $\sigma=0.22\%$ 。

置信度为0.95, $n=\infty$ 时,查表得 $t=1.96$,则

$$n = \left(\frac{1.96 \times 0.22}{0.20} \right)^2 = 4.6$$

取 $n=5$,查表得 $t=2.78$,则

$$n = \left(\frac{2.78 \times 0.22}{0.20} \right)^2 = 9.35$$

取 $n=9$,查表得 $t=2.31$,则

$$n = \left(\frac{2.31 \times 0.22}{0.20} \right)^2 = 6.45$$

取 $n=7$,查表得 $t=2.45$,则

$$n = \left(\frac{2.45 \times 0.22}{0.20} \right)^2 = 7.26$$

计算的 n 值与设定的 $n=7$ 很接近,所以采样单元数为7时可以满足题目要求。

2-3 一批物料总共400捆,各捆间标准偏差的估计值 σ 为0.40%,如果允许误差为0.50%,假定测定的置信度为90%,试计算采样时的基本单元数。

【解】 $E=0.50\%$, $\sigma=0.40\%$ 。

置信度为0.90, $n=\infty$ 时,查表得 $t=1.64$,则

^① 原题中标准偏差为0.13%,更正为0.22%。

$$n = \left(\frac{1.64 \times 0.40}{0.50} \right)^2 = 1.7$$

取 $n=5$, 查表得 $t=2.13$, 则

$$n = \left(\frac{2.13 \times 0.40}{0.50} \right)^2 = 2.90$$

取 $n=4$, 查表得 $t=2.35$, 则

$$n = \left(\frac{2.35 \times 0.40}{0.50} \right)^2 = 3.53$$

计算的 n 值与设定的 $n=4$ 接近, 所以采样单元数为 4 时可以满足题目要求。但随机采样数不能太少, 通常不少于 5 个, 所以本题的采样基本单元数为 5。

2-4 已知铅锌矿的 K 值为 0.1, 若矿石的最大颗粒直径为 30 mm, 问最少应采集试样多少千克才有代表性?

【解】 $Q \geq Kd^2 = (0.1 \times 30^2) \text{ kg} = 90 \text{ kg}$

所以至少采集 90 kg 试样才有代表性。

2-5 采集锰矿试样 15 kg, 经粉碎后矿石的最大颗粒直径为 2 mm, 设 K 值为 0.3, 问可缩分至多少?

【解】 $Q \geq Kd^2 = (0.3 \times 2^2) \text{ kg} = 1.2 \text{ kg}$

由 15 kg 试样缩分 3 次后试样为 1.88 kg; 若缩分 4 次, 试样为 0.94 kg, 显然已低于试样最低可靠质量 Q 。所以只能缩分 3 次至 1.88 kg。

2-6 分析新采集的土壤试样, 得如下结果: H_2O 5.23%, 烧失量 16.35%, SiO_2 37.92%, Al_2O_3 25.91%, Fe_2O_3 9.12%, CaO 3.24%, MgO 1.21%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1.02%。将样品烘干, 除去水分, 计算各成分在烘干土中的质量分数。

【解】 烘干后试样中的水分失去, 则试样中各组分的含量分别为

$$w_{\text{烧失量}} = \frac{16.35\%}{1-5.23\%} = 17.25\%$$

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{37.92\%}{1-5.23\%} = 40.01\%$$

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{25.91\%}{1-5.23\%} = 27.34\%$$

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{9.12\%}{1-5.23\%} = 9.62\%$$

$$w_{\text{CaO}} = \frac{3.24\%}{1-5.23\%} = 3.42\%$$

$$w_{\text{MgO}} = \frac{1.21\%}{1-5.23\%} = 1.28\%$$

$$w_{\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1.02\%}{1-5.23\%} = 1.08\%$$

第3章 分析化学中的误差与数据处理

知 识 要 点

定量分析的任务是准确测定试样中有关组分的含量,在分析过程中误差是客观存在的,因此应该对分析结果进行评价,判断其准确性。了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律,以便采取相应措施减小误差。

1. 分析化学中的误差

(1) 基本概念

① 真值(x_T)。某一物理量本身具有的客观存在的真实数值,即为该量的真值。一般来说,真值是未知的,但在某些情况下可认为是已知的,如某化合物的理论组成、计量学约定的真值等。标准试样中组分的含量也可认为是相对真值。

② 平均值(\bar{x})。设 n 次平行测定数据为 x_1, x_2, \dots, x_n ,则 n 次测量数据的算术平均值为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

③ 中位值(x_M)。一组测量数据按大小顺序排列,中间一个数据即为中位值。当测量值的个数为偶数时,中位值为中间相邻两个测量值的平均值。

(2) 准确度和精密度

分析结果的准确度表示测定结果与被测组分的真值的接近程度。精密度表示几次平行测定结果相互接近的程度。精密度高不一定准确度高,而准确度高一定需要精密度高。精密度不高而准确度高的情况极偶然。要保证分析结果有较高的准确度,必须在消除系统误差的前提下有较高的精密度。准确度的高低可用误差衡量,精密度的高低可用偏差衡量。

(3) 误差

① 绝对误差(E)。测量值与真值之间的差值为绝对误差,即

$$E = x - x_T$$

② 相对误差(E_r)。相对误差是指绝对误差在真值中所占的比例,即

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\%$$

误差是表征准确度的。误差越小,表示测定结果与真值越接近。误差有正有负,当测定结果大于真值时,误差为正值;当测定结果小于真值时,误差为负值。

(4) 偏差

① 偏差(d)。单次测量值与此组测量值的平均值的差值称为偏差,即

$$d = x - \bar{x}$$

偏差可正可负,各单次测量的偏差之和等于零。

② 平均偏差(\bar{d})。单次测量偏差的绝对值的平均值为平均偏差,即

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n}$$

③ 相对平均偏差(\bar{d}_r)。平均偏差与平均值的比值为相对平均偏差,即

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

④ 极差(R)。极差(也称为全距)为一组测量数据中,最大值与最小值的差值,即

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

⑤ 标准偏差与相对标准偏差。

各测量值对平均值的偏离,用标准偏差 s 表示,即

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

相对标准偏差也称变异系数 s_r ,即

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差与相对标准偏差能更好地反映测量值的精密度。

(5) 系统误差与随机误差

① 系统误差是由某种固定的因素造成的,具有可重复性、单向性。系统误差又称为可测误差。系统误差产生的原因主要有以下几方面。

a. 方法误差,如重量分析中,沉淀的溶解、灼烧时沉淀分解或挥发等;

b. 仪器和试剂误差,如仪器不够精确、砝码质量未校准、试剂或蒸馏水中含有待测物质或干扰物质等;

c. 主观误差,由分析工作人员本身造成的,如辨别终点的颜色时的差异等。

② 随机误差又称偶然误差,它由一些随机的偶然的原因造成,如测量时环境温度、湿度和气压的微小波动,仪器的微小变化等。随机误差产生的原因虽无法确定,但多次测量时,数据的分布符合统计学规律。

③ 公差。公差是各行业、各部门为了质量管理的需求,对具体的分析样品中的某分析项目设定的分析结果的允许误差。如果分析的结果超出了公差的规定范围,则分

析质量不符合要求。

(6) 误差的传递

分析结果通常是经过一系列测量步骤之后获得的,其中每一步骤的测量误差都会反映到分析结果中去。误差的传递方式取决于误差的性质(随机误差或系统误差)、分析结果与测量值之间的计算关系(线性组合、乘除、指数、对数等)。

① 系统误差的传递。

a. 加减关系。若分析结果 R 由测量值 A 、 B 、 C 相加减计算获得,如 $R=A+mB-C$ (m 是常数)。设 A 、 B 、 C 的绝对误差分别为 E_A 、 E_B 和 E_C ,分析结果 R 的系统误差则为

$$E_R = E_A + mE_B - E_C$$

即分析结果的绝对误差等于各测量值的绝对误差的代数和。

b. 乘除关系。若分析结果 R 由测量值 A 、 B 、 C 相乘除计算获得,如 $R=m \frac{AB}{C}$ (m 是常数),分析结果 R 的误差则为

$$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$$

即分析结果的相对误差是各测量值的相对误差的代数和(乘对应加,除对应减),与各项的系数无关。

c. 指数关系。若分析结果 R 与测量值 A 的关系为 $R=mA^n$ (m 与 n 是常数),分析结果 R 的误差则为

$$\frac{E_R}{R} = n \frac{E_A}{A}$$

即分析结果的相对误差为测量值的相对误差的指数倍,与系数无关。

d. 对数关系。若分析结果 R 与测量值 A 的关系为 $R=m \lg A$,其误差传递式则为

$$E_R = 0.434m \frac{E_A}{A}$$

② 随机误差的传递。

a. 加减关系。若分析结果 R 与测量值 A 、 B 、 C 的关系为 $R=mA+B-C$ (m 为常数)。设以 s_A 、 s_B 和 s_C 分别表示 A 、 B 、 C 各项的标准偏差,则

$$s_R^2 = m^2 s_A^2 + s_B^2 + s_C^2$$

即分析结果的标准偏差的平方是各测量值标准偏差的平方和,各测量值的系数在误差传递中也有作用。

b. 乘除关系。若分析结果 R 与测量值 A 、 B 、 C 的关系为 $R=m \frac{AB}{C}$,则

$$\frac{s_R^2}{R^2} = \frac{s_A^2}{A^2} + \frac{s_B^2}{B^2} + \frac{s_C^2}{C^2}$$

即分析结果的相对标准偏差的平方是各测量值相对标准偏差的平方的总和,并与系数无关。

c. 指数关系。若分析结果 R 与测量值 A 的关系为 $R = mA^n$, 则

$$\frac{s_R^2}{R^2} = n^2 \frac{s_A^2}{A^2} \quad \text{或} \quad \frac{s_R}{R} = n \frac{s_A}{A}$$

d. 对数关系。若分析结果 R 与测量值 A 的关系为 $R = m \lg A$, 则

$$s_R = 0.434m \frac{s_A}{A}$$

(7) 极值误差

在分析化学中,通常用一种简便的方法来估计分析结果的最大可能误差,即将各步骤带来的误差互相累加在一起,这种误差称为极值误差。

若 $R = A + B - C$, 则结果的极值误差为

$$|E_R|_{\max} = |E_A| + |E_B| + |E_C|$$

若 $R = \frac{AB}{C}$, 则结果的极值误差为

$$\left| \frac{E_R}{R} \right|_{\max} = \left| \frac{E_A}{A} \right| + \left| \frac{E_B}{B} \right| + \left| \frac{E_C}{C} \right|$$

2. 有效数字及其运算规则

(1) 有效数字

最高数字不为零的实际能测量的数字称为有效数字。在分析工作中记录数据的原则是只保留一位可疑数字。例如,使用 25 mL 的滴定管得到 23.44 mL 的数据,即为四位有效数字。25 mL 的滴定管可准确读到 23.4 mL,最后一位 4 是估计的。可以说,有效数字是实际能测得的数字。

对数的有效数字位数取决于小数部分数字的位数。如 $\text{pH} = 10.02$, 则为两位有效数字。在分析工作中,常遇到倍数、分数关系,这些数据的有效数字可以认为是无限制的,如 $n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 中的倍数 2。

(2) 有效数字的修约规则

有效数字的修约规则为“四舍六入五成双”,即当测量值中被修约的数字小于或等于 4 时,该数字舍去;大于或等于 6 时,则进位;等于 5 时,则要看 5 前面的数字,若是奇数则进位,若是偶数则将 5 舍去。总之,当被修约的数字等于 5 时,修约后的末位数字为偶数;若 5 的后面还有不是“0”的其他数时,均应进位。

例如,0.526 64、0.362 66、10.235 1、250.652、76.635、76.645 等数字修约为四位有效数字时,它们分别为 0.526 6、0.362 7、10.24、250.7、76.64 和 76.64。

(3) 有效数字的运算规则

(1) 加减法。求几个数据的代数和时,有效数字位数的保留应以小数点后位数最

少的数为依据,计算结果的有效数字与它的有效数字位数相同。

② 乘除法。几个测量数据相乘除时,结果的相对误差应以各测量值中相对误差最大的那个数为准,即计算结果的有效数字与有效数字最少的那个乘数相同。

第一位数等于9的数字在乘除计算中可以多保留一位有效数字。

3. 数据处理

(1) 总体与样本

在统计学中,对于所考察的对象的全体,称为总体(或母体)。组成总体的每个单元,称为个体。自总体中随机抽取的一组测量值,即自总体中随机抽取的一部分个体称为样本。样本中所包含个体的数目称为样本容量,用 n 表示。

① 容量为 n 的样本平均值 \bar{x} 。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

② 总体平均值。当测量次数无限增多时,所得的平均值为总体平均值,即

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当不存在系统误差时,总体平均值就是真值 x_T 。

③ 单次测量的平均偏差 δ 。

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \mu|}{n}$$

④ 总体标准偏差 σ 。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

⑤ 样本标准偏差 s 。

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

⑥ 平均值的标准偏差。样本平均值的标准偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ 与总体标准偏差 σ 的关系为

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

对于有限次测量,则

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

(2) 随机误差的正态分布

① 分布规律。

分析测定中,测量值一般符合正态分布规律。正态分布的概率密度函数式为

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

测量值随机误差的正态分布的特点:

a. 大误差出现的概率小,小误差出现的概率大;

b. 正、负误差出现的概率相等;

c. $x=\mu$ 时的概率密度 $y_{x=\mu} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$ 。

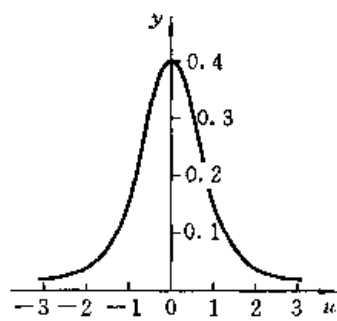


图 3-1 标准正态分布曲线

σ 越大,测量的精密度越低,测量值的分布越分散,正态分布曲线也就越平坦。反之, σ 越小,测量值的分散程度越小,正态分布曲线也就越尖锐。所以,正态分布曲线的形状随 σ 的不同而异。

若令 $u = \frac{x-\mu}{\sigma}$, 正态分布的概率密度函数可转换为 $y =$

$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}$, 这样的分布称为标准正态分布 (见图

3-1)。

② 随机误差的区间概率。

正态分布曲线与横坐标 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间的面积,表示所有数据出现的概率的总和,其值显然为 1。

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(u) du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du = 1$$

随机误差在某区间出现的概率,可通过取不同 u 值积分得到, $P(a, b) = \int_a^b \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du$ 表示测量值在区间 (a, b) 内的概率。教材中表 3-2 给出了正态分布概率积分值。

(3) 少量数据的统计处理

① t 分布。

正态分布是无限次测量数据的分布规律。当测量数据不多时,其分布服从 t 分布规律。对于有限次测量,用 s 代替 σ ,用 t 代替 u , t 的定义是

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$$

t 分布曲线与正态分布曲线相似,纵坐标仍为概率密度,但横坐标为统计量 t 。 t 分

布曲线随自由度 f 的改变而改变,当 f 趋近 ∞ 时, t 分布趋近正态分布。

置信度(P)表示测定值落在 $(\mu \pm ts)$ 范围内的概率。显著性水平($\alpha = 1 - P$)表示测定值落在 $(\mu \pm ts)$ 范围之外的概率。

t 值与置信度及自由度有关,一般表示为 $t_{\alpha, f}$ 。例如, $t_{0.05, 10}$ 表示置信度为 95%, 自由度为 10 时的 t 值。教材中表 3-3 给出了 $t_{\alpha, f}$ 值。

② 平均值的置信区间。

实际工作中,常由样本平均值估计总体平均值可能存在的区间,根据 t 分布可知

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

上式表示在一定的置信度下,以平均值 \bar{x} 为中心,包括总体平均值 μ 在内的可靠性范围。此范围称为平均值的置信区间。选定置信度 P (或 α) 与 f 即可查出 $t_{\alpha, f}$ 值,由样本的平均值和标准偏差即可求出相应的置信区间。

4. 显著性检验

判断两组分析结果是否存在系统误差,即是否存在显著性差异,可用 t 检验法和 F 检验法。

(1) t 检验法

① 平均值与标准值的比较。

为了检验分析方法或者分析人员的分析数据是否存在系统误差,可对标准试样进行若干次分析,然后用 t 检验法判断是否存在显著性差异。

具体的做法:首先按 $t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$ 计算 t 值,然后再根据置信度和自由度查出相应的 $t_{\alpha, f}$ 值,若计算出的 $t > t_{\alpha, f}$,则认为 \bar{x} 与 μ 之间存在显著性差异;否则可认为 \bar{x} 与 μ 之间存在的差异是由随机误差引起的正常差异, \bar{x} 与 μ 不存在显著性差异。

② 两组平均值的比较。

为了检验两组数据间是否存在显著性差异,也可使用 t 检验法。设两组数据的平均值分别为 \bar{x}_1 与 \bar{x}_2 , 标准偏差分别为 s_1 与 s_2 , 先用 F 检验法检验两组数据是否有显著性差异,若无显著性差异,就可将两组数据合在一起求得合并标准偏差 s , 进而计算得到 t 值。

$$s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

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

然后再根据显著性水平 α 和自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$ 查出相应的 $t_{\alpha, n_1 + n_2 - 2}$ 值,若计算出的 $t > t_{\alpha, n_1 + n_2 - 2}$, 则认为两组数据的平均值有显著性差异,否则无。

(2) F 检验法

F 检验法是通过比较两组数据的方差 s^2 , 以确定它们的精密度是否存在显著性差异的方法。统计量 F 的定义为两组数据的方差的比值, 大方差为分子, 小方差为分母, 即 $F_{\text{计算}} = s_{\text{大}}^2 / s_{\text{小}}^2$, 故统计量 F 总是大于或等于 1。若 $F_{\text{计算}} > F_{\text{表}}$, 则两组数据存在显著性差异, 否则无。

5. 可疑值取舍

一组分析测量数据中的异常值的取舍, 可按统计学方法进行处理。

(1) $4\bar{d}$ 法

步骤:

- ① 剔除异常可疑值后, 计算其余数据的平均值 \bar{x} 与平均偏差 \bar{d} ;
- ② 考察异常可疑值 x 与 \bar{x} 的差的绝对值是否大于 $4\bar{d}$, 若 $|x - \bar{x}| > 4\bar{d}$, 则可疑值 x 应该舍去, 否则保留。

$4\bar{d}$ 法简便, 不需查表, 但不够准确。当此法与其他检验方法结论有悖时, 应以其他方法为准。

(2) 格鲁布斯 (Grubbs) 法

步骤:

- ① 将数据由小到大排列 $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n)$, 求出平均值 \bar{x} 与标准偏差 s ;
- ② 计算统计量 T , $T = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$ (x_1 为可疑值) 或 $T = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$ (x_n 为可疑值);
- ③ 将 T 与查出的 $T_{\alpha, n}$ 比较, 若 $T > T_{\alpha, n}$, 则可疑值舍去, 否则保留。

格鲁布斯法的特点是可靠性高, 但计算略为麻烦。

(3) Q 检验法

步骤:

- ① 将数据由小到大排列 $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n)$, 设 x_n 或 x_1 为可疑值;
- ② 若 x_n 为可疑值, 则计算统计量 $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$, 若 x_1 为可疑值, 则计算统计量 $Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$;
- ③ 比较 Q 和 $Q_{\text{表}}$ 的大小, 若 $Q > Q_{\text{表}}$, 则舍去可疑值, 否则保留。

6. 回归分析法

分析化学中常用回归分析来研究测量值和被测组分含量之间的关系, 一元线性回归方程为

$$y = a + bx$$

其中回归系数 a 和 b 分别用下式计算

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{或} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

变量之间是否存在相关关系,可用相关系数 r 来检验。相关系数的定义式为

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

相关系数 $|r| \leq 1$ 。当 $|r| = 1$ 时,表示两变量间存在线性关系。当 $|r| = 0$ 时,表示两变量间完全没有线性关系。当 $0 < |r| < 1$ 时,要与相关系数临界值(可查表得到)相比较,若计算出来的 r 值大于相关系数临界值,则表示两变量间是显著相关的,所求回归直线有意义;反之则无意义。

7. 提高分析结果准确度的方法

(1) 选择合适的分析方法

① 根据试样中待测组分的含量选择分析方法。高含量组分用滴定分析法或重量分析法,低含量组分用仪器分析法。

② 充分考虑试样中共存组分对测定的干扰,必要时用适当的掩蔽或分离方法。

③ 对于痕量组分,分析方法的灵敏度不能满足分析的要求时,可预先定量富集后再进行测定。

(2) 减小测量误差

分析天平两次称量可能引起的最大误差为 $\pm 0.0002 \text{ g}$,为了使测量时的相对误差在 0.1% 以下,试样质量必须在 0.2 g 以上。

在滴定分析中,滴定管读数常有 $\pm 0.01 \text{ mL}$ 的误差,在一次滴定中,读数两次,可能造成 $\pm 0.02 \text{ mL}$ 的误差。为了使测量时的相对误差小于 0.1% ,消耗滴定剂的体积必须在 20 mL 以上,最好使体积在 25 mL 左右。

(3) 减小随机误差

在消除系统误差的前提下,平行测定次数愈多,平均值愈接近真值。因此,增加测定次数,可以提高平均值精密度。

(4) 消除系统误差

由于系统误差是由某种固定的原因造成的,因而找出这一原因,就可以消除系统误差的来源。通常根据具体情况,采用下列几种方法。

① **对照实验** 可以用标准试样的标准结果进行对照,也可以与其他可靠方法进行对照,或者由不同分析人员、不同实验室进行对照,以判断分析结果是否存在系统

误差。

② **空白实验**。在不加待测组分的情况下,按照同样的操作步骤和条件进行的实验,称为空白实验。由实验室的用水、试剂和器皿等带进的杂质所造成的系统误差,可通过空白实验扣除。

③ **校准仪器**。校准仪器可以减小或消除因仪器不准确而引起的系统误差,如校准砝码、移液管和滴定管等。

④ **分析结果的校准**。例如,用重量法测定岩石中的硅,因沉淀不完全或者因沉淀洗涤时的复溶会引起硅的分析结果系统偏低,可用分光光度法测定滤液中的可溶性硅,然后将结果加到重量法的结果中。

基础知识测试题

一、选择题

1. 下列各说法中不正确的是 ()
 - (A) 绝对误差是测量值与真值之差。
 - (B) 相对误差是绝对误差在真值中所占的百分比。
 - (C) 偏差是指测量值与平均值之差。
 - (D) 总体平均值就是真值。
2. 按正态分布规律,判断测量值 x 出现在以下区间的概率。
 - (1) $\mu - \sigma \leq x \leq \mu + \sigma$ 出现的概率为 ()
 - (2) $x \leq \mu + \sigma$ 出现的概率为 ()
 - (3) $x \leq \mu - \sigma$ 出现的概率为 ()
 - (4) $\mu \leq x \leq \mu + \sigma$ 出现的概率为 ()

(A) $P=0.34$ 。 (B) $P=0.68$ 。 (C) $P=0.84$ 。 (D) $P=0.16$ 。
3. 以下论述正确的是 ()
 - (A) 单次测量偏差的代数和为零。
 - (B) 总体平均值就是真值。
 - (C) 误差可用来表征精密度的高低。
 - (D) 偶然误差有单向性。
4. 测定铁矿中铁的含量,4次结果的平均值为56.28%,标准偏差为0.10%。置信度为95%时总体平均值的置信区间(%)是(已知 $t_{0.05,3}=3.18$) ()
 - (A) 56.28 ± 0.138 。
 - (B) 56.28 ± 0.14 。
 - (C) 56.28 ± 0.159 。
 - (D) 56.28 ± 0.16 。
5. 若已知一组测量数据的总体标准偏差 σ ,要检验该组数据是否符合正态分布,则应当用哪种方法检验? ()
 - (A) t 检验。
 - (B) u 检验。
 - (C) F 检验。
 - (D) Q 检验。

6. 有两组分析数据,要比较它们的精密度有无显著性差异,则应当用哪种方法检验? ()

(A) F 检验。 (B) t 检验。 (C) u 检验。 (D) Q 检验。

7. 以下各项措施中,可以减小偶然误差的是哪种? ()

(A) 进行仪器校准。 (B) 做对照实验。

(C) 增加平行测定次数。 (D) 做空白实验。

8. 已知分析结果计算式为 $B = \frac{10.12(0.02) \times 5.06(0.02)}{2.50(0.01)}$ (式中括号内的数据为该测量值的标准偏差),该运算结果 B 的相对标准偏差为 ()

(A) 0.006。 (B) 0.005。 (C) 0.008。 (D) 0.010。

二、填空题

1. 判断以下数字的有效数字的位数:0.050 为 _____ 位, 6.022×10^{23} 为 _____ 位, $\text{pH}=10.02$ 为 _____ 位。

2. 按有效数字规则记录以下测量结果。

(1) 10 mL 量筒的最小刻度为 mL,用 10 mL 量筒量出 5 mL 溶液,记录为 _____ mL。

(2) 用 50 mL 滴定管准确量出 5 mL 溶液,记录为 _____ mL。

3. 将以下数据修约为两位有效数字。

(1) 21.456 5 修约为 _____。 (2) 3.451 修约为 _____。

(3) 3.45 修约为 _____。 (4) 3.55 修约为 _____。

4. 以下计算结果中各有几位有效数字(不必计算结果)?

(1) $w_A = \frac{0.100\ 0 \times (25.00 - 24.30) \times 246.47}{1.000 \times 1\ 000}$ _____ 位。

(2) $w_B = \frac{0.123\ 1 \times (25.00 - 1.55) \times 246.47}{1.000 \times 1\ 000}$ _____ 位。

5. 用重量法测定纯 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 244.27$) 试剂中 Ba ($A_r = 137.33$) 的含量,3 次结果分别为 0.562 0、0.561 4、0.561 7,测量结果的绝对误差为 _____,相对误差为 _____。

6. 在分析过程中,下列情况造成什么性质的误差(系统、随机或过失)?

(1) 在重量分析中沉淀溶解损失,属 _____ 误差。

(2) 称量时读错砝码,属 _____ 误差。

(3) 试剂中有少量被测离子存在,属 _____ 误差。

(4) 滴定管读数小数点后第二位不确定,属 _____ 误差。

7. 有限次测量结果的偶然误差遵循 _____ 分布。当测量次数无限多时,偶然误差趋向 _____ 分布,其规律是 _____, _____, _____, _____。

8. 用甲醛法测得某铵盐中氮的质量分数为 5.15%、5.32%、5.22%、5.25%。其平均值为_____,标准偏差(s)为_____,平均值的标准偏差为_____,含氮量在置信度为 95% 时的置信区间为_____。(已知 $t_{0.05,3}=3.18$ 。)

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. D 2. (1) B (2) C (3) D (4) A 3. A 4. D
5. B 6. A 7. C 8. A

二、填空题

1. 两;四;两
2. 5.0;5.00
3. 21;3.5;3.4;3.6
4. 两;四
5. $-0.000\ 5$; -0.09%
6. 系统;过失;系统;随机
7. t ;正态;正、负误差出现的概率相等;小误差出现的概率大;大误差出现的概率小;特大误差出现的概率很小。
8. 5.24%;0.07%;0.035%; $(5.24 \pm 0.11)\%$

习题详解

3-1 根据有效数字运算规则,计算下列算式。

- a. $19.469 + 1.537 - 0.038\ 6 + 2.54$;
b. $3.6 \times 0.032\ 3 \times 20.59 \times 2.123\ 45$;
c. $\frac{45.00 \times (24.00 - 1.32) \times 0.124\ 5}{1.000\ 0 \times 1\ 000}$;
d. $\text{pH} = 0.06$,求 $[\text{H}^+]$ 。

【解】a. $19.469 + 1.537 - 0.038\ 6 + 2.54 = 19.47 + 1.54 - 0.04 + 2.54 = 23.51$

b. $3.6 \times 0.032\ 3 \times 20.59 \times 2.123\ 45 = 3.6 \times 0.032 \times 21 \times 2.1 = 5.1$

c. $\frac{45.00 \times (24.00 - 1.32) \times 0.124\ 5}{1.000\ 0 \times 1\ 000} = \frac{45.00 \times 22.68 \times 0.124\ 5}{1.000\ 0 \times 1\ 000} = 0.127\ 1$

d. $[\text{H}^+] = 0.87\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3-2 返滴定法测定试样中某组分含量时,按下式计算

$$w_x = \frac{\frac{2}{5}c(V_1 - V_2)M_x}{m} \times 100\%$$

已知 $V_1 = (25.00 \pm 0.02)$ mL, $V_2 = (5.00 \pm 0.02)$ mL, $m = (0.2000 \pm 0.0002)$ g, 设浓度 c 及摩尔质量 M_x 的误差可忽略不计, 求分析结果的极值相对误差。

【解】在加减运算中, 结果的极差是各测量值绝对误差的绝对值之和, 设 $V = V_1 - V_2$, V 的极差 $E_V = (0.02 + 0.02)$ mL = 0.04 mL, $V = V_1 - V_2 = (25.00 - 5.00)$ mL = 20.00 mL。

在乘除运算中, 结果的极值相对误差是各测量值相对误差的绝对值之和, 所以运算结果 w_x 的极值相对误差为

$$\begin{aligned} \left| \frac{E_{w_x}}{w_x} \right|_{\max} &= \left| \frac{E_V}{V} \right| + \left| \frac{E_m}{m} \right| \\ &= \frac{0.04}{20.00} + \frac{0.0002}{0.2000} = 0.003 = 0.3\% \end{aligned}$$

3-3 设某痕量组分按下式计算分析结果: $x = \frac{A-C}{m}$, A 为测量值, C 为空白值, m 为试样质量。已知 $s_A = s_C = 0.1$, $s_m = 0.001$, $A = 8.0$, $C = 1.0$, $m = 1.0$, 求 s_x 。

【解】首先求出分析结果

$$x = \frac{A-C}{m} = \frac{8.0-1.0}{1.0} = 7.0$$

根据随机误差传递原则, 得

$$\begin{aligned} \frac{s_x^2}{x^2} &= \frac{s_{A-C}^2}{(A-C)^2} + \frac{s_m^2}{m^2} = \frac{s_A^2 + s_C^2}{(A-C)^2} + \frac{s_m^2}{m^2} \\ &= \frac{0.1^2 + 0.1^2}{(8.0-1.0)^2} + \frac{0.001^2}{1.0^2} = \frac{0.02}{49} \end{aligned}$$

所以

$$s_x = \sqrt{\frac{0.02}{49}} \times 7.0^2 = 0.14$$

3-4 测定某试样的含氮量, 6 次平行测定的结果为 20.48%、20.55%、20.58%、20.60%、20.53%、20.50%。

- 计算这组数据的平均值、中位值、全距、平均偏差、标准偏差和相对标准偏差;
- 若此试样是标准试样, 含氮量为 20.45%, 计算测定结果的绝对误差和相对误差。

【解】a. 平均值

$$\bar{x} = \frac{20.48\% + 20.55\% + 20.58\% + 20.60\% + 20.53\% + 20.50\%}{6} = 20.54\%$$

中位值

$$x_M = \frac{20.53\% + 20.55\%}{2} = 20.54\%$$

全距

$$R = x_{\max} - x_{\min} = 20.60\% - 20.48\% = 0.12\%$$

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{0.06\% + 0.01\% + 0.04\% + 0.06\% + 0.01\% + 0.04\%}{6} = 0.04\%$$

标准偏差

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.06\%)^2 + (0.01\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.06\%)^2 + (0.01\%)^2 + (0.04\%)^2}{6-1}} \\ &= 0.05\% \end{aligned}$$

相对标准偏差 $s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.05\%}{20.54\%} \times 100\% = 0.2\%$

b. 已知 $\mu = 20.45\%$, 则绝对误差为

$$E = \bar{x} - \mu = 20.54\% - 20.45\% = 0.09\%$$

相对误差为 $E_r = \frac{E}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.09}{20.54} \times 100\% = 0.4\%$

3-5 反复称量一个质量为 1.000 0 g 的物体, 若标准偏差为 0.4 mg, 那么测量值为 1.000 0 ~ 1.000 8 g 的概率为多少?

【解】因为 $u = \frac{x - \mu}{\sigma} = \frac{1.0008 - 1.0000}{0.4 \times 10^{-3}} = 2$, 求分析结果大于 1.000 0 g 的概率, 属单边分布。由教材中表 3-2 可知 $u=2$ 时, 积分值为 0.477 3, 所以测量值在 1.000 0 ~ 1.000 8 g 范围内的概率为 47.73%。

3-6 按正态分布 x 落在区间 $(\mu - 1.0\sigma, \mu + 0.5\sigma)$ 的概率是多少?

【解】 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$, $x = \mu + u\sigma$ 。

根据题意, x 落在 $(\mu - 1.0\sigma, \mu + 0.5\sigma)$ 区间内的概率, 即标准正态分布 $N(0, 1)$ 中, u 落在 $(-1.0, 0.5)$ 之间的概率。由教材中表 3-2 可知, $|u|=1$ 时, 面积为 0.341 3; $|u|=0.5$ 时, 面积为 0.191 5。所以 x 在 $(\mu - 1.0\sigma, \mu + 0.5\sigma)$ 区间内的概率为

$$0.3413 + 0.1915 = 0.5328 = 53.28\%$$

3-7 要使在置信度为 95% 时平均值的置信区间不超过 $\pm s$, 问至少应平行测定几次?

【解】因为 $\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$, 要满足题目要求则必须满足下式

$$\frac{ts}{\sqrt{n}} \leq s$$

即

$$\frac{t}{\sqrt{n}} \leq 1$$

用尝试法,由教材中表3-3查出 $t_{\alpha,f}$ 的值进行计算。

当 $\alpha=0.05, f=6$ 时, $t_{0.05,6}=2.45$,此时

$$n = f + 1 = 7, \quad \frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.45}{\sqrt{7}} = 0.93 < 1$$

当 $\alpha=0.05, f=5$ 时, $t_{0.05,5}=2.57$,此时

$$\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.57}{\sqrt{6}} = 1.05 > 1$$

所以至少要平行测定7次。

3-8 若采用已经确定标准偏差(σ)为0.041%的分析氯化物的方法,重复三次测定某含氯试样,测得结果的平均值为21.46%,计算

a. 90%置信度时,平均值的置信区间;

b. 95%置信度时,平均值的置信区间。

【解】 a. 当置信度为90%时, $u=1.64$,则

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{u\sigma}{\sqrt{n}} = 21.46\% \pm \frac{1.64 \times 0.041\%}{\sqrt{3}} = 21.46\% \pm 0.04\%$$

b. 当置信度为95%时, $u=1.96$,则

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{u\sigma}{\sqrt{n}} = 21.46\% \pm \frac{1.96 \times 0.041\%}{\sqrt{3}} = 21.46\% \pm 0.05\%$$

3-9 测定黄铁矿中硫的质量分数,6次测定结果分别为30.48%、30.42%、30.59%、30.51%、30.56%、30.49%,计算置信度为95%时总体平均值的置信区间。

【解】

$$\bar{x} = \frac{30.48\% + 30.42\% + 30.59\% + 30.51\% + 30.56\% + 30.49\%}{6} = 30.51\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{6-1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.09\%)^2 + (0.08\%)^2 + (0.05\%)^2 + (0.02\%)^2}{5}} = 0.06\%$$

由教材中表3-3可知

$$t_{0.05,5} = 2.57$$

$$\text{所以 } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 30.51\% \pm \frac{2.57 \times 0.06\%}{\sqrt{6}} = 30.51\% \pm 0.06\%$$

3-10 设分析某铁矿石中Fe的质量分数时,所得结果符合正态分布。已知测定结果平均值 \bar{x} 为52.43%,标准偏差 σ 为0.06%,试证明下列结论:重复测定20次,有19

次测定结果落在 52.32%~52.54% 范围内。

【证明】 $\bar{x}=52.43\%$, $\sigma=0.06\%$ 。

$$u_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{\sigma} = \frac{52.32\% - 52.43\%}{0.06\%} = -1.8$$

$$u_2 = \frac{x_2 - \bar{x}}{\sigma} = \frac{52.54\% - 52.43\%}{0.06\%} = 1.8$$

由教材中表 3-2 可知, $|u|=1.8$ 时, 面积为 0.464 1。

测定结果落在 52.32%~52.54% 间的概率为

$$0.464\ 1 + 0.464\ 1 = 0.928\ 2$$

重复测定 20 次, 结果可能在 52.32%~52.54% 范围内的次数为

$$20 \times 0.928\ 2 = 19$$

3-11 下列两组实验数据的精密度有无显著性差异(置信度为 90%)?

a. 9.56, 9.49, 9.62, 9.51, 9.58, 9.63;

b. 9.33, 9.51, 9.49, 9.51, 9.56, 9.40。

【解】两组实验数据的精密度是否有显著性差异, 用 F 检验法判断。

$$\text{a 组: } \bar{x}_a = \frac{\sum_{i=1}^6 x_{ai}}{6} = 9.56, s_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_{ai} - \bar{x}_a)^2}{6-1}} = 0.057$$

$$\text{b 组: } \bar{x}_b = \frac{\sum_{i=1}^6 x_{bi}}{6} = 9.47, s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_{bi} - \bar{x}_b)^2}{6-1}} = 0.085$$

$$F = \frac{s_a^2}{s_b^2} = \frac{s_b^2}{s_a^2} = \frac{0.085^2}{0.057^2} = 2.22$$

因 $f_a=5, f_b=5$, 由教材中表 3-4 可知 $F_{\alpha}=5.05$, 故

$$F < F_{\alpha}$$

在置信度为 90% 时, 这两组实验数据不存在显著性差异。

3-12 铁矿石标准试样中铁质量分数的标准值为 54.46%, 某分析人员分析 4 次, 平均值为 54.26%, 标准偏差为 0.05%, 问在置信度为 95% 时, 分析结果是否存在系统误差?

$$\text{【解】 } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|54.26\% - 54.46\%|}{0.05\%} \times \sqrt{4} = 8$$

因 $f=n-1=3$, 由教材中表 3-3 可知 $t_{0.05,3}=3.18$, 故

$$t > t_{0.05,3}$$

在置信度为 95% 时, 分析结果存在系统误差。

3-13 用两种不同分析方法对矿石中铁的质量分数进行分析, 得到的两组数据如

下:

	\bar{x}	s	n
方法1	15.34%	0.10%	11
方法2	15.43%	0.12%	11

- a. 在置信度为90%时,两组数据的标准偏差是否存在显著性差异?
 b. 在置信度分别为90%、95%及99%时,两组分析结果的平均值是否存在显著性差异?

【解】 a.
$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{(0.12\%)^2}{(0.10\%)^2} = 1.44$$

因 $f_A = 10, f_B = 10$, 由教材中表 3-4 可知 $F_{表} = 2.97$, 故

$$F < F_{表}$$

在置信度为90%时,这两组实验数据不存在显著性差异。

- b. 两组实验数据不存在显著性差异,先计算合并标准偏差,再计算 t 。

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{(n_1-1) + (n_2-1)}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.10\%)^2 \times (11-1) + (0.12\%)^2 \times (11-1)}{(11-1) + (11-1)}} = 0.11\% \\ t &= \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|15.34\% - 15.43\%|}{0.11\%} \times \sqrt{\frac{11 \times 11}{11 + 11}} = 1.92 \end{aligned}$$

在置信度为90%时, $t_{0.10,20} = 1.72 < t$, 两组结果的平均值存在显著性差异。

在置信度为95%时, $t_{0.05,20} = 2.09 > t$, 两组结果的平均值不存在显著性差异。

在置信度为99%时, $t_{0.01,20} = 2.84 > t$, 两组结果的平均值不存在显著性差异。

3-14 某分析人员提出一个测定氯的方法,他分析了一个标准试样,得到下面数据:4次测定结果平均值为16.72%,标准偏差为0.08%,标准试样的值是16.62%,问置信度为95%时所得结果与标准值的差异是否显著?对新方法作一评价。

【解】
$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|16.72\% - 16.62\%|}{0.08\%} \times \sqrt{4} = 2.5$$

由教材中表 3-3 可知

$$t_{0.05,3} = 3.18$$

因为 $t < t_{0.05,3}$, 所以分析结果不存在显著性差异,新方法可以采用。

3-15 实验室有两瓶 NaCl 试剂,标签上未标明出厂批号,为了判断这两瓶试剂含 Cl^- 的质量分数是否有显著性差异,某人用莫尔法对它们进行测定, w_{Cl^-} 结果如下:

A 瓶 60.52%, 60.41%, 60.43%, 60.45%

B 瓶 60.15%, 60.15%, 60.05%, 60.08%

问置信度为90%时,两瓶试剂含 Cl^- 的质量分数是否有显著性差异?

$$\text{【解】 A 瓶 } \bar{x}_A = \frac{\sum_{i=1}^n x_{Ai}}{n} = 60.45\%, \quad s_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{Ai} - \bar{x}_A)^2}{n-1}} = 0.048\%$$

$$\text{B 瓶 } \bar{x}_B = \frac{\sum_{i=1}^n x_{Bi}}{n} = 60.11\%, \quad s_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{Bi} - \bar{x}_B)^2}{n-1}} = 0.051\%$$

$$F = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{(0.051\%)^2}{(0.048\%)^2} = 1.13$$

因 $f_{\text{大}}=3, f_{\text{小}}=3$,查置信度为90%的 F 分布表得 $F_{\text{表}}=5.39$,故

$$F < F_{\text{表}}$$

在置信度为90%时,这两组实验数据的精密度不存在显著性差异。先计算合并标准偏差,再计算 t 。

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{(n_1-1) + (n_2-1)}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.048\%)^2 \times (4-1) + (0.051\%)^2 \times (4-1)}{(4-1) + (4-1)}} = 0.050\% \\ t &= \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|60.45\% - 60.11\%|}{0.050\%} \times \sqrt{\frac{4 \times 4}{4+4}} = 9.6 \end{aligned}$$

$f = n_1 + n_2 - 2 = 6$,由教材中表3-3可知 $t_{0.10,6} = 1.94$

因为 $t > t_{\text{表}}$,所以,在置信度为90%时,两瓶试剂含 Cl^- 的质量分数存在显著性差异。

3-16 用某种方法多次分析含镍的铜样,已确定其含镍量为0.0520%,某一化验员对此试样进行4次平行测定,平均值为0.0534%,标准偏差为0.0007%^①。问此结果是否明显偏高(置信度95%)?

$$\text{【解】 } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|0.0534\% - 0.0520\%|}{0.0007\%} \times \sqrt{4} = 4$$

由教材中表3-3可知

$$t_{0.05,3} = 3.18$$

因为 $t > t_{0.05,3}$,所以分析结果平均值0.0534%与已知含镍量0.0520%存在显著性差异,明显偏高。

3-17 为提高光度法测定微量Pd的灵敏度,改用一种新的显色剂。设同一溶液,用原显色剂及新显色剂各测定4次,所得吸光度分别为0.128、0.132、0.125、0.124及0.129、0.137、0.135、0.139。判断新显色剂测定Pd的灵敏度是否有显著提高(置信度95%)?

^① 原题中标准偏差为0.0007,更正为0.0007%。

【解】原方法 $\bar{x}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 0.127, s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_1)^2}{n-1}} = 3.6 \times 10^{-3}$

新方法 $\bar{x}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 0.135, s_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_2)^2}{n-1}} = 4.3 \times 10^{-3}$

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{(4.3 \times 10^{-3})^2}{(3.6 \times 10^{-3})^2} = 1.43$$

$f_{\text{大}} = 3, f_{\text{小}} = 3$, 由教材中表 3-4 可知 $F_{\text{表}} = 9.28$

因为 $F < F_{\text{表}}$, 所以, 在置信度为 95% 时, 这两组实验数据的精密度不存在显著性差异。

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \\ &= \sqrt{\frac{(3.6 \times 10^{-3})^2 \times (4 - 1) + (4.3 \times 10^{-3})^2 \times (4 - 1)}{(4 - 1) + (4 - 1)}} \\ &= 4.0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|0.127 - 0.135|}{4.0 \times 10^{-3}} \times \sqrt{\frac{4 \times 4}{4 + 4}} = 2.83$$

$f = n_1 + n_2 - 2 = 6$, 由教材中表 3-3 可知 $t_{0.05, 6} = 2.45$

因为 $t > t_{0.05, 6}$, 所以, 在置信度为 95% 时, 新显色剂测定 Pd 的灵敏度有显著提高。

3-18 某学生标定 HCl 溶液的浓度时, 得到下列数据: $0.1011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $4\bar{d}$ 法, 问第 4 次数据是否应保留? 若再测定 1 次, 得到 $0.1014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再问上面第 4 次数据应不应保留?

【解】(1) 将第 4 次数据 0.1016 除去后, 计算其余值的平均值和平均偏差, 则

$$\bar{x} = \frac{0.1011 + 0.1010 + 0.1012}{3} = 0.1011$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^3 |x_i - \bar{x}|}{3} = \frac{0.0001 + 0.0001}{3} = 6.7 \times 10^{-5}$$

$$4\bar{d} = 4 \times 6.7 \times 10^{-5} = 2.68 \times 10^{-4}$$

$$|0.1016 - 0.1011| = 0.0005 > 2.68 \times 10^{-4}$$

第 4 次数据 0.1016 不应保留。

(2) 多测定 1 次时, 将 0.1016 除去后, 计算其余值的平均值和平均偏差, 则

$$\bar{x} = \frac{0.1011 + 0.1010 + 0.1012 + 0.1014}{4} = 0.1012$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$4\bar{d} = 4 \times 1.2 \times 10^{-4} = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$|0.1016 - 0.1012| = 0.0004 < 4.8 \times 10^{-4}$$

第4次数据0.1016应保留。

3-19 下面是一组误差测定数据,从小到大排列为-1.40、-0.44、-0.24、-0.22、-0.05、0.18、0.20、0.48、0.63、1.01。试用格鲁布斯法判断,置信度为95%时,1.01和-1.40这两个数据是否应舍去。(提示:每次判断1个数据,先判断误差较大者。)

【解】先求出该组数据的平均值与标准偏差,则

$$\bar{x} = \frac{-1.40 - 0.44 - 0.24 - 0.22 - 0.05 + 0.18 + 0.20 + 0.48 + 0.63 + 1.01}{10} = 0.015$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.66$$

考查-1.40是否可疑

$$T = \frac{\bar{x} - x_1}{s} = \frac{0.015 - (-1.40)}{0.66} = 2.14$$

由教材中表3-5可知

$$T_{0.05,10} = 2.18$$

因为 $T < T_{0.05,10}$, 所以-1.40不应舍去。

考查1.01是否可疑

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{1.01 - 0.015}{0.66} = 1.51$$

因为 $T < T_{0.05,10}$, 所以1.01不应舍去。

3-20 用某法分析烟道气中 SO_2 的质量分数,得到下列结果:4.88%、4.92%、4.90%、4.88%、4.86%、4.85%、4.71%、4.86%、4.87%、4.99%。

a. 用 $4\bar{d}$ 法判断有无异常值需舍去;

b. 用Q检验法判断有无异常值需舍去。(置信度为99%。)

【解】首先将数据由小到大按顺序排列:

4.71%、4.85%、4.86%、4.86%、4.87%、4.88%、4.88%、4.90%、4.92%、4.99%

a. 用 $4\bar{d}$ 法判断

假设4.71%为可疑值,除去此数据,计算其余数据的平均值与平均偏差,则

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 4.89\%, \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = 0.031\%$$

$$4\bar{d} = 4 \times 0.031\% = 0.12\% \\ |4.71\% - 4.89\%| = 0.18\% > 4\bar{d}$$

故 4.71% 应舍去。

假设 4.99% 为可疑值, 除去此数据, 计算其余数据的平均值与平均偏差, 则

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 4.86\%, \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} = 0.035\% \\ 4\bar{d} = 4 \times 0.035\% = 0.14\% \\ |4.99\% - 4.86\%| = 0.13\% < 4\bar{d}$$

故 4.99% 不应舍去。

b. 用 Q 检验法判断

设 4.71% 为可疑值, 则

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{4.85\% - 4.71\%}{4.99\% - 4.71\%} = 0.5$$

由教材中表 3-6 可知 $Q_{0.99,10} = 0.57$

因为 $Q < Q_{0.99,10}$, 所以 4.71% 不应舍去。

设 4.99% 为可疑值, 则

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{4.99\% - 4.92\%}{4.99\% - 4.71\%} = 0.25$$

由教材中表 3-6 可知 $Q_{0.99,10} = 0.57$

因为 $Q < Q_{0.99,10}$, 所以 4.99% 不应舍去。

3-21 某荧光物质的含量(x)及其荧光相对强度(y)的关系如下:

含量 $x/\mu\text{g}$	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
荧光相对强度 y	2.1	5.0	9.0	12.6	17.3	21.0	24.7

a. 列出一元线性回归方程;

b. 求出相关系数并评价 y 与 x 间的相关关系。

【解】 a. $\bar{x} = 6.0, \quad \bar{y} = 13.1$

$$\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 216.2$$

$$\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2 = 112$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2} = \frac{216.2}{112} = 1.93$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 13.1 - 1.93 \times 6.0 = 1.52$$

回归方程为

$$y = 1.52 + 1.93x$$

b. 相关系数

$$r = \frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{216.2}{\sqrt{112 \times 418.28}} = 0.9989$$

相关系数 $r = 0.9989$, 表明两变量 x, y 间存在很好的线性关系。

3-22 用巯基乙酸法进行亚铁离子的分光光度法测定, 在波长为 605 nm 时, 测定试样溶液的吸光度值, 所得数据如下:

x (Fe 含量)/mg 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 未知

y (吸光度) 0.077 0.126 0.176 0.230 0.280 0.205

a. 列出一元线性回归方程;

b. 求出未知液中含 Fe 量;

c. 求出相关系数。

【解】

$$\text{a. } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^5 x_i}{5} = 0.60, \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^5 y_i}{5} = 0.178$$

$$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 0.102, \quad \sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 = 0.40$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2} = \frac{0.102}{0.40} = 0.255$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.178 - 0.255 \times 0.60 = 0.025$$

回归方程为

$$y = 0.025 + 0.255x$$

b. 未知样品吸光度 $y = 0.205$, 代入回归方程, 得

$$x = \frac{y - 0.025}{0.255} = \frac{0.205 - 0.025}{0.255} = 0.71$$

c. 相关系数

$$r = \frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^5 (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{0.102}{\sqrt{0.40 \times 0.02602}} = 0.9998$$

第4章 分析化学中的质量保证与质量控制

(略)

第5章 酸碱滴定法

知 识 要 点

1. 溶液中的酸碱反应与平衡

(1) 离子的活度与活度系数

① 活度。

离子在溶液中的有效浓度称为离子的活度。离子强度(I)是溶液中离子电荷形成的静电场强度的量度。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

式中： c_i 和 z_i 分别为 i 离子的浓度(单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和电荷数。

② 活度系数。

如果 c_i 代表离子 i 的浓度, a 代表活度, 则它们之间的关系为

$$a = \gamma_i c_i$$

比例系数 γ_i 称为离子 i 的活度系数, 用它来表达实际溶液和理想溶液之间偏差的大小。当溶液的浓度极稀时, 离子之间的相互作用力很小, 可以忽略不计, 这时活度系数就可以视为 1, 即 $a = c_i$ 。

对于 AB 型电解质的稀溶液中离子的活度系数, 可由 Debye-Hückel (德拜-休克尔) 公式计算。

$$-\lg \gamma_i = 0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a^\circ \sqrt{I}}$$

式中： γ_i 为离子 i 的活度系数； z_i 为其电荷； B 是常数, 25 °C 时为 0.003 28； a° 为离子体积参数, 约等于水化离子的有效半径, 以 pm (10^{-12} m) 计； I 为溶液的离子强度。

当离子强度较小时, 活度系数可按极限公式计算：

$$-\lg \gamma_i = 0.512 z_i^2 \sqrt{I}$$

严格地说, 德拜-休克尔公式仅适用于较稀的溶液 ($I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 对于离子强度不太高的溶液, 可由此公式计算出活度系数的近似值。

当溶液的离子强度改变时中性分子的活度系数会有所变化, 但是这种变化很小, 可以认为中性分子的活度系数近似等于 1。

(2) 溶液中的酸碱反应及平衡常数

① 酸碱定义。

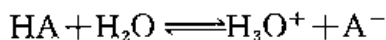
根据 Brønsted 酸碱质子理论,能给出质子(H^+)的物质是酸,能接受质子的物质是碱,能给出多个质子的物质是多元酸,能接受多个质子的是多元碱。酸(HA)给出质子后变成它对应的共轭碱(A^-),碱(A^-)接受质子后便变成相应的共轭酸。 HA 和 A^- 相互依存,称之为共轭酸碱对,共轭酸碱对间通过质子转移而相互转化。

酸和碱可以是中性分子,也可以是阳离子或阴离子。

② 酸碱反应。

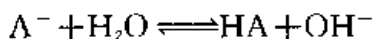
酸给出质子的反应、碱接受质子的反应都称为酸碱半反应。质子的授与受总是同时存在的,所以半反应都不能单独发生。酸给出质子必须有另一种能接受质子的碱存在才能实现。酸碱反应实际上是两个共轭酸碱对共同作用的结果,其实质是质子的转移。

③ 酸碱反应的平衡常数。

a. 弱酸 HA 在水溶液中的离解反应。

$$\text{平衡常数} \quad K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

式中: K_a 称为酸的离解常数,此值越大,表示该酸的酸性越强。

b. 弱碱 A^- 在水溶液中的离解反应。

$$\text{平衡常数} \quad K_b = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}}$$

式中: K_b 称为碱的离解常数,此值越大,表示该碱的碱性越强。

c. 水的质子自递反应。



$$\text{平衡常数} \quad K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = 1.00 \times 10^{-14} (25^\circ C)$$

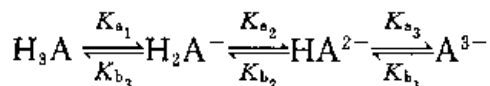
d. 共轭酸碱对的平衡常数。

$$K_a K_b = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \cdot \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

对共轭酸碱 $HA-A^-$ 来说,若酸 HA 的酸性越强,则其共轭碱 A^- 的碱性越弱;若碱 A^- 的碱性越强,则其共轭酸 HA 的酸性越弱。

多元酸(碱)的共轭关系为



$$pK_{a_1} + pK_{b_3} = pK_w, \quad pK_{a_2} + pK_{b_2} = pK_w, \quad pK_{a_3} + pK_{b_1} = pK_w$$

④ 活度常数及浓度常数。

对于反应 $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

其标准平衡常数

$$K^\ominus = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_mB_n}}$$

标准平衡常数只是温度的函数。

若各组分都使用平衡浓度表示,则平衡常数称为浓度平衡常数 K^c ,即

$$K^c = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_mB_n]}$$

K^\ominus 与 K^c 之间的关系为

$$K^\ominus = K^c \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n}{\gamma_{A_mB_n}}$$

在分析化学的计算中,通常溶液的浓度不很大,如果准确度要求不是太高,则可以忽略离子强度的影响,可不考虑活度常数与浓度常数的区别。但在准确度要求较高时,应考虑离子强度的影响(如标准缓冲溶液 pH 值的计算)。

(3) 物料平衡、电荷平衡及质子条件

① 物料平衡。

物料平衡方程简称物料平衡,是指在化学平衡体系中,某一物质的总浓度等于各有关形式平衡浓度的和。例如,浓度为 c 的磷酸溶液的物料平衡方程为

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = c$$

② 电荷平衡。

处于平衡状态的水溶液是电中性的,所以,同一溶液中正电荷的总量等于负电荷的总量。例如,浓度为 c 的 NaCN 溶液的电荷平衡方程为

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [CN^-]$$

即

$$c + [H^+] = [OH^-] + [CN^-]$$

③ 质子平衡。

质子平衡亦称质子条件,是指溶液中得质子物质与失质子物质质子得失的量相等。质子条件可由物料平衡和电荷平衡推导出,也可由溶液中得失质子的关系直接列出质子条件。

直接列出质子条件方程的方法如下。

a. 确定参考水准(又称零水准)。参考水准是判断物质是否发生质子转移的参照物,通常以体系中大量存在且参与质子转移的原始的酸(碱)组分和溶剂作参考水准。

b. 与参考水准比较,找出得失质子的物质。

c. 根据质子转移相等的原则建立等式,特别要注意浓度前的系数。得质子物质比参考水准多几个 H^+ , 此物质浓度前的系数为几;失质子物质比参考水准少几个 H^+ , 此物质浓度前的系数则为几。

2. 酸碱组分的平衡浓度与分布分数

(1) 溶液中酸碱型体的平衡浓度与总浓度

化学物质的不同型体具有不同的特性,在科学研究中有着重要的作用。化学物质的存在形式与其存在的环境条件密切相关。例如,草酸溶液平衡时,草酸可能的存在形式有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 它们的平衡浓度分别用 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 、 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 与 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 表示,其总浓度 c 称为分析浓度。根据物料平衡的原理可知

$$c = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

对于 n 元酸

$$c = \sum_{i=0}^n [\text{H}_i\text{A}^{(n-i)-}]$$

(2) 酸碱各型体的分布分数

酸碱溶液平衡体系中,通常存在多种酸碱型体,各种酸碱型体的平衡浓度占总浓度的分数,称为分布分数,常用 δ_i (i 表示不同型体) 表示。例如,对草酸的不同型体 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 对应的分布分数分别为 $\delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ 、 $\delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$ 和 $\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ 。

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2}} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}}\end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned}\delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{c} = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\ \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}}\end{aligned}$$

其他多元酸的分布分数可照此类推。

3. 溶液中 H^+ 浓度的计算

溶液中酸的浓度和酸度是不同的概念。酸的浓度是指单位体积溶液中某种酸的物质的量,通常也称为分析浓度或总浓度。酸度通常是指溶液中 H^+ 的浓度,严格地说是 H^+ 的活度,常用 pH 表示。

(1) 一元强酸(碱)溶液 pH 值的计算

以浓度为 c 的 HCl 溶液为例,计算溶液的 pH 值。

$$\text{质子条件} \quad [\text{H}^+] = c + [\text{OH}^-] = c + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 - c[\text{H}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$$

当强酸浓度 $c \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水的离解可以忽略, $[\text{H}^+] = c$ 。

(2) 一元弱酸(碱)溶液 pH 值的计算

① 精确计算式。

以浓度为 c 的 HA 溶液为例。HA 的质子条件

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

即

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

整理得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \quad (5-1)$$

由 $[\text{HA}]$ 的分布分数可知

$$[\text{HA}] = c\delta_{\text{HA}} = c \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

所以

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (K_a c + K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (5-2)$$

上式为计算一元弱酸 $[\text{H}^+]$ 的精确计算式。

② 近似计算式。

如果 $K_a[\text{HA}] \approx K_a c \geq 10K_w$, 式(5-1)简化为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]} \quad (5-3)$$

即水的离解被忽略, 此时 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, 则

$$[\text{HA}] = c - [\text{H}^+]$$

式(5-3)可写为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(c - [\text{H}^+])} \quad (5-4)$$

整理得

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a c = 0$$

此方程的解为一元弱酸的近似计算式, 即

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} \quad (5-5)$$

③ 最简计算式。

若 $c \gg [\text{H}^+]$, 则 $c - [\text{H}^+] \approx c$, 式(5-4)可写成

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} \quad (5-6)$$

此式为一元弱酸 $[\text{H}^+]$ 的最简计算式, 使用的条件是 $K_a c \geq 10K_w$ 和 $\frac{c}{K_a} \geq 100$ 。

(3) 多元酸(碱)溶液 pH 值的计算

以浓度为 c 的 H_2B 溶液为例。其质子条件式是 $[\text{H}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ 。将条件式中各项以 $[\text{H}_2\text{B}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 的函数表示, 则可整理得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{[\text{H}_2\text{B}]K_{a_1} \left(1 + \frac{2K_{a_2}}{[\text{H}^+]} \right) + K_w}$$

将 $[\text{H}_2\text{B}]$ 用分布分数代入, 整理后可得

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a_1}[\text{H}^+]^3 + (K_{a_1}K_{a_2} - K_{a_1}c - K_w)[\text{H}^+]^2$$

$$-(K_{a_1}K_w + 2K_{a_1}K_{a_2}c)[H^+] - K_{a_1}K_{a_2}K_w = 0$$

此式为二元弱酸 $[H^+]$ 的精确计算式,可用迭代法求解,也可用一些数学软件(如Matlab)求解。在实际计算中也可根据具体情况进行简化计算。

当 $K_{a_1}c \geq 10K_w$,且 $\frac{K_{a_2}}{[H^+]} \approx \frac{K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$ 时,得到与一元弱酸相似的 $[H^+]$ 的近似计算式:

$$[H^+] = \frac{-K_{a_1} + \sqrt{K_{a_1}^2 + 4K_{a_1}c}}{2}$$

若满足上面两个条件外,还满足 $\frac{c}{K_{a_1}} > 100$,则

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

(4) 弱酸与弱酸混合溶液 pH 值的计算

两种一元弱酸 HA 与 HB 的混合溶液,浓度分别为 c_{HA} 和 c_{HB} ,溶液的质子条件为

$$[H^+] = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$$

根据平衡关系可得

$$[H^+] = \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]} + \frac{K_{HB}[HB]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

因为溶液为酸性,上式中 $K_w/[H^+]$ 项可忽略。两种酸皆为弱酸,离解常数较小,可近似认为

$$[HA] \approx c_{HA}, [HB] \approx c_{HB}$$

$$[H^+] = \frac{K_{HA}c_{HA}}{[H^+]} + \frac{K_{HB}c_{HB}}{[H^+]}$$

整理得

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA} + K_{HB}c_{HB}}$$

此式为混合弱酸的近似计算式。

若 $K_{HA}c_{HA} \gg K_{HB}c_{HB}$,则

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA}}$$

此式与一元弱酸溶液的 $[H^+]$ 最简计算式相似。

(5) 弱酸与弱碱混合溶液 pH 值的计算

设弱酸与弱碱混合溶液中弱酸 HA 的浓度为 c_{HA} ,弱碱 B 的浓度为 c_B ,溶液的质子条件为

$$[H^+] + [HB^+] = [A^-] + [OH^-]$$

若 c_{HA} 与 c_B 原始浓度较大,相互间的酸碱反应可忽略,则质子条件式可简化为

$$[HB^+] \approx [A^-]$$

因此可得
$$\frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{K_{\text{HB}}} = \frac{K_{\text{HA}}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

因为 $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$, $[\text{B}] \approx c_{\text{B}}$, 所以上式可简化为

$$\frac{[\text{H}^+]c_{\text{B}}}{K_{\text{HB}}} = \frac{K_{\text{HA}}c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]}$$

整理得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{B}}} K_{\text{HA}} K_{\text{HB}}}$$

此式为弱酸与弱碱混合溶液的近似计算式。

(6) 两性物质溶液 pH 值的计算

① 酸式盐。

设二元弱酸的酸式盐为 NaHA , 浓度为 c , 溶液的质子条件为

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]$$

根据平衡关系整理后可得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}}$$

在酸式盐的酸式离解和碱式离解的倾向都较小时, $[\text{HA}^-] \approx c$, 上式简化为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{K_{a_1} + c}}$$

若 $cK_{a_2} > 10K_w$ 成立, 则可得到近似计算式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1} + c}}$$

若 $c > 10K_{a_1}$ 成立, 则得到最简计算式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

② 弱酸弱碱盐。

以浓度为 c 的甲酸铵 (HCOONH_4) 溶液为例。溶液中 NH_4^+ 为弱酸, 设它的离解常数为 K'_a , K'_a 可由 NH_3 的 K_b 求得 $\left(K'_a = \frac{K_w}{K_b}\right)$; HCOO^- 为弱碱, 设 HCOOH 的离解常数为 K_a 。与酸式盐的计算方法相同, 只是酸式盐中的 K_{a_1} 和 K_{a_2} 被弱酸弱碱盐中的 K_a 和 K'_a 代替了。

4. 酸碱缓冲溶液

酸碱缓冲溶液是一种能对溶液的酸度起稳定作用的溶液体系, 它能使溶液的酸度不因外加少量酸、碱, 或溶液的稀释而发生显著变化。酸碱缓冲溶液一般由浓度较大的弱酸及其共轭碱组成。高浓度的强酸或强碱也具有一定抗外加酸、碱的作用, 但不具备抗稀释的能力。

(1) 缓冲溶液 pH 值的计算

① 精确计算式。

设弱酸 HB 及其共轭碱 B^- 共存构成酸碱缓冲溶液, 弱酸型体 HB 的浓度为 c_{HB} , 共轭碱型体 B^- 的浓度为 c_{B^-} , 离解常数为 K_a 。缓冲溶液 $[H^+]$ 的精确计算式为

$$[H^+] = K_a \frac{[HB]}{[B^-]} = K_a \frac{c_{HB} - [H^+] + [OH^-]}{c_{B^-} + [H^+] - [OH^-]} \quad (5-7)$$

② 近似计算式。

在实际工作中, 缓冲剂本身的浓度往往较大, 在大多数情况下, 缓冲溶液酸度的计算采用以下不同的近似方法。

当溶液 $pH < 6$ 时, 忽略式 (5-7) 中的 $[OH^-]$, 得到近似公式

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HB} - [H^+]}{c_{B^-} + [H^+]} \quad (5-8)$$

当溶液 $pH > 8$ 时, 忽略式 (5-7) 中的 $[H^+]$, 得到近似公式

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HB} + [OH^-]}{c_{B^-} - [OH^-]} \quad (5-9)$$

③ 最简计算式。

当 $c_{HB} \gg [OH^-] - [H^+]$ 和 $c_{B^-} \gg [H^+] - [OH^-]$ 时, 式 (5-7) 进一步简化为最简计算式

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HB}}{c_{B^-}}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{B^-}}{c_{HB}} \quad (5-10)$$

(2) 缓冲溶液的缓冲容量

① 缓冲容量。

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有限度的, 缓冲溶液的缓冲能力用缓冲容量 β 衡量。 β 表示使 1 L 溶液的 pH 值增加 dpH 单位时所需强碱的量 $db(\text{mol})$, 或使 1 L 溶液的 pH 值降低 dpH 单位时所需强酸的量 $da(\text{mol})$ 。

$$\beta \text{ 的数学表达式为 } \beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$$

缓冲容量也称为缓冲指数。显然, β 越大, 缓冲容量也越大。

② 影响缓冲容量的因素与有效缓冲范围。

缓冲物质总浓度越大, 缓冲容量越大, 过分稀释将导致缓冲能力的下降。

在 $pH = pK_a$ 时, 此时 $c_{HB} = c_{B^-} = 0.5c$, 共轭体系缓冲溶液有最大缓冲容量。

当 $c_{HB} : c_{B^-}$ 在 1 : 10 与 10 : 1 之间时, 即 $pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$ 称为缓冲溶液的有效 pH 缓冲范围。

(3) 缓冲溶液的选择及标准缓冲溶液

① 缓冲溶液的选择。

选择缓冲溶液的主要原则：

- a. 缓冲溶液体系对测定无干扰；
- b. 需控制的 pH 值必须在有效缓冲范围内，即弱酸的 pK_a 值应尽量与所需控制的 pH 值接近；
- c. 有足够大的缓冲容量。

② 标准缓冲溶液。

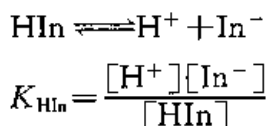
标准缓冲溶液是用来校准仪器的，它的 pH 值是在一定温度下准确测定的。

5. 酸碱指示剂

(1) 酸碱指示剂的作用原理

酸碱指示剂一般是弱有机酸或弱有机碱，它们在溶液中也参与质子转移反应，它们的酸式或碱式因结构不同而呈不同的颜色。因此当溶液的 pH 值改变到一定的数值时，就会发生明显的颜色变化。所以酸碱指示剂可指示溶液的 pH 值。

酸碱指示剂的酸式(HIn)和碱式(In⁻)有如下平衡：



式中： K_{HIn} 是指示剂的离解常数。

上式还可改写为
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]}$$

当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$ 时， $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$ ，指示剂酸式体与碱式体浓度相等，溶液呈其酸式色和碱式色的中间色。因此，称此时的 pH 值为酸碱指示剂的理论变色点。

当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10$ 时， $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ ，指示剂在溶液中主要以碱式体存在，溶液呈碱式色。

当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$ 时， $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ ，指示剂在溶液中主要以酸式体存在，溶液呈酸式色。

溶液的 pH 值由 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 变化到 $\text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时，人眼能明显看出指示剂由酸式色变为碱式色。所以， $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 称指示剂的理论变色 pH 范围。由于人眼对各种颜色的敏感程度不同，致使指示剂的实际变色范围与其理论变色范围不尽相同。

(2) 影响指示剂变色的因素

溶液温度、离子强度、介质的性质及指示剂的用量等因素都将影响指示剂的变色范围。

6. 酸碱滴定原理

酸碱滴定是以酸碱反应为基础的化学分析方法。滴定过程中，溶液的 pH 值随着

滴定剂的加入不断变化,可选择适当的指示剂判断终点。

(1) 强碱滴定强酸

① 滴定过程 pH 值的计算。

例如,以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度的 HCl 溶液,设 a 为滴定分数, $a = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{HCl}}}$ 。不同滴定阶段时溶液的 pH 值计算如下。

a. 滴定前。 $a=0$, 溶液的酸度等于 HCl 溶液的原始浓度。

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.0$$

b. 滴定开始至化学计量点前。溶液酸度取决于溶液中剩余的 HCl 溶液的浓度。设加入的 NaOH 溶液体积为 V_{NaOH} , 则

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} \times \frac{20.00 - V_{\text{NaOH}}}{20.00 + V_{\text{NaOH}}}$$

当加入 19.98 mL NaOH 溶液时 $a = 0.999$

$$[\text{H}^+] = \left(0.1000 \times \frac{20.00 - 19.98}{20.00 + 19.98} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.30$$

c. 化学计量点时。加入的 NaOH 恰与 HCl 完全中和, $a=1.000$, 溶液呈中性, $\text{pH} = 7.00$ 。

d. 化学计量点后。加入的 NaOH 已过量, 溶液的碱度取决于过量 NaOH 的量。

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}} - 20.00}{V_{\text{NaOH}} + 20.00}$$

当加入 20.02 mL NaOH 溶液时, NaOH 过量 0.02 mL , $a=1.001$, 此时

$$[\text{OH}^-] = \left(0.1000 \times \frac{20.02 - 20.00}{20.02 + 20.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.70$$

② 滴定突跃及影响滴定突跃的因素。

化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ (即 $a=0.999 \sim 1.001$) 的 pH 值变化范围称为滴定突跃。在上例中滴定突跃范围是 $\text{pH} = 4.30 \sim 9.70$ 。滴定突跃是选择指示剂的依据, 凡变色点 pH 值处于滴定突跃范围内的指示剂均可选用。

在强碱滴定强酸的体系中, 滴定突跃的大小与酸、碱溶液的浓度有关。酸、碱浓度越大, 滴定时 pH 突跃范围也越大。

(2) 强碱滴定一元弱酸(HA)

① 滴定过程 pH 值的计算。

例如, 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度的 HAc, 不同滴

定阶段时溶液的 pH 值计算如下。

a. 滴定前。 $a=0$, 溶液的酸度由 HAc 溶液的原始浓度计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = (\sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

b. 滴定开始至化学计量点前, 溶液中的 HAc 与 Ac^- 构成缓冲溶液。当加入 19.98 mL NaOH 溶液时, $a=0.999$, 此时

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = 4.74 + \lg \frac{5.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-5}} = 7.74$$

c. 化学计量点时, 加入的 NaOH 的量与 HAc 的量相等, $a=1.000$, 溶液中生成的是 NaAc, 可用一元弱碱的计算公式进行计算。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} = \left(\sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.05000} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.72$$

d. 化学计量点后, 加入的 NaOH 已过量, 溶液由 NaAc 和 NaOH 组成, 可用强碱与弱碱混合碱的计算公式计算, 由于 Ac^- 碱性极弱, 可以近似用一元强碱的公式进行计算。当加入 20.02 mL NaOH 溶液时, $a=1.001$, 此时

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{0.02}{20.00 + 20.02} \times 0.1000 \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.70$$

② 滴定突跃及影响滴定突跃的因素。

在 $a=0.999 \sim 1.001$ 时, 滴定突跃的 pH 范围为 7.74~9.70。因此在酸性范围内变色的指示剂如甲基橙、甲基红等都不能用来指示终点, 而只能选择在碱性范围内变色的指示剂如酚酞、百里酚蓝等。

影响滴定突跃的因素是滴定剂浓度的大小和弱酸 K_a 的大小。为了准确判断终点, 需要有足够大的滴定突跃, 一般将 $K_a \geq 10^{-8}$ 作为滴定可行性判断的临界值。

(3) 强碱滴定多元酸或混合酸

① 滴定曲线。

以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定等浓度的磷酸溶液为例。 H_3PO_4 的三级 $\text{p}K_a$ 分别为 2.12, 7.20, 12.3。首先 H_3PO_4 被中和, 生成 H_2PO_4^- , 出现第一个突跃, 按两性物质 (H_2PO_4^-) 计算化学计量点时的 pH 值。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} c}{K_{a_1} + c}} = \left(\sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8} \times 0.050}{7.5 \times 10^{-3} + 0.050}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.70$$

继续用碱滴定,生成 HPO_4^{2-} , 出现第二个突跃,按两性物质(HPO_4^{2-})计算化学计量点时的 pH 值。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}c + K_w)}{K_{a_2} + c}} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.66$$

因为 $K_{a_3}c$ 很小,所以继续滴定时无第三个突跃。

② 多元酸分步滴定的条件。

用强碱滴定多元酸,化学计量点附近的滴定突跃与该酸相邻的两级离解常数的比值有关。

多元酸能否被滴定,首先根据判别式 $K_{a_1}c \geq 10^{-8}$ 进行判断,然后再看是否满足 $K_{a_1}/K_{a_2} > 10^5$ 的条件,以此判断第二级离解的 H^+ 是否对滴定第一级 H^+ 存在干扰。

强碱滴定混合酸的情况与强碱滴定多元酸的情况相近,不再赘述。

7. 终点误差

滴定终点与化学计量点不一致而产生的误差称为终点误差,又称滴定误差,用 E_t 表示。

(1) 强碱滴定强酸的终点误差

以 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液为例,化学计量点(sp)时的质子条件为

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

滴定终点(ep)时的质子条件为

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + c_{\text{NaOH}}$$

式中: c_{NaOH} 为 ep 时过量或不足量的 NaOH 浓度, $c_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ 。

根据终点误差的定义可得到下式

$$E_t = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{ep}}}{n_{\text{HCl(总)}}} = \frac{([\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}) V_{\text{ep}}}{c_{\text{HCl(总)}} V_{\text{ep}}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HCl}}} \quad (5-11)$$

式中: c_{HCl} 表示被滴定的 HCl 溶液的分析浓度,是以终点时的体积进行计算的。

强碱滴定强酸的林邦终点误差公式为

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pH}} - 10^{-\Delta \text{pH}}}{\sqrt{\frac{1}{K_w} \times c_{\text{HCl}}}}$$

式中: $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$ 。

若 E_t 为正,则表示终点在化学计量点之后,滴加的碱过量;若 E_t 为负,则表示终点在化学计量点之前,滴加的碱量不足。

(2) 强碱滴定一元弱酸的终点误差

以 NaOH 溶液滴定 HA 溶液为例,sp 时的质子条件为

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HA}]$$

ep 时的质子条件为

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+] + [\text{HA}]$$

$$c_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HA}]$$

根据终点误差的定义可得到下式

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{ep}}}{n_{\text{HA}}} = \frac{([\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}) V_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}} V_{\text{ep}}} \\ &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \end{aligned}$$

将 $\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$ 代入上式得

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_a}$$

强碱滴定弱酸的林邦终点误差公式为

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{\sqrt{\frac{K_a}{K_w} \cdot c_{\text{HA}}^{\text{ep}}}}$$

8. 酸碱滴定法的应用

(1) 酸碱标准溶液的配制与标定

酸碱滴定法中常用的标准溶液是 HCl 溶液和 NaOH 溶液。HCl 和 NaOH 标准溶液的配制均采用标定法。

(2) 混合碱的分析

可用酚酞和甲基橙双指示剂法测定烧碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量。 Na_2CO_3 是二元碱, 用 HCl 溶液滴定时, 反应分两步进行。滴定过程如图 5-1 所示。

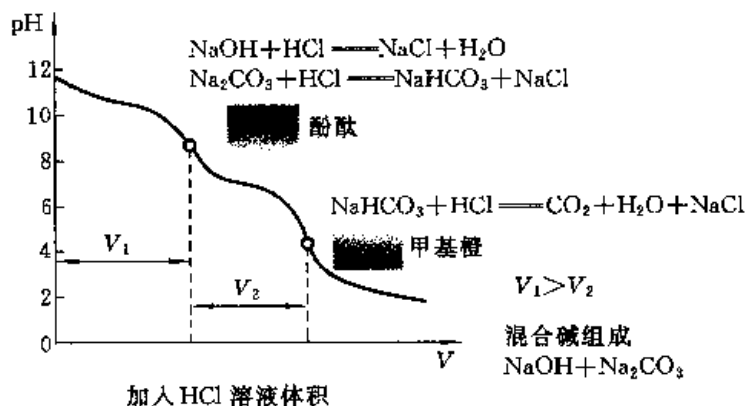


图 5-1 混合碱滴定曲线

(3) 有机物中含氮量的测定

先将试样中的含氮化合物转化为 NH_4^+ ,加入浓 NaOH 溶液使 NH_4^+ 转化为 NH_3 的形式蒸馏出来,用 HCl 标准溶液将 NH_3 吸收,过量的酸用 NaOH 标准溶液返滴,以甲基红或甲基橙为指示剂。

酸碱滴定法的应用较为广泛。此外,为了扩大酸碱滴定法的应用范围还可采用间接滴定法、极弱酸的强化法(如氧化还原法、络合法、非水滴定法或沉淀法提高极弱酸的强度)等手段。

基础知识测试题

一、选择题

1. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{M}_2\text{A} (\text{M}^+, \text{A}^{2-})$ 电解质溶液的离子强度为 ()
 (A) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 (B) $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
 (C) $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 (D) $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
2. 将纯酸加入纯水中制成溶液,下列表述中正确的是 ()
 (A) 弱酸的浓度越低,离解的百分数越大。
 (B) 酸的“强”和“弱”与酸的物质的量浓度有关。
 (C) 强酸的离解百分数随浓度而变化。
 (D) 每升含 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 强酸(如 HCl),则该溶液的 pH 值为7.0。
3. 已知 H_3AsO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}_1}=2.2$, $\text{p}K_{\text{a}_2}=6.9$, $\text{p}K_{\text{a}_3}=11.5$,在 $\text{pH}=7.0$ 时,溶液中的 $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ 与 $[\text{HASO}_4^{2-}]$ 浓度之比等于 ()
 (A) $10^{2.2}$ 。 (B) $10^{-9.3}$ 。 (C) $10^{-4.7}$ 。 (D) $10^{-0.1}$ 。
4. 有甲、乙、丙三瓶同体积、同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,若用 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节至同样 pH 值,最后补加水至同样体积,此时三瓶中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的浓度是 ()
 (A) 甲瓶最小。(B) 乙瓶最小。(C) 丙瓶最小。(D) 三瓶相等。
5. 以下溶液稀释10倍时, pH 值改变最小的是 ()
 (A) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 溶液。(B) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 溶液。
 (C) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 溶液。(D) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液。
6. 已知 H_3PO_4 的三级 $\text{p}K_{\text{a}}$ 分别为2.12、7.20、12.3。若以 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液,则第二化学计量点的 pH 值约为 ()
 (A) 10.7。 (B) 9.7。 (C) 7.7。 (D) 4.9。
7. 含 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc} (\text{p}K_{\text{a}}=4.74)$ 的混合溶液的 pH 值为 ()

(A) 2.37。 (B) 1.30。 (C) 1.00。 (D) 3.37。

8. 欲配制 $\text{pH}=9$ 的缓冲溶液,可取下列两种物质中的哪一种加入盐酸来配制?

()

(A) 羟胺 NH_2OH ($K_b=9.1\times 10^{-9}$)。

(B) $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($K_b=1.8\times 10^{-5}$)。

9. 今有三种溶液分别由两组分组成:

(a) $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}-0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$

(b) $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$

(c) $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$

三种溶液 pH 值的大小关系是

()

(A) $a<c<b$ 。 (B) $a=b<c$ 。 (C) $a=b>c$ 。 (D) $a=b=c$ 。

10. 若用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液分别滴定 $25.00\text{ mL H}_2\text{SO}_4$ 和 25.00 mL HAc 溶液,若消耗的体积相等,则表示这两种溶液中

()

(A) $[\text{H}^+]$ 相等。(B) $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=c_{\text{HAc}}$ 。(C) $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=2c_{\text{HAc}}$ 。(D) $2c_{\text{H}_2\text{SO}_4}=c_{\text{HAc}}$ 。

11. 强酸滴定强碱时,若酸、碱的浓度均增大 10 倍,则滴定突跃增大的 pH 单位是

()

(A) 1 个单位。(B) 2 个单位。(C) 10 个单位。(D) 不变化。

12. 现有 50.00 mL 某二元酸 H_2B (已知 $c_{\text{H}_2\text{B}}=0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定。在加入 25.00 mL NaOH 溶液时, $\text{pH}=4.80$; 加入 50.00 mL NaOH , 即在第一化学计量点时, $\text{pH}=7.15$, 则 K_{a_2} 值为

()

(A) $10^{-4.8}$ 。(B) $10^{-9.5}$ 。(C) $10^{-7.2}$ 。(D) $10^{-6.0}$ 。

二、填空题

1. 已知柠檬酸 (H_3A) 的 $\text{p}K_{a_1}=3.13$, $\text{p}K_{a_2}=4.76$, $\text{p}K_{a_3}=6.40$, 则其对应的共轭碱的 $\text{p}K_{b_1}$ 为_____, $\text{p}K_{b_2}$ 为_____, $\text{p}K_{b_3}$ 为_____。

2. 已知 H_3PO_4 的三级 $\text{p}K_a$ 分别为 2.12、7.20、12.3。今有一磷酸盐溶液的 $\text{pH}=4.66$, 则其主要存在形式是_____。

3. 某二元酸 H_2A 的 $\text{p}K_{a_1}$ 和 $\text{p}K_{a_2}$ 分别为 4.60 和 8.40, 在分布分数曲线上 H_2A 与 HA^- 曲线交点的 pH 值为_____, HA^- 与 A^{2-} 曲线交点的 pH 值为_____, H_2A 与 A^{2-} 曲线交点的 pH 值为_____。

4. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液的质子条件式为_____。

5. $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的 pH 值为_____, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液的 pH 值为_____。(已知 H_3PO_4 的三级 $\text{p}K_a$ 分别为 2.12、7.20、12.3。)

6. 用浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{p}K_b=5.0$ 的弱碱, 滴定突跃范围是 $\text{pH}=6\sim 3.3$ 。用浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定浓度为

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{p}K_{\text{b}} = 5.0$ 的弱碱, 滴定突跃范围是_____。用浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{p}K_{\text{b}} = 4.0$ 的弱碱, 滴定突跃范围是_____。

7. $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (六亚甲基四胺) 的 $\text{p}K_{\text{b}} = 8.9$, 由 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{-HCl}$ 组成的缓冲溶液的缓冲范围是_____。欲配制具有 β_{max} 的该种缓冲溶液, 应于 $100 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 溶液中加入_____ mL 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液。

8. 用 HCl 标准溶液滴定 NH_3 , 分别以甲基橙和酚酞作指示剂, 耗用的 HCl 溶液体积分别以 $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{酚}}$ 表示, $V_{\text{甲}}$ 与 $V_{\text{酚}}$ 的大小顺序为_____。若是用 NaOH 标准溶液滴定 HCl, 则_____。

9. 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$ ($K_{\text{a}} = 5.0 \times 10^{-5}$), 若终点的 pH 值为 7.0, 则终点误差为_____。

10. 用同浓度强酸滴定弱碱, 突跃范围的大小与_____和_____有关, 若要能准确滴定 ($E_{\text{t}} < 0.2\%$), 则要求满足_____条件。

11. NaOH 溶液浓度标定后, 由于保存不妥吸收了 CO_2 , 若以此标准溶液测定草酸的摩尔质量, 则结果_____; 若以此标准溶液测定 H_3PO_4 浓度 (甲基橙作指示剂), 则结果_____。(填偏高、偏低或无影响。)

12. 一试样溶液可能是 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 , 或是它们的混合溶液, 用 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液可滴定至酚酞终点。

(1) 若该试液中含有相同物质的量的 NaOH 和 Na_2CO_3 , 则需再加入_____ mL HCl 溶液可滴定至甲基橙终点。

(2) 若该试液中含有相同物质的量的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 , 则需再加入_____ mL HCl 溶液可滴定至甲基橙终点。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. B 2. A 3. D 4. D 5. B 6. B
7. C 8. B 9. D 10. D 11. B 12. B

二、填空题

1. 7.60; 9.24; 10.87
2. H_2PO_4^-
3. 4.60; 8.40; 6.50
4. $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NH}_3]$
5. 9.78; 4.66

6. $6 \sim 4.3; 7 \sim 4.3$
7. $4.1 \sim 6.1; 5$
8. $V_{\text{甲}} > V_{\text{酚}}; V_{\text{甲}} \approx V_{\text{酚}}$
9. -0.2%
10. $K_b; c_b; c_b K_b \geq 10^{-8}$
11. 偏低; 无影响
12. $10.00; 40.00$

习题详解

5-1 写出下列溶液的质子条件式。

- a. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NH}_3 + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NH}_4\text{Cl};$
- b. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{NaOH} + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{H}_3\text{BO}_3;$
- c. $c_1(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{H}_3\text{PO}_4 + c_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\text{HCOOH};$
- d. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3.$

【解】a. $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

或

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = c_2 + [\text{OH}^-]$$

b. $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

或

$$c_1 + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

c. $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$

d. $[\text{H}^+] = [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + 2[\text{Fe}(\text{OH})_3^+ + [\text{OH}^-]$

5-2 计算下列各溶液的 pH 值。

- a. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3;$ b. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4;$
- c. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺; d. $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl};$
- e. $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4.$

【解】a. 已知 H_3BO_3 的 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$, $cK_a = 0.10 \times 5.8 \times 10^{-10} = 5.8 \times 10^{-11} >$

$10K_w$, $\frac{c}{K_a} = \frac{0.10}{5.8 \times 10^{-10}} > 100$, 所以可用最简式进行计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = (\sqrt{0.10 \times 5.8 \times 10^{-10}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.12$$

b. 已知 H_2SO_4 的 $K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-2}$, 一级离解完全。溶液的质子条件式为

$$[\text{H}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] + c \approx [\text{SO}_4^{2-}] + c = c \frac{K_{a_2}}{K_{a_2} + [\text{H}^+]} + c$$

整理后得

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a_2}[\text{H}^+] - c[\text{H}^+] - 2cK_{a_2} = 0$$

解方程得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{(c - K_{a_2}) + \sqrt{(c - K_{a_2})^2 + 8cK_{a_2}}}{2} \\ &= \left[\frac{0.10 - 0.01 + \sqrt{(0.10 - 0.01)^2 + 8 \times 0.10 \times 0.01}}{2} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 0.96$$

c. 已知三乙醇胺的 $K_b = 5.8 \times 10^{-7}$, $cK_b = 0.10 \times 5.8 \times 10^{-7} = 5.8 \times 10^{-8} > 10K_w$, $\frac{c}{K_b} = \frac{0.10}{5.8 \times 10^{-7}} > 100$, 所以可用最简式进行计算。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = (\sqrt{0.10 \times 5.8 \times 10^{-7}}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10.38$$

d. 由于HCl浓度过低, 因此不能忽略水解产生的 H^+ , 溶液的质子条件为

$$[\text{H}^+] = c + [\text{OH}^-]$$

整理后得

$$[\text{H}^+]^2 - c[\text{H}^+] - K_w = 0$$

解方程得

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} \\ &= \left[\frac{5.0 \times 10^{-8} + \sqrt{(5.0 \times 10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1.3 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 6.89$$

e. H_3PO_4 的 $K_{a_1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}$ 。因为 $cK_{a_1} = 0.20 \times 7.6 \times 10^{-3} > 10K_w$, $\frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} = \frac{2 \times 6.3 \times 10^{-8}}{\sqrt{0.20 \times 7.6 \times 10^{-3}}} < 0.05$, $\frac{c}{K_{a_1}} = \frac{0.10}{7.6 \times 10^{-3}} < 100$, 所以可用下式计算。

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] - cK_{a_1} = 0$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + cK_{a_1}} \\ &= \left[-\frac{7.6 \times 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(7.6 \times 10^{-3})^2}{4} + 0.20 \times 7.6 \times 10^{-3}} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1.46$$

5-3 计算下列各溶液的 pH 值。

- a. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$; b. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3$;
 c. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{CN}$; d. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$;
 e. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸; f. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$;
 g. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液;
 h. $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液;
 i. $0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯乙酸钠 ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) 的混合溶液。

【解】a. NaAc 为一元弱碱, 其 $K_b = K_w / K_{\text{HAc}} = 5.6 \times 10^{-10}$, $cK_b = 0.050 \times 5.6 \times 10^{-10} > 10K_w$, $\frac{c}{K_b} = \frac{0.050}{5.6 \times 10^{-10}} > 100$, 所以可用最简式计算。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = 5.29 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.72$$

b. NH_4^+ 为一元弱酸, $c_{\text{NH}_4^+} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 NH_4^+ 的 $K_a = 5.5 \times 10^{-10}$, $cK_a = 0.050 \times 5.5 \times 10^{-10} > 10K_w$, $\frac{c}{K_a} = \frac{0.050}{5.5 \times 10^{-10}} > 100$, 所以可用最简式计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = 5.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.28$$

c. NH_4CN 为弱酸弱碱盐, HCN 的 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, NH_4^+ 的 $K_a = 5.5 \times 10^{-10}$ 。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HCN}}(cK_{\text{NH}_4^+} + K_w)}{c + K_{\text{HCN}}}}$$

因为 $cK_{\text{NH}_4^+} = 5.5 \times 10^{-11} > 10K_w$, $c > 10K_{\text{HCN}}$, 所以可用最简式进行计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HCN}}K_{\text{NH}_4^+}} = (\sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 5.5 \times 10^{-10}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 5.84 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.23$$

d. K_2HPO_4 为两性物质, 其精确计算式为

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

因为 $cK_{a_3} < 10K_w$, 所以 K_w 不能忽略, 又因为 $c \gg 20K_{a_2}$, 所以

$$c + K_{a_2} \approx c$$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a_2}(cK_{a_3} + K_w)}{c}} = 2.01 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=9.70$$

e. 氨基乙酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)的质子化产物($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)的二级离解常数为 $K_{a_1}=4.5\times 10^{-3}$, $K_{a_2}=2.5\times 10^{-10}$ 。由于氨基乙酸的浓度较大,可用最简式进行计算。

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = (\sqrt{4.5\times 10^{-3}\times 2.5\times 10^{-10}}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.1\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=5.96$$

f. Na_2S 为二元弱碱,其 $K_{b_1}=K_w/K_{a_2}=1.41$, $K_{b_2}=K_w/K_{a_1}=7.69\times 10^{-8}$, 因为 $2K_{b_2}/\sqrt{K_{b_1}c}<0.05$, 故可作一元弱碱处理。又 $cK_{b_1}>10K_w$, 且 $c/K_{b_1}<100$, 所以

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b_1}(c-[\text{OH}^-])} = \frac{-K_{b_1} + \sqrt{K_{b_1}^2 + 4K_{b_1}c}}{2} = 0.094 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=14-(-\lg 0.094)=12.97$$

g. H_2O_2 为一元弱酸, $K_a=2.24\times 10^{-12}$, 因为 $cK_a<10K_w$, $c/K_a\gg 100$, 所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_ac + K_w} = 1.8\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=6.74$$

h. 此题为两种弱酸的混合溶液, 设 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 为 HA , NH_4^+ 为 HB , 而 $K_{\text{HA}}=1.8\times 10^{-11}$, $K_{\text{HB}}=5.5\times 10^{-10}$, 则

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &\approx \sqrt{c_{\text{HA}}K_{\text{HA}} + c_{\text{HB}}K_{\text{HB}}} \\ &= (\sqrt{0.050\times 1.8\times 10^{-11} + 0.050\times 5.5\times 10^{-10}}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &= 5.33\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH}=5.27$$

i. 此题为两种酸的混合溶液, $c_{\text{HCl}}=(0.060-0.050) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{ClCH}_2\text{COOH}}=0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。已知氯乙酸的 $K_a=1.4\times 10^{-3}$, 则

$$[\text{H}^+] = 0.010 + [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = 0.010 + c_{\text{ClCH}_2\text{COOH}} \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}^+] = 0.010 + 0.050 \times \frac{1.4\times 10^{-3}}{[\text{H}^+] + 1.4\times 10^{-3}}$$

解方程得

$$[\text{H}^+] = 0.014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=1.84$$

5-4 人体血液的 pH 值为 7.40, H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 在其中的分布分数各为多少?

【解】已知 H_2CO_3 的 $K_{a_1}=4.2\times 10^{-7}$, $K_{a_2}=5.6\times 10^{-11}$ 。设 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 分别为 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的分布分数, 则

$$\delta_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 8.7\%$$

$$\delta_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 91.4\%$$

$$\delta_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 0.13\%$$

5-5 某混合溶液含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHSO}_4$ 和 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 。计算:

a. 此混合溶液的 pH 值;

b. 加入等体积 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液后, 溶液的 pH 值。

【解】a. 溶液为强酸 (HCl) 与弱酸 (HSO_4^- 、 HAc) 的混合体系, 且弱酸的浓度较低, 所以溶液中的 $[\text{H}^+]$ 主要由强酸 HCl 决定, 即

$$[\text{H}^+] \approx c_{\text{HCl}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.00$$

b. 加入等体积 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液后, HCl 被中和, 溶液为 NaHSO_4 与 HAc 的混合溶液。

$$c_{\text{HSO}_4^-} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{HAc}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \approx [\text{HSO}_4^-] = c_{\text{HSO}_4^-} \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+] + K_{a_2}}$$

解方程得

$$[\text{H}^+] = 9.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.00$$

5-6 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中, 使其总浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该溶液的 pH 值。(已知 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{p}K_{a_1} = 1.20$, $\text{p}K_{a_2} = 4.20$; H_2CO_3 的 $\text{p}K_{a_1} = 6.40$, $\text{p}K_{a_2} = 10.20$ 。)

【解】与 H_2CO_3 比较, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 K_{a_1} 与 K_{a_2} 较大, 且加入的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量较少, 所以加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后发生以下反应:



$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = (2 \times 0.020) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (0.10 - 0.040) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

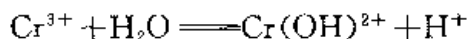
即此时构成了 CO_3^{2-} - HCO_3^- 缓冲溶液, 应用缓冲溶液 pH 公式进行计算。

$$[\text{H}^+] = K_{a_2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \left(10^{-10.20} \times \frac{0.040}{0.060} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.2 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10.38$$

5-7 已知 Cr^{3+} 的一级水解反应常数为 $10^{-3.8}$,若只考虑一级水解,则 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 的pH值为多少?此时溶液中 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 的分布分数是多大?

【解】 Cr^{3+} 的一级水解反应为



已知水解常数为

$$K_{\text{水解}} = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]} = 10^{-3.8}$$

Cr^{3+} 水溶液的质子条件式为

$$[\text{H}^+] = [\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] + [\text{OH}^-]$$

因为

$$[\text{H}^+] = [\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] + [\text{OH}^-] \approx [\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] = c \frac{K_{\text{水解}}}{K_{\text{水解}} + [\text{H}^+]}$$

解此方程得

$$[\text{H}^+] = 0.0012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.93$$

$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 的分布分数

$$\delta_{\text{Cr}(\text{OH})^{2+}} = \frac{K_{\text{水解}}}{K_{\text{水解}} + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-3.8}}{10^{-3.8} + 10^{-2.93}} = 12\%$$

5-8 欲使100 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的pH值从1.00增加至4.44,需加入固体 NaAc 多少克(忽略溶液体积的变化)?

【解】 NaAc 与 HCl 的反应为



pH=4.44时,为 HAc - NaAc 缓冲溶液, $c_{\text{HAc}}=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{c_{\text{Ac}^-}} = 10^{-4.44}$$

解得

$$c_{\text{Ac}^-} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{\text{NaAc}} = (c_{\text{HAc}} + c_{\text{Ac}^-})VM_{\text{NaAc}} = [(0.10 + 0.050) \times 0.100 \times 82.03] \text{ g} = 1.23 \text{ g}$$

5-9 今由某弱酸 HB 及其盐配制缓冲溶液,其中 HB 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。于100 mL该缓冲溶液中加入200 mg NaOH (忽略溶液体积的变化),所得溶液的pH值为5.60。问原来所配制的缓冲溶液的pH值为多少?(已知 HB 的 $K_a=5.0 \times 10^{-6}$ 。)

【解】设加入 NaOH 后,溶液中 NaOH 的浓度

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}V} = \left(\frac{0.200}{40.00 \times 0.1000} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

设原缓冲溶液中 B^- 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则加入 NaOH 后

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}} = \left(5.0 \times 10^{-6} \times \frac{0.25 - 0.0500}{x + 0.0500} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.60} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

解此方程得

$$x = 0.35$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{0.25}{0.35} = 5.45$$

5-10 欲配制 pH 值为 3.0 和 4.0 的 HCOOH-HCOONa 缓冲溶液, 应分别往 200 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液中加入多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液?

【解】 HCOOH 以 HB 表示, 其 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ 。

(1) 设配制 pH=3.0 缓冲溶液, 应加入 x mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。加入 NaOH 后

$$\begin{aligned} c_{\text{NaB}} &= \frac{1.0x}{200+x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{HB}} &= \frac{0.20 \times 200 - 1.0x}{200+x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{40.0-x}{200+x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{H}^+] &= K_a \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{NaB}}} = \left(1.8 \times 10^{-4} \times \frac{40.0-x}{1.0x} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

解此方程得

$$x = 6.1$$

(2) 设配制 pH=4.0 缓冲溶液, 应加入 y mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。同理可列方程

$$[\text{H}^+] = \left(1.8 \times 10^{-4} \times \frac{40.0-y}{1.0y} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

解此方程得

$$y = 25.7$$

5-11 配制氨基乙酸总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液 (pH=2.0) 100 mL, 需氨基乙酸多少克? 还需加多少毫升 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸或碱, 所得溶液的缓冲容量为多大?

【解】 用 HB 表示氨基乙酸, H_2B^+ 表示接受了一个质子的产物, 已知 H_2B^+ 的离解常数分别为 $\text{p}K_{a_1} = 2.35$, $\text{p}K_{a_2} = 9.60$ 。

$$m_{\text{HB}} = c_{\text{HB}} V M = (0.10 \times 0.100 \times 75.06) \text{ g} = 0.75 \text{ g}$$

加入酸, 构成 H_2B^+ -HB 缓冲溶液, 设加入的酸的体积为 V mL, 则

$$[\text{H}_2\text{B}^+] = c_{\text{H}_2\text{B}^+} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \approx c_{\text{H}_2\text{B}^+} - [\text{H}^+]$$

$$[\text{HB}] = c_{\text{HB}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx c_{\text{HB}} + [\text{H}^+]$$

$$c_{\text{H}_2\text{B}^+} = \frac{V \times 1.0}{100+V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{HB}} = \frac{0.10 \times 100 - V \times 1.0}{100+V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{a_1} \frac{[\text{H}_2\text{B}^+]}{[\text{HB}]} = K_{a_1} \frac{c_{\text{H}_2\text{B}^+} - [\text{H}^+]}{c_{\text{HB}} + [\text{H}^+]} \\ &= \left[\frac{10^{-2.35} \times \left(\frac{V}{100+V} - 10^{-2.0} \right)}{\frac{10-V}{100+V} + 10^{-2.0}} \right] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

解方程得

$$V=7.9$$

因为缓冲溶液的 $\text{pH}=2.0$, $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$, 所以可按下式计算此缓冲溶液的容量。

$$\begin{aligned}\beta &= 2.30[\text{H}^+] + 2.30 \frac{cK_a[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_a)^2} \\ &= \left[2.30 \times 10^{-2.0} + \frac{2.30 \times 0.10 \times 10^{-2.35} \times 10^{-2.0}}{(10^{-2.0} + 10^{-2.35})^2} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.072 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

5-12 称取 20 g 六亚甲基四胺, 加浓 HCl (按 $12 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计) 4.0 mL, 稀释至 100 mL, 溶液的 pH 值是多少? 此溶液是否是缓冲溶液?

【解】 六亚甲基四胺是弱碱, 以 B 表示, 加入酸后形成其共轭酸 HB^+ , 此酸的 $K_a = 7.1 \times 10^{-6}$, $\text{p}K_a = 5.15$, $M_B = 140 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

六亚甲基四胺的总量为

$$n_{B(\text{总})} = \frac{m_B}{M_B} = \left(\frac{20}{140} \times 1000 \right) \text{mmol} = 143 \text{mmol}$$

加入的酸的物质的量

$$n_{\text{HCl}} = (12 \times 4.0) \text{mmol} = 48 \text{mmol}$$

所以

$$n_{\text{HB}^+} = (12 \times 4.0) \text{mmol} = 48 \text{mmol}$$

$$n_B = (143 - 48) \text{mmol} = 95 \text{mmol}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_B}{c_{\text{HB}^+}} = 5.15 + \lg \frac{95}{48} = 5.45$$

此溶液是缓冲溶液。

5-13 计算下列标准缓冲溶液的 pH 值 (考虑离子强度的影响), 并与标准值相比较。

- 饱和酒石酸氢钾 ($0.0340 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- $0.0500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾;
- $0.0100 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂。

【解】 a. 用 H_2B 表示酒石酸, $\text{p}K_{a_1}^\ominus = 3.04$, $\text{p}K_{a_2}^\ominus = 4.37$, 在酒石酸氢钾 HB^- 溶液中

$$\begin{aligned}I &= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \left[\frac{1}{2} \times (0.0340 \times 1^2 + 0.0340 \times 1^2) \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.0340 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

已知 $B = 0.00328$, 查表得

$$\bar{a}(\text{B}^{2-}) = 500 \text{pm}$$

根据公式 $-\lg \gamma_i = \frac{0.512 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \bar{a} \sqrt{I}}$ 计算活度系数, 则

$$\gamma_{\text{B}^{2-}} = 0.51$$

因为 $cK_{a_2} > 10K_w$, $c > 10K_{a_1}$, 所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{K_{a_1}^\ominus K_{a_2}^\ominus \frac{1}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{B}^{2-}}}}$$

$$a_{H^+} = [H^+] \gamma_{H^+} = \sqrt{K_{a_1}^{\ominus} K_{a_2}^{\ominus} \frac{1}{\gamma_{B^{2-}}}} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.55$$

考虑离子强度影响, 计算结果与标准值一致。

b. 用KHP表示邻苯二甲酸氢钾, $\text{p}K_{a_1}^{\ominus} = 2.95$, $\text{p}K_{a_2}^{\ominus} = 5.41$ 。

按上述方法进行计算, 则 $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 0.050$, $\gamma_{P^{2-}} = 0.45$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1}^{\ominus} + \text{p}K_{a_2}^{\ominus} + \lg \gamma_{P^{2-}}) = \frac{1}{2} \times (2.95 + 5.41 + \lg 0.45) = 4.01$$

考虑离子强度影响, 计算结果与标准值一致。

c. 硼砂在溶液中构成 H_3BO_3 - H_2BO_3^- 缓冲溶液, $\text{p}K_a^{\ominus} = 9.24$, 按以上方法进行计算, 则

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 0.0200, \quad \lg \gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = -0.061$$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = \text{p}K_a^{\ominus} + \lg \gamma_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = 9.24 - 0.061 = 9.18$$

考虑离子强度影响, 计算结果与标准值一致。

5-14 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ba}(\text{OH})_2$ 滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 至化学计量点时, 溶液的 pH 值是多少?

【解】滴定反应为 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HAc} = \text{Ba}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

到达化学计量点 sp 时, 为 $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 溶液, 则

$$c_{\text{Ac}^-} = \left(0.100 \times \frac{4}{5} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ac^- 的 $K_b = 5.5 \times 10^{-10}$, 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c K_b} = (\sqrt{0.0800 \times 5.5 \times 10^{-10}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.63 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.82$$

5-15 二元弱酸 H_2B , 已知 $\text{pH} = 1.92$ 时, $\delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-}$; $\text{pH} = 6.22$ 时, $\delta_{\text{HB}^-} = \delta_{\text{B}^{2-}}$ 。

a. 计算 H_2B 的 K_{a_1} 和 K_{a_2} ;

b. 若用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{B}$, 滴定至第一和第二化学计量点时, 溶液的 pH 值各为多少? 各选用何种指示剂?

【解】a. $K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]}$, $K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]}$, 当 $\delta_{\text{H}_2\text{B}} = \delta_{\text{HB}^-}$ 时, $[\text{H}_2\text{B}] = [\text{HB}^-]$,

所以

$$K_{a_1} = [\text{H}^+] = 10^{-1.92} = 1.2 \times 10^{-2}$$

当 $\delta_{\text{HB}^-} = \delta_{\text{B}^{2-}}$ 时, $[\text{HB}^-] = [\text{B}^{2-}]$, 所以

$$K_{a_2} = [\text{H}^+] = 10^{-6.22} = 6.02 \times 10^{-7}$$

b. 滴定至第一化学计量点时, 溶液中成分为 HB^- , $c_{\text{HB}^-} = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因为 $cK_{a_2} > 10K_w$, 水的离解可忽略, 又因为 c_{HB^-} 与 K_{a_1} 比较, 不能忽略, 所以

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} c_{\text{HB}^-}}{c_{\text{HB}^-} + K_{a_1}}} \\ &= \left(\sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{-7} \times 0.0500}{0.0500 + 1.2 \times 10^{-2}}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 7.63 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 4.12 \end{aligned}$$

故第一化学计量点可用甲基橙为指示剂。

滴定至第二化学计量点时, 溶液中的成分为 B^{2-} , $c_{\text{B}^{2-}} = \frac{0.100}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此为二元弱碱, 其 $\text{p}K_{b_1} = 14.0 - 6.22 = 7.78$ 。因为 $cK_{b_1} > 10K_w$, $c/K_{b_1} > 100$, 所以可用最简式计算。

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{cK_{b_1}} \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_{b_1} - \lg c) = 4.63 \\ \text{pH} &= 9.37 \end{aligned}$$

故第二化学计量点可用酚酞为指示剂。

5-16 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸 HB 的 $\text{pH} = 3.0$, 问其等浓度的共轭碱 NaB 的 pH 值为多少? (已知 $K_a c > 10K_w$, 且 $c/K_a > 100$ 。)

【解】因为 $K_a c > 10K_w$, 且 $c/K_a > 100$, 所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}, \quad K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c} = \frac{10^{-3.0 \times 2}}{0.1} = 10^{-5.0}$$

HB 的共轭碱 B^- 的 $K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-9.0}$, 因为 $c_{\text{B}^-} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又 $c_{\text{B}^-} K_b = 10^{-10} > 10K_w$, $\frac{c_{\text{B}^-}}{K_b} > 100$, 所以

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{cK_b} = (\sqrt{0.1 \times 10^{-9.0}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 9.0 \end{aligned}$$

5-17 称取 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合试样 0.6850 g , 溶于适量水中。以甲基橙为指示剂, 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定至终点时, 消耗 50.0 mL 。如改用酚酞为指示剂, 用上述 HCl 溶液滴定至终点时, 需消耗多少毫升?

【解】已知 $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{NaHCO}_3} = 84.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

设混合试样中含有 x g Na_2CO_3 。用甲基橙为指示剂, 滴定至终点时, 样品中的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 全部被中和, 所以

$$\frac{2x}{105.99} + \frac{0.6850 - x}{84.01} = 0.200 \times \frac{50.0}{1000}$$

解方程得

$$x = 0.264$$

设改用酚酞为指示剂时, 所需 HCl 溶液的体积为 V mL, 滴定至终点时, 只有 Na_2CO_3 发生反应生成 NaHCO_3 , 所以 $n_{\text{HCl}} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, 即

$$\frac{0.264}{105.99} = 0.200 V$$

$$V = 12.5$$

5-18 称取一元弱酸 HB 0.815 0 g, 溶于适量水中。以酚酞为指示剂, 用 $0.1100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至终点时, 消耗 24.60 mL。在滴定过程中, 当加入 NaOH 溶液 11.00 mL 时, 溶液的 $\text{pH} = 4.80$ 。计算该弱酸 HB 的 $\text{p}K_a$ 值。

【解】用 NaOH 溶液滴定 HB 至终点时

$$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} = (0.1100 \times 24.60) \text{ mmol} = 2.706 \text{ mmol}$$

加入 NaOH 溶液 11.00 mL 时, 组成 $\text{HB}-\text{B}^-$ 缓冲溶液, 此时

$$n_{\text{B}^-} = (0.1100 \times 11.00) \text{ mmol} = 1.210 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{HB}} = (2.706 - 1.210) \text{ mmol} = 1.496 \text{ mmol}$$

因为

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} = 4.80$$

所以

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} = 4.80 - \lg \frac{1.210}{1.496} = 4.89$$

5-19 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 至 $\text{pH} = 8.00$ 。计算终点误差。

【解】

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HAc}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HAc}}^{\text{sp}}}$$

$$[\text{HAc}]_{\text{ep}} = c_{\text{HAc}}^{\text{sp}} \delta_{\text{HAc}} = c_{\text{HAc}}^{\text{sp}} \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

所以

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HAc}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HAc}}^{\text{sp}}} \\ &= \frac{10^{-6.00} - 10^{-8.00}}{0.050} - \frac{10^{-8.00}}{10^{-4.74} + 10^{-8.00}} = -0.05\% \end{aligned}$$

此题也可用林邦公式进行计算。

5-20 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 至第一化学计量点, 若终点 pH 值较化学计量点 pH 值高 0.5 单位。计算终点误差。

【解】已知 $\Delta \text{pH} = 0.5$, 则

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}}} = \frac{10^{0.5} - 10^{-0.5}}{\sqrt{\frac{7.6 \times 10^{-3}}{6.3 \times 10^{-8}}}} = 0.82\%$$

5-21 阿司匹林的有效成分是乙酰水杨酸,现称取阿司匹林试样0.250 g,加入50.00 mL 0.102 0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液,煮沸10 min,冷却后,以酚酞作指示剂用H₂SO₄ 滴定其中过量的碱,消耗0.050 50 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液25.00 mL。计算试样中乙酰水杨酸的质量分数。(已知 $M_{\text{乙酰水杨酸}} = 180.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

【解】 乙酰水杨酸与NaOH反应的化学计量关系为

$$n_{\text{乙酰水杨酸}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 2$$

所以

$$w_{\text{乙酰水杨酸}} = \frac{(50.00 \times 0.102\ 0 - 0.050\ 50 \times 25.00 \times 2) \times 180.16}{2 \times 0.250 \times 1\ 000} = 0.928 = 92.8\%$$

5-22 用 0.100 mol · L⁻¹ NaOH 溶液滴定 0.100 mol · L⁻¹ 盐酸羟胺 (NH₂OH · Cl⁻) 和 0.100 mol · L⁻¹ NH₄Cl 的混合溶液。

- 化学计量点时溶液的pH值为多少?
- 化学计量点时有百分之几的NH₄Cl参加了反应?

【解】 a. 已知 $K_{a_1} = K_{\text{NH}_2\text{OH}} = 1.1 \times 10^{-6}$, $K_{a_2} = K_{\text{NH}_4^+} = 5.5 \times 10^{-10}$ 。滴定至化学计量点时,溶液中主要为NH₄Cl与NH₂OH的混合物,计算[H⁺]的公式为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)/(K_{a_2} + c)}$$

因为

$$K_{a_2}c > 10K_w, \quad K_{a_2} + c \approx c$$

所以

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = (\sqrt{1.1 \times 10^{-6} \times 5.5 \times 10^{-10}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 7.61 \end{aligned}$$

- 计算化学计量点时NH₃的分布分数,即可知道参加反应的NH₄Cl的分数,则

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}^+] + K_{\text{NH}_4^+}} = \frac{5.5 \times 10^{-10}}{2.5 \times 10^{-8} + 5.5 \times 10^{-10}} = 0.022 = 2.2\%$$

即到达化学计量点时有2.2%的NH₄Cl参与反应,生成了NH₃。

5-23 称取一元弱酸HA试样1.000 g,溶于60.0 mL水中,用0.250 0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液滴定。已知中和HA至50%时,溶液的pH=5.00;当滴定至化学计量点时,pH=9.00。计算试样中HA的质量分数。(假设HA的摩尔质量为82.00 g · mol⁻¹。)

【解】 用NaOH溶液滴定至50%时,溶液中[HA]=[A⁻],所以

$$\text{p}K_a = \text{pH} = 5.00$$

滴定至化学计量点时,溶液中生成NaA,根据质子平衡式可计算[HA]的浓度

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = (10^{-5} - 10^{-9}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

pH=9.00 时, 由分布分数可知, 弱酸 HA 的总浓度 c_{HA} 与平衡浓度 $[\text{HA}]$ 的关系是

$$c_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{\delta_{\text{HA}}} = [\text{HA}] \times \frac{[\text{H}^+] + K_a}{[\text{H}^+]} = \left(10^{-5} \times \frac{10^{-9} + 10^{-5}}{10^{-9}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

设滴定至终点时消耗的 NaOH 溶液体积为 V mL, 则

$$0.100 \times (60.0 + V) = 0.250 \ 0V$$

$$V = 40.0$$

试样中 HA 的质量分数为

$$w_{\text{HA}} = \frac{0.100 \times (60.0 + 40.0) \times 82.00}{1.000 \times 1\ 000} = 82.0\%$$

5-24 称取 KCl 和 NaCl 的混合物 0.180 0 g, 溶解后, 将溶液倒入强酸型离子交换树脂柱中, 流出液用 NaOH 溶液滴定, 用去 $0.120 \ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 23.00 mL, 计算其中 KCl 的质量分数。

【解】 设 n_{KCl} 与 n_{NaCl} 分别为混合物中的 KCl 与 NaCl 的物质的量 (mmol), 则

$$\begin{cases} n_{\text{KCl}} + n_{\text{NaCl}} = (0.120 \ 0 \times 23.00) \text{ mmol} = 2.760 \text{ mmol} \\ n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}} + n_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}} = 0.180 \ 0 \times 1\ 000 \end{cases}$$

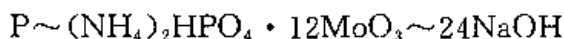
解以上方程组, 得

$$n_{\text{KCl}} = 1.161 \text{ mmol}$$

$$w_{\text{KCl}} = \frac{n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}}}{m_s} = \frac{1.161 \times 74.55}{0.180 \ 0 \times 1\ 000} = 48.09\%$$

5-25 称取钢样 1.000 g, 溶解后, 将其中的磷沉淀为磷钼酸铵。用 20.00 mL $0.100 \ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液溶解沉淀, 过量的 NaOH 用 HNO_3 溶液返滴定至酚酞刚好褪色, 耗去 $0.200 \ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液 7.50 mL。计算钢中 P 和 P_2O_5 的质量分数。

【解】 测定过程中有关物质的量的关系为



所以
$$w_{\text{P}} = \frac{(0.100 \ 0 \times 20.00 - 0.200 \ 0 \times 7.50) \times 30.974}{24 \times 1.000 \times 1\ 000} = 0.065\%$$

$$w_{\text{P}_2\text{O}_5} = w_{\text{P}} \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{2M_{\text{P}}} = 0.065\% \times \frac{141.94}{2 \times 30.974} = 0.149\%$$

5-26 面粉中粗蛋白质含量与氮含量的比例系数为 5.7, 2.449 g 面粉经消化后, 用 NaOH 处理, 将蒸发出的 NH_3 用 100.0 mL $0.010 \ 86 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液吸收, 然后用 $0.012 \ 28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 耗去 15.30 mL。计算面粉中粗蛋白质的质量分数。

$$\begin{aligned}\text{【解】 } w_{\text{蛋白质}} &= \frac{(100.0 \times 0.010\ 86 - 0.012\ 28 \times 15.30) \times 14.007 \times 5.7}{2.449 \times 1\ 000} \\ &= 2.93\%\end{aligned}$$

5-27 在纯水中,甲基橙的理论变色点 $\text{pH}=3.4$,向溶液中加入 NaCl 溶液,使其浓度达到 $0.10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问甲基橙的理论变色点(pH 值)又为多少?

$$\text{【解】 设甲基橙的离解常数为 } K_a^\ominus = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{In}^-] \gamma_{\text{In}^-}}{[\text{HIn}]}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times (0.10 \times 1 + 0.10 \times 1) = 0.10$$

$$\lg \gamma_{\text{In}^-} = -0.512 z^2 \sqrt{I}$$

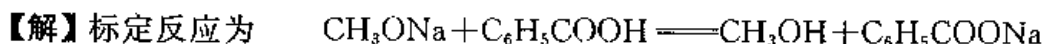
理论变色点时 $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, 所以

$$\lg K_a^\ominus = \lg a_{\text{H}^+} + \lg \gamma_{\text{In}^-}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \gamma_{\text{In}^-} = \text{p}K_a^\ominus - 0.512 \sqrt{I}$$

$$= 3.4 - 0.512 \times \sqrt{0.10} = 3.24$$

5-28 标定甲醇钠溶液时,称取苯甲酸 $0.468\ 0\ \text{g}$,消耗甲醇钠溶液 $25.50\ \text{mL}$,求甲醇钠的浓度。



$$\text{所以 } c_{\text{CH}_3\text{ONa}} = \left(\frac{0.468\ 0 \times 1\ 000}{122.13 \times 25.50} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.150\ 3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5-29 称取不纯 HgO 试样 $0.633\ 4\ \text{g}$,溶解于过量的 KI 溶液后,用 HCl 溶液滴定,耗去 $0.117\ 8\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 $42.59\ \text{mL}$,计算试样中 HgO 的质量分数。

【解】根据反应 $2\text{HgO} + 4\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{I}_2 + \text{I}_2 + 4\text{KOH}$ 可知, $n_{\text{HgO}} : n_{\text{KOH}} = 1 : 2$, 所以

$$w_{\text{HgO}} = \frac{0.117\ 8 \times 42.59 \times 216.59}{2 \times 0.633\ 4 \times 1\ 000} = 85.78\%$$

5-30 取某甲醛溶液 $10.00\ \text{mL}$ 于锥形瓶中,向其中加入过量的盐酸羟胺,让它们充分反应,然后以溴酚蓝为指示剂,用 $0.110\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定反应产生的游离酸,耗去 $28.45\ \text{mL}$ 。计算甲醛溶液的浓度。

【解】根据反应 $\text{HCHO} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HCHNOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ 可知

$$c_{\text{HCHO}} = \frac{n_{\text{HCHO}}}{V_{\text{HCHO}}} = \left(\frac{0.110\ 0 \times 28.45}{10.00} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.313\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

第6章 络合滴定法

知 识 要 点

1. 常用的螯合剂

螯合剂按键合原子分类,可分为以下四大类:

- ① “OO 型”螯合剂,如磺基水杨酸、酒石酸、柠檬酸、乙酰丙酮等;
- ② “NN 型”螯合剂,如氨、乙二胺、联吡啶、邻二氮菲等;
- ③ “NO 型”螯合剂,如 8-羟基喹啉、氨三乙酸及 EDTA 等;
- ④ 含硫螯合剂,如铜试剂、2-巯基苯并噻唑等。

EDTA 是重要的氨羧螯合剂之一,EDTA 与金属离子结合时有六个配位原子,可形成五个五元螯合环,具有很强的络合性能,是常用的络合滴定剂和掩蔽剂。

EDTA 是六元酸,可用 H_6Y^{2+} 表示,有六级离解常数。EDTA 在水中的溶解度不大,其二钠盐溶解度较大。

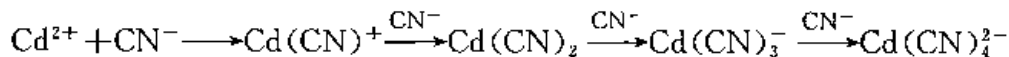
EDTA 与多数金属离子都能形成 1:1 的螯合物,只与少数高价金属离子可形成 1:2 的螯合物,如五价钼。

EDTA 与金属离子的螯合物大多带电荷,有较好的水溶性,而且螯合物形成反应的速度较快。形成的螯合物非常稳定,与无色金属离子形成的螯合物为无色,与有色金属离子形成的螯合物颜色加深。

2. 络合物的平衡常数

(1) 络合物的稳定常数与累积稳定常数

对于 ML_n 型络合物,常使用稳定常数和累积稳定常数表示各级络合物的稳定性。以 Cd^{2+} 与 CN^- 反应为例, Cd^{2+} 与 CN^- 可形成四种形式络合物:



各级稳定常数分别为

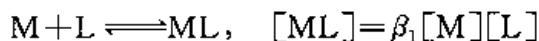
$$K_1 = \frac{[Cd(CN)^+]}{[Cd^{2+}][CN^-]}, \quad K_2 = \frac{[Cd(CN)_2]}{[Cd(CN)^+][CN^-]},$$
$$K_3 = \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd(CN)_2][CN^-]}, \quad K_4 = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd(CN)_3^-][CN^-]}$$

第一级累积稳定常数 $\beta_1 = K_1$, 第二级累积稳定常数 $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$, 第三级累积稳定常

数 $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$, 第四级累积稳定常数 $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ 。

(2) 各级络合物的分布

对于 ML_n 型络合物, 设 M 离子的总浓度为 c_M , 配体 L 的总浓度为 c_L , M 与 L 发生各级络合反应:



⋮



$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]$$

$$= [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \cdots + \beta_n [M][L]^n = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)$$

各级络合物的分布分数分别为

$$\begin{aligned} \delta_M &= \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \\ \delta_{ML} &= \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \\ &\vdots \\ \delta_{ML_n} &= \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \end{aligned}$$

(3) 平均配位数

对于 ML_n 型络合物, 设 M 离子的总浓度为 c_M , 配体的总浓度为 c_L , 配体的平衡浓度为 $[L]$, 则络合物的平均配位数 (又称生成函数) 为

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M}$$

或

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

3. 副反应系数及条件稳定常数

(1) 副反应及副反应系数

① 络合剂 Y 的副反应及副反应系数。

a. EDTA 的酸效应与酸效应系数。用 $[Y']$ 表示未参与主反应的 EDTA 各种存在形式的总浓度, 它与游离的 $[Y]$ 的比值, 称为酸效应系数, 用 $\alpha_{Y(H)}$ 表示。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]} \\
 &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_6} \cdot K_{a_5}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_6} \cdot K_{a_5} \cdot K_{a_4}} + \cdots + \frac{[H^+]^6}{K_{a_6} \cdot K_{a_5} \cdot K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \\
 &= 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \cdots + \beta_6[H^+]^6
 \end{aligned}$$

式中: $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_6$ 是各级累积质子化常数。

b. 共存离子效应。若溶液中存在能与 EDTA 发生络合作用的其他金属离子, 如金属离子 N, 则会存在共存离子的副反应, 共存离子副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 为

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = 1 + K_{NY}[N]$$

若存在多种共存离子 N_1, N_2, \cdots, N_n , 则

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Y(N)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [N_1Y] + [N_2Y] + \cdots + [N_nY]}{[Y]} \\
 &= 1 + K_{N_1Y}[N_1] + K_{N_2Y}[N_2] + \cdots + K_{N_nY}[N_n] \\
 &= \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \cdots + \alpha_{Y(N_n)} - (n-1)
 \end{aligned}$$

c. Y 的总副反应系数 α_Y 为

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$$

② 金属离子 M 的副反应及副反应系数。

溶液中金属离子除参与主反应外, 还可能与 OH^- 形成各种羟基络合物, 或与其他配体(L)形成络合物, 这同样减弱了 M 参与主反应的能力。若用 $[M']$ 表示未参与主反应的金属离子的各种存在形式的总浓度, 它与游离的 $[M]$ 的比值, 称为金属离子副反应系数。

a. 金属离子羟基效应(水解效应)及其副反应系数 $\alpha_{M(OH)}$ 。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{M(OH)} &= \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3] + \cdots + [M(OH)_n]}{[M]} \\
 &= 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + \beta_3[OH]^3 + \cdots + \beta_n[OH]^n
 \end{aligned}$$

式中: $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n$ 是金属离子 M 的各级羟基络合物的累积形成常数。

b. 金属离子与其他配体 L 的配位效应及其副反应系数 $\alpha_{M(L)}$ 。

$$\begin{aligned}
 \alpha_{M(L)} &= \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \\
 &= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \cdots + \beta_n[L]^n
 \end{aligned}$$

式中: $\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n$ 为金属离子 M 与配体 L 的各级络合物的累积形成常数。

若同时存在多种络合剂, 如 A_1, A_2, \cdots, A_n , 则 $\alpha_M = \alpha_{M(A_1)} + \alpha_{M(A_2)} + \cdots + \alpha_{M(A_n)} + (n-1)$ 。但往往只有其中一种或少数几种络合效应是主要的, 金属离子与 OH^- 的副反应也是络合效应中的一种。

③ 络合物 MY 的副反应及副反应系数。

当溶液的酸度较高或碱性较强时,MY 络合物与溶液中的 H^+ 或 OH^- 发生副反应,副反应进行的程度可用相应的副反应系数 α_{MY} 来衡量。

(2) 条件稳定常数

若溶液中同时存在 EDTA 和金属离子 M 的副反应,体系达到平衡时,则

$$\frac{[MY]}{[M'] [Y']} = \frac{[MY]}{[M] \cdot \alpha_M \cdot [Y] \cdot \alpha_Y} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M \cdot \alpha_Y}$$

$$\frac{K_{MY}}{\alpha_M \cdot \alpha_Y} = K'_{MY}$$

式中: K'_{MY} 称为条件稳定常数,亦称表观稳定常数。它是综合了 EDTA 和金属离子 M 等各种副反应影响后,络合物的实际稳定性大小的表征。若用对数形式表示,则有

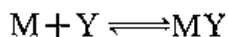
$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$

若络合物 MY 也发生副反应,则

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY}$$

(3) 金属离子缓冲溶液

金属离子与配体平衡时



$$pM = \lg K_{MY} + \lg \frac{[Y]}{[MY]}$$

式中: $pM = -\lg c_M$ 。若加入少量能与 M 作用的其他络合剂时,溶液中大量存在的络合物 MY 离解出 M,即平衡向左移动,以阻止 M 减少;若加入少量金属离子 M,则大量存在的络合剂 Y 将与之络合,即平衡向右移动,从而抑制 M 增大。控制 $[Y]$ 与 $[MY]$ 的比值,可得到 pM 值稳定的溶液,称为金属离子缓冲溶液。

若存在副反应,则以相应的条件稳定常数表示为

$$pM = \lg K'_{MY} + \lg \frac{[Y']}{[MY]}$$

4. 络合滴定的基本原理

(1) 络合滴定曲线

与酸碱滴定相似,在络合滴定中,随着滴定剂的加入,金属离子的浓度逐渐降低,在化学计量点附近发生突然变化,滴定曲线上出现 pM 的突跃。

设金属离子的原始浓度为 c_M , 体积为 V_M (mL), 用等浓度的络合剂 Y 滴定, 滴入的体积为 V_Y (mL), 设 a 为滴定分数, $a = V_Y/V_M$, 则络合滴定曲线方程为

$$K_{MY}[M]^2 + [K_{MY}c_M(a-1) + 1][M] - c_M = 0$$

由络合滴定曲线方程可计算滴定各时刻金属离子的浓度, 绘制出 pM-a 或者 pM- V_Y 的滴定曲线。

若滴定反应存在副反应, 则用 K'_{MY} 代替式中的 K_{MY} , $[M']$ 代替 $[M]$ 。

在化学计量点时, $a = 1$, 则络合滴定曲线方程为

$$K_{MY}[M]_{sp}^2 + [M]_{sp} - c_M^{sp} = 0$$

$$[M]_{sp} \approx \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K_{MY}c_M^{sp}}}{2K_{MY}}$$

一般络合滴定要求 K_{MY} 值较大, 所以 $4K_{MY}c_M^{sp} \gg 1$, 因而可近似得到化学计量点时金属离子的浓度

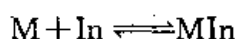
$$[M]_{sp} \approx \sqrt{c_M^{sp}/K_{MY}}$$

滴定曲线的突跃随络合物稳定常数的增大而加大, 随被滴定的金属离子和络合剂浓度增大而加大。只有在被测物浓度与络合物的稳定常数足够大时, 才能用络合滴定法准确测定金属离子浓度。

(2) 金属离子指示剂

金属离子指示剂常是有机显色剂, 它与被滴定金属离子反应生成一种与本身颜色不同的络合物。

金属指示剂与金属离子作用为



其平衡常数为

$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

将上式改写为对数形式

$$pM + \lg \frac{[MIn]}{[In]} = \lg K_{MIn}$$

$[MIn] = [In]$ 为指示剂的理论变色点, 此时 $pM = \lg K_{MIn}$ 。

若指示剂存在副反应, 则 $K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In']}$, 变色点时的 $pM = \lg K'_{MIn}$ 。

(3) 终点误差

络合滴定终点误差公式

$$E_t = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_M^{ep}} \times 100\%$$

林邦终点误差公式

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY}c_M^{sp}}} \times 100\%$$

式中: $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$ 。由终点误差公式可知, K'_{MY} 和 c_M^{sp} 越大, E_t 越小。此外 $\Delta pM'$ 越小, 表示 ep 越靠近 sp , E_t 越小。

5. 准确滴定与分别滴定判别式

(1) 准确滴定判别式

设 $\Delta pM' = \pm 0.2$, 用等浓度的 EDTA 滴定初始浓度为 c_M 的金属离子 M , 若要求终点误差 $|E_t| \leq 0.1\%$, 则由林邦误差公式可得

$$c_M^{sp} K'_{MY} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.001} \right)^2$$

即

$$c_M^{sp} K'_{MY} \geq 10^6 \text{ 或 } \lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 6$$

上式即是单一离子准确滴定判别式。

(2) 分别滴定判别式

若溶液中含 M、N 两种金属离子, 均能与 EDTA 形成络合物, 且 $K'_{MY} > K'_{NY}$, 用 EDTA 滴定时, 首先被滴定的是 M。

设 $\Delta pM' = \pm 0.2$, $|E_t| \leq 0.3\%$, 由林邦误差公式可得 $\lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 5$ 。当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$ 时

$$\lg(c_M^{sp} K'_{MY}) = \lg(c_M^{sp} K_{MY}) - \lg(c_N^{sp} K_{NY}) \geq 5$$

即

$$\Delta \lg(cK') \geq 5$$

上式即为分别滴定的判别式。若满足此条件, 说明 N 不干扰 M 的滴定。

6. 络合滴定中酸度的控制

(1) 单一离子络合滴定的酸度范围控制

① 滴定允许的最高酸度。根据误差公式可知, 若要求终点误差 $|E_t| \leq 0.1\%$, 则准确滴定 M 的判别式为 $\lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 6$ 。若 $c_M^{sp} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则要求 $\lg K'_{MY} \geq 8$ 。由 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$ 可得, $\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$ 。由此式计算得到 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 对应的 pH 值即为滴定允许的最高酸度, 若酸度更高, 则滴定误差不可能在 $|E_t| \leq 0.1\%$ 范围内。

② 滴定允许的最低酸度可由金属的氢氧化物的溶度积求得。如加入适当的辅助络合剂防止金属离子水解沉淀, 可以在更低酸度下滴定。

(2) 分别滴定酸度控制

在多数情况下, 分步滴定在 $\lg K'_{MY}$ 达到最大时进行为宜, 因此滴定允许的最低 pH 值可认为是 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg \alpha_{Y(N)}$ 时的 pH 值。而 pH 值的上限与单独滴定 M 时相同, 即防止生成氢氧化物沉淀时的 pH 值。

7. 提高络合滴定选择性的途径

EDTA 可与很多金属离子形成稳定络合物, 因此滴定时消除干扰, 提高测定选择性是很重要的。若被测离子 M 的 K_{MY} 与干扰离子 N 的 K_{NY} 相差不大, 不能满足用控制酸度的方法分步滴定 M 的条件。这时可加入一种掩蔽剂, 使 N 的浓度降低以至消除, 这种方法称为掩蔽法。按掩蔽反应类型的不同, 掩蔽法可分为络合掩蔽法、沉淀掩蔽法、氧化还原掩蔽法, 其中以络合掩蔽法用得最多。

(1) 络合掩蔽法

加入络合剂 A, 使之掩蔽 N, 可将 A 和 N 的反应看做是 N 和 Y 反应的副反应, 则

$$[N] = \frac{[N']}{\alpha_{N(A)}} \approx \frac{c_N}{\alpha_{N(A)}}$$

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N] = 1 + \frac{c_N^{sp}}{\alpha_{N(A)}} K_{NY} \approx \frac{c_N^{sp}}{\alpha_{N(A)}} K_{NY}$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)} = \Delta \lg K - \lg c_N^{sp} + \lg \alpha_{N(A)}$$

式中: $\Delta \lg K = \lg K_{MY} - \lg K_{NY}$ 。

如在滴定M后,还要测定被掩蔽的N,可加入解蔽剂破坏NA,使N释放出来,这种方法称为解蔽法。

(2) 氧化还原掩蔽法

利用氧化还原反应改变干扰离子N的价态以消除干扰的方法称为氧化还原掩蔽法。例如, Fe^{3+} 与EDTA的络合物的稳定性大于 Fe^{2+} 与EDTA的络合物的稳定性,所以可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 以消除 Fe^{3+} 的干扰。

(3) 沉淀掩蔽法

加入能与干扰离子N生成沉淀的沉淀剂,使N的浓度降低,可在不分离沉淀的情况下直接滴定M的方法称为沉淀掩蔽法。例如, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的稳定常数相近,不能用控制酸度的办法分步滴定。可利用其氢氧化物 K_{sp} 相差较大的性质,在 $\text{pH} \geq 12$ 时滴定 Ca^{2+} ,此时 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而不干扰 Ca^{2+} 的测定。

8. 络合滴定的方式及应用

(1) 直接滴定法

直接滴定法是络合滴定中的基本方法。这种方法是将试样处理成溶液后,调节至所需要的酸度,加入必要的其他试剂和指示剂,直接用EDTA标准溶液滴定。

(2) 返滴定法

返滴定法是在试液中先加入已知量过量的EDTA标准溶液,待被测组分与EDTA络合后,用另一种金属盐类的标准溶液滴定过量的EDTA,根据两种标准溶液的浓度和用量,即可求得被测物质的含量。

(3) 置换滴定法

置换滴定法是利用置换反应,置换出等物质的量的另一金属离子,或置换出EDTA,然后滴定。置换滴定法是提高络合滴定选择性的途径之一。此外,利用置换滴定法的原理,可以改善指示剂指示滴定终点的敏锐性。

(4) 间接滴定法

有些金属离子和非金属离子不与EDTA络合或生成的络合物不稳定,这时可以采用间接滴定法。如草酸根的测定,可通过草酸根与 Ca^{2+} 形成沉淀的反应,将草酸根沉淀为 CaC_2O_4 ,分离出沉淀,洗净并将它溶解,然后用EDTA滴定 Ca^{2+} ,从而求得试样中草酸根的含量。

基础知识测试题

一、选择题

1. 用EDTA直接滴定有色金属离子,终点所呈现的颜色是 ()
(A) 指示剂-金属离子络合物的颜色。

- (B) 游离指示剂的颜色。
(C) EDTA-金属离子络合物的颜色。
(D) 上述(B)与(C)的混合颜色。

2. 在一定酸度下,用EDTA 滴定金属离子M。当溶液中存在干扰离子N 时,影响络合剂总副反应系数大小的因素是 ()

- (A) 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 。
(B) 共存离子副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 。
(C) 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 和共存离子副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 。
(D) 络合物稳定常数 K_{MY} 和 K_{NY} 之比值。

3. 已知 Ac^- 和 Pb^{2+} 能形成络合物,在 $pH=5.5$ 的乙酸缓冲溶液中,用EDTA 滴定等浓度的 Pb^{2+} 至化学计量点时,下列叙述正确的是 ()

- (A) $pPb=pY'$ 。 (B) $pPb=pY$ 。 (C) $pPb'=pY'$ 。 (D) $pPb'=pY$ 。

4. 已知 $\lg K_{ZnY}=16.5$,若用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 溶液,要求 $\Delta pM=0.2$, $E_t=0.1\%$,则滴定时允许的最高酸度是 ()

- (A) $pH \approx 4$ 。 (B) $pH \approx 5$ 。 (C) $pH \approx 6$ 。 (D) $pH \approx 7$ 。

5. 络合滴定中,若 $|E_t| \leq 0.1\%$, $\Delta pM = \pm 0.2$,被测离子M 浓度为干扰离子N 浓度的 $1/10$,欲用控制酸度滴定M,则要求 $\lg K_{MY} - \lg K_{NY}$ 大于 ()

- (A) 5。 (B) 6。 (C) 7。 (D) 8。

6. 在 $pH=5$ 的六亚甲基四胺缓冲溶液中,用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EDTA 溶液滴定同浓度的 Pb^{2+} 溶液,化学计量点时, pY 值等于(已知 $pH=5$ 时, $\lg \alpha_{Y(H)}=6.4$, $\lg K_{PbY}=18.0$) ()

- (A) 6.8。 (B) 7.2。 (C) 10.0。 (D) 13.2。

7. 用EDTA 滴定 Bi^{3+} 时,消除 Fe^{3+} 干扰宜采用 ()

- (A) 加NaOH。 (B) 加抗坏血酸。 (C) 加三乙醇胺。 (D) 加氰化钾。

8. 指出下列叙述中错误的结论。 ()

- (A) 络合剂的酸效应使络合物的稳定性降低。
(B) 金属离子的水解效应使络合物的稳定性降低。
(C) 金属离子的辅助络合效应使络合物的稳定性降低。
(D) 各种副反应均使络合物的稳定性降低。

9. 乙酰丙酮(L)与 Zn^{2+} 形成络合物的 $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ 分别为 5.0 和 8.8,当溶液中络合物的浓度 $[ZnL]=[ZnL_2]$ 时, pL 值应是 ()

- (A) 5.0。 (B) 3.8。 (C) 1.2。 (D) 8.8。

10. 要配制 $pH=4.0$, $pZn=7.9$ 的溶液,所需EDTA 与 Zn^{2+} 的物质的量之比 $n_Y : n_{Zn}$ 为(已知 $pH=4.0$ 时, $\lg K'_{ZnY}=7.9$) ()

- (A) 1:1. (B) 2:1. (C) 1:2. (D) 3:1.

二、填空题

1. 铬黑T(EBT)的离解常数 $pK_{a_2}=6.3$, $pK_{a_3}=11.6$, EBT与 Mg^{2+} 络合物的稳定常数 $K_{Mg-EBT}=10^{7.0}$, 今以EBT为指示剂, 在 $pH=10$ 的氨性缓冲溶液中, 以EDTA溶液滴定 Mg^{2+} , 至终点时的 pMg 为_____。

2. 在一定条件下, 以 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴定等浓度的金属离子M。设其条件稳定常数 $K'_{MY}=10^{12}$, 当滴定误差 $E_t=\pm 0.1\%$ 时, 滴定突跃范围有_____个pM单位。

3. 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴定 20.00 mL 同浓度的金属离子溶液, 当加入量从 19.98 mL 变化到 20.02 mL 时, pM' 改变了2个pM单位, 则MY的条件稳定常数 K'_{MY} 为_____。

4. 用EDTA滴定金属离子M, 若浓度均增加10倍, 则在化学计量点前0.1%, pM值_____; 在化学计量点时, pM值_____; 在化学计量点后0.1%, pM值_____。(填增大、减小或不改变pM单位。)

5. 在某一pH值下, 以 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴定 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金属离子M, 设其条件稳定常数 $\lg K'_{MY}=10.0$, 检测终点时的 $\Delta pM=0.40$, 则 E_t 为_____。

6. 今欲配制 pZn 为11.0的溶液, 若控制 $pH=5.5$, 在 $20 \text{ mL } 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 溶液中应加入同体积浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EDTA溶液。($\lg K_{ZnY}=16.5$; $pH=5.5$ 时, $\lg \alpha_{Y(H)}=5.5$ 。)

7. EDTA络合滴定法中, 常用来消除干扰的方法有_____、_____和_____。

8. PO_4^{3-} 沉淀为 $MgNH_4PO_4$, 将沉淀过滤、洗涤后溶于酸, 用EDTA溶液滴定时须采用返滴法, 其原因是_____。

9. 在pH值为10.0的氨性溶液中, 含 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 各 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴定 Zn^{2+} 时, Mg^{2+} 是否干扰测定: _____(填是与否)。若有干扰, 应如何改变滴定条件: _____。(设 $\Delta pZn'=0.2$, 并要求滴定误差 $|E_t| \leq 0.3\%$; 已知化学计量点时 $[NH_3]=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg K_{ZnY}=16.5$, $\lg K_{MgY}=8.7$ 。)

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. D 2. C 3. C 4. A 5. C
6. D 7. B 8. D 9. B 10. B

二、填空题

1. 5.4
2. 4
3. 2×10^{10}
4. 减小1单位;减小0.5单位;不改变
5. 0.2%
6. 0.040
7. 控制酸度法;掩蔽法;分离干扰法
8. 滴定 Mg^{2+} 必须在 $\text{pH}=10$ 时进行,此时 MgNH_4PO_4 将又重新沉淀致使无法滴定,故需先加EDTA,用返滴定法测定
9. 是;调节酸度、降低 pH 值

习题详解

6-1 从不同资料上查得 $\text{Cu}(\text{I})$ 络合物的常数如下。

Cu-柠檬酸 $K_{\text{不稳}} = 6.3 \times 10^{-15}$

Cu-乙酰丙酮 $\beta_1 = 1.86 \times 10^8, \beta_2 = 2.19 \times 10^{16}$

Cu-乙二胺 逐级稳定常数为 $K_1 = 4.7 \times 10^{10}, K_2 = 2.1 \times 10^9$

Cu-磺基水杨酸 $\lg \beta_2 = 16.45$

Cu-酒石酸 $\lg K_1 = 3.2, \lg K_2 = 1.9, \lg K_3 = -0.33, \lg K_4 = 1.73$

Cu-EDTA $\lg K_{\text{稳}} = 18.80$

Cu-EDTP $\text{p}K_{\text{不稳}} = 15.4$

试按总稳定常数($\lg K_{\text{稳}}$)从大到小,把它们排列起来。

【解】各络合物的总稳定常数如下。

Cu-柠檬酸 $K_{\text{稳}} = 1/K_{\text{不稳}} = 1.6 \times 10^{14}$

Cu-乙酰丙酮 $K_{\text{稳}} = \beta_2 = 2.2 \times 10^{16}$

Cu-乙二胺 $K_{\text{稳}} = K_1 K_2 = 9.9 \times 10^{19}$

Cu-磺基水杨酸 $K_{\text{稳}} = \beta_2 = 10^{16.45} = 2.8 \times 10^{16}$

Cu-酒石酸 $K_{\text{稳}} = K_1 K_2 K_3 K_4 = 10^{3.2+1.9-0.33+1.73} = 3.2 \times 10^6$

Cu-EDTA $K_{\text{稳}} = 10^{18.80} = 6.3 \times 10^{18}$

Cu-EDTP $K_{\text{稳}} = 1/K_{\text{不稳}} = 1/10^{-15.4} = 2.5 \times 10^{15}$

总稳定常数从大到小的顺序是

乙二胺>EDTA>磺基水杨酸>乙酰丙酮>EDTP>柠檬酸>酒石酸

6-2 在 $\text{pH}=9.26$ 的氨性缓冲溶液中,除氨络合物外的缓冲剂总浓度为0.20

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 游离 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算 Cu^{2+} 的 α_{Cu} 。已知 $\text{Cu}(\text{I})-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 络合物的 $\lg\beta_1=4.5$, $\lg\beta_2=8.9$; $\text{Cu}(\text{II})-\text{OH}^-$ 络合物的 $\lg\beta_1=6.0$ 。

【解】在此溶液中能与 Cu^{2+} 络合的络合剂有 NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 OH^- 。

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} - 2$$

因为 $\text{p}K_{\text{NH}_4^+}=9.26$, 所以当 $\text{pH}=9.26$ 时

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.5c = (0.5 \times 0.20) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 \\ &= 1 + 10^{4.51} \times 0.10 + 10^{7.88} \times 0.10^2 + 10^{11.02} \times 0.10^3 + 10^{13.322} \times 0.10^4 \\ &\quad + 10^{12.86} \times 0.10^5 \\ &= 10^{9.36}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)} &= 1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 \\ &= 1 + 10^{4.5} \times 0.10 + 10^{8.9} \times 0.10^2 = 10^{6.9}\end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] = 1 + 10^{6.0} \times 10^{-(14-9.26)} = 10^{1.26}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} - 2 = 10^{9.36}$$

6-3 铬黑 T (EBT) 是一种有机弱酸, 它的 $\lg K_1^{\text{H}}=11.6$, $\lg K_2^{\text{H}}=6.3$, Mg-EBT 的 $\lg K_{\text{MgIn}}=7.0$, 计算在 $\text{pH}=10$ 时的 $\lg K'_{\text{MgIn}}$ 值。

【解】因为 $\lg K_1^{\text{H}}=11.6$, $K_1^{\text{H}}=10^{11.6}$, $\lg K_2^{\text{H}}=6.3$, $K_2^{\text{H}}=10^{6.3}$, 所以

$$\beta_1 = K_1^{\text{H}} = 10^{11.6}, \quad \beta_2 = K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} = 10^{17.9}$$

$\text{pH}=10$ 时

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{EBT}(\text{H})} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 \\ &= 1 + 10^{11.6} \times 10^{-10} + 10^{17.9} \times 10^{-10 \times 2} = 10^{1.6}\end{aligned}$$

$$\lg K'_{\text{MgIn}} = \lg K_{\text{MgIn}} - \lg \alpha_{\text{EBT}(\text{H})} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

6-4 已知 $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$ 为 2.0、5.0、7.0、10.0, $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$ 为 4.0、8.0、14.0、15.0。在浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 M^{2+} 溶液中, 滴加氨水至溶液中的游离 NH_3 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$ 。试问溶液中的主要存在形式是哪一种? 浓度为多大? 若将 M^{2+} 溶液用 NaOH 和氨水调节至 $\text{pH}=13.0$ 且游离 NH_3 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则上述溶液中的主要存在形式是什么? 浓度又为多少?

【解】(1) 第一种情况时

$$\text{pH}=9.0, [\text{OH}^-]=10^{-5.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NH}_3]=10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \\ &= 1 + 10^{2.0} \times 10^{-2.0} + 10^{5.0} \times 10^{-2.0 \times 2} + 10^{7.0} \times 10^{-2.0 \times 3} + 10^{10.0} \times 10^{-2.0 \times 4} \\ &= 1 + 1 + 10 + 10 + 10^{2.0} = 122\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{M}(\text{OH})} &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 \\ &= 1 + 10^{4.0} \times 10^{-5.0} + 10^{8.0} \times 10^{-5.0 \times 2} + 10^{14.0} \times 10^{-5.0 \times 3} + 10^{15.0} \times 10^{-5.0 \times 4}\end{aligned}$$

$$=1+10^{-1.0}+10^{-2.0}+10^{-1.0}+10^{-5.0}=1.21$$

比较以上各项数据可知, $\beta_4[\text{NH}_3]^4$ 最大, 所以 $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为主要存在形式。

$$\alpha_{\text{M}} = \alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{M}(\text{OH})} - 1 = 122$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{M}} \delta_{\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \left(0.10 \times \frac{10^{2.0}}{122} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.082 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 第二种情况时

$$\text{pH}=13.0, [\text{OH}^-]=10^{-1.0} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NH}_3]=10^{-2.0} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{OH})} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4$$

$$= 1 + 10^{4.0} \times 10^{-1.0} + 10^{8.0} \times 10^{-1.0 \times 2}$$

$$+ 10^{14.0} \times 10^{-1.0 \times 3} + 10^{15.0} \times 10^{-1.0 \times 4}$$

$$= 1 + 10^{3.0} + 10^{6.0} + 10^{11.0} + 10^{11.0} = 2.0 \times 10^{11.0}$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4$$

$$= 1 + 10^{2.0} \times 10^{-2.0} + 10^{5.0} \times 10^{-2.0 \times 2} + 10^{7.0} \times 10^{-2.0 \times 3} + 10^{10.0} \times 10^{-2.0 \times 4}$$

$$= 1 + 1 + 10 + 10 + 10^{2.0} = 122$$

比较以上各项数据可知, $\beta_3[\text{OH}^-]^3$ 与 $\beta_4[\text{OH}^-]^4$ 两项最大, 所以 $\text{M}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ 两种存在形式浓度最大。

$$\alpha_{\text{M}} = \alpha_{\text{M}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{M}(\text{OH})} - 1 = 2.0 \times 10^{11.0}$$

$$[\text{M}(\text{OH})_3^-] = c \delta_{\text{M}(\text{OH})_3^-} = \left(0.10 \times \frac{10^{11.0}}{2.0 \times 10^{11.0}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{M}(\text{OH})_4^{2-}] = c \delta_{\text{M}(\text{OH})_4^{2-}} = \left(0.10 \times \frac{10^{11.0}}{2.0 \times 10^{11.0}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6-5 实验测得 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^+$ 溶液中的游离乙二胺浓度为 $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算溶液中 $c_{\text{乙二胺}}$ 和 $\delta_{\text{Ag}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^+}$ 。 Ag^+ 与乙二胺络合物的 $\lg \beta_1 = 4.7, \lg \beta_2 = 7.7$ 。

【解】用 en 表示乙二胺, 由题意可知 $[\text{en}] = 0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\delta_{\text{Ag}(\text{en})^+} = \frac{\beta_1[\text{en}]}{1 + \beta_1[\text{en}] + \beta_2[\text{en}]^2} = \frac{10^{4.7} \times 10^{-2.0}}{1 + 10^{4.7} \times 10^{-2.0} + 10^{7.7} \times 10^{-2.0 \times 2}} = 0.091$$

$$\delta_{\text{Ag}(\text{en})_2^+} = \frac{\beta_2[\text{en}]^2}{1 + \beta_1[\text{en}] + \beta_2[\text{en}]^2} = \frac{10^{7.7} \times 10^{-2.0 \times 2}}{1 + 10^{4.7} \times 10^{-2.0} + 10^{7.7} \times 10^{-2.0 \times 2}} = 0.91$$

$$c_{\text{en}} = [\text{en}] + [\text{Ag}(\text{en})^+] + 2[\text{Ag}(\text{en})_2^+]$$

$$= (0.010 + 0.091 \times 0.10 + 2 \times 0.91 \times 0.10) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 0.20 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6-6 在 $\text{pH}=6.0$ 的溶液中, 含有 $0.020 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.020 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$, 游离酒石酸根 (Tart) 浓度为 $0.20 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等体积的 $0.020 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液, 计算 $\lg K'_{\text{CaY}}$ 和 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 值。已知 Cd^{2+} -Tart 的 $\lg \beta_1 = 2.8, \text{Zn}^{2+}$ -Tart 的 $\lg \beta_1 = 2.4, \lg \beta_2$

$=8.32$, 酒石酸在 $\text{pH}=6.0$ 时的酸效应可忽略不计。

【解】 $\text{pH}=6.0$ 时, 查表可得 $\lg \alpha_{Y(\text{H})}=4.65$

加入等体积的 EDTA 后 $[\text{Tart}]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(1) 求 $\lg K'_{\text{CdY}}$ 。

Cd^{2+} 与 Y 的反应作为主反应, Cd^{2+} 有酒石酸的络合效应, Y 有酸效应和由 Zn^{2+} 产生的共存离子效应, 而 Zn^{2+} 又存在与酒石酸的络合效应。

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{Tart})}=1+\beta_1[\text{Tart}]=1+10^{2.8} \times 0.10=10^{1.81}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{Tart})}=1+\beta_1[\text{Tart}]+\beta_2[\text{Tart}]^2=1+10^{2.4} \times 0.10+10^{8.32} \times 0.10^2=10^{6.32}$$

$$\alpha_{Y(\text{Zn})}=1+K_{\text{ZnY}}[\text{Zn}^{2+}]=1+K_{\text{ZnY}} \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}(\text{Tart})}}$$

$$=1+10^{16.50} \times \frac{0.010}{10^{6.32}}=10^{8.18}$$

$$\alpha_Y=\alpha_{Y(\text{H})}+\alpha_{Y(\text{Zn})}-1=10^{4.65}+10^{8.18}-1=10^{8.18}$$

$$\lg K'_{\text{CdY}}=\lg K_{\text{CdY}}-\lg \alpha_{\text{Cd}}-\lg \alpha_Y=16.46-1.81-8.18=6.47$$

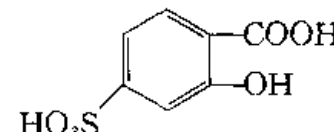
(2) 求 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 。

$$\alpha_{Y(\text{Cd})}=1+K_{\text{CdY}}[\text{Cd}^{2+}]=1+K_{\text{CdY}} \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cd}(\text{Tart})}}=1+10^{16.46} \times \frac{0.010}{10^{1.81}}=10^{12.65}$$

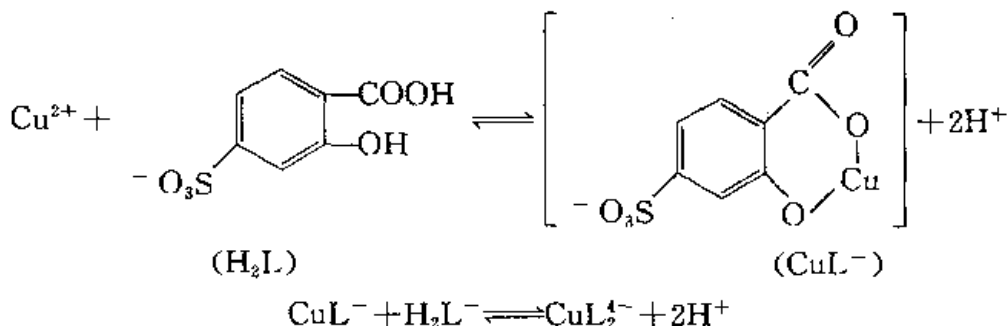
$$\alpha_Y=\alpha_{Y(\text{H})}+\alpha_{Y(\text{Cd})}-1=10^{4.65}+10^{12.65}-1=10^{12.65}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}}=\lg K_{\text{ZnY}}-\lg \alpha_{\text{Zn}}-\lg \alpha_Y=16.50-6.32-12.65=-2.47$$

6-7 应用 Bjerrum 半值点法测定 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的稳定常数。

5-磺基水杨酸结构式为 , 为三元酸, $\lg K_1^{\text{H}}=11.6$, $\lg K_2^{\text{H}}$

$=2.6$ 。按酸碱滴定准确滴定判别式和分别滴定判别式判别, 以 NaOH 滴定只能准确滴定磺基和羧基, 且只有一个 pH 突跃。当在 5-磺基水杨酸溶液中加入适量的 Cu^{2+} , 随着 NaOH 溶液滴加量增大, 溶液 pH 值增大, 发生



当 K_{CuL} 和 K_{CuL_2} 都较大, 且 $K_{\text{CuL}}/K_{\text{CuL}_2} \geq 10^{2.8}$ (若比 $10^{2.8}$ 小一些, 也可测定, 但误差

稍大), 可认为平均配位数 $\bar{n}=0.50$ 时, $\lg K_{\text{CuL}} = p[L]$; $\bar{n}=1.50$ 时, $\lg K_{\text{CuL}_2} = p[L]$ 。

现有甲、乙两溶液各 50.00 mL。甲溶液中含有 5.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸、20.00 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$ 及水; 乙溶液中含有 5.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5-磺基水杨酸、20.00 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$ 、10.00 mL $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 及水。

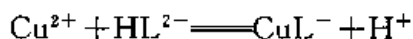
当用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液分别滴定甲、乙溶液至 $\text{pH}=4.30$ 时, 甲溶液消耗 NaOH 溶液 9.77 mL, 乙溶液消耗 10.27 mL。当滴到 $\text{pH}=6.60$ 时, 甲溶液消耗 10.05 mL, 乙溶液消耗 11.55 mL。试问

a. 乙溶液被滴到 $\text{pH}=4.30$ 和 $\text{pH}=6.60$ 时, 所形成的 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的平均配位数各为多少?

b. 乙溶液在 $\text{pH}=4.30$ 时, Cu^{2+} -5-磺基水杨酸络合物的 K'_{CuL} 为多大?

c. 计算 Cu^{2+} -5-磺基水杨酸的 K_{CuL} 和 K_{CuL_2} 值。

【解】a. $\text{pH}=4.30$ 时, 乙溶液比甲溶液多消耗了 NaOH 溶液, 多消耗的碱用于中和 Cu^{2+} 与磺基水杨酸络合时产生的 H^+ 。络合时发生以下反应



设多消耗的 NaOH 的量为 n_{NaOH} , 则 $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CuL}^-}$, 此时

$$\bar{n} = \frac{n_{\text{CuL}^-}}{n_{\text{Cu}}} = \frac{0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{0.01000 \times 10.00} = 0.50$$

同理, 滴定到 $\text{pH}=6.60$ 时 $\bar{n} = \frac{0.1000 \times (11.55 - 10.05)}{0.01000 \times 10.00} = 1.5$

b. $\text{pH}=4.30$ 时, 因为 $\bar{n}=0.50$, 所以 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuL}^-]$, 则

$$\begin{aligned} [\text{L}'] &= \left[\frac{0.1000 \times 5.00 - 0.1000 \times (10.27 - 9.77)}{50.00 + 10.27} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 7.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

所以 $K'_{\text{CuL}} = \frac{[\text{CuL}^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}']} = \frac{1}{7.5 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^2$

c. $\text{pH}=4.30$ 时, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuL}^-]$, 所以

$$\begin{aligned} [\text{L}] &= \delta_{\text{L}}[\text{L}'] = \frac{[\text{L}']}{1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}}K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2} \\ &= \left(\frac{7.5 \times 10^{-3}}{1 + 10^{11.6} \times 10^{-4.30} + 10^{11.6} \times 10^{2.60} \times 10^{-4.30 \times 2}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 10^{-9.4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_{\text{CuL}} = \frac{[\text{CuL}^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]} = \frac{1}{10^{-9.4}} = 10^{9.4}$$

$\text{pH}=6.60$ 时, 因为 $\bar{n}=1.5$, 所以 $[\text{CuL}_2^{4-}] = [\text{CuL}^-]$, 则

$$\begin{aligned} [\text{L}'] &= \left[\frac{0.1000 \times 5.00 - 0.1000 \times (11.55 - 10.05)}{50.00 + 11.55} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 10^{-2.2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [L] &= \delta_L [L'] = \frac{[L']}{1 + K_1^H [H^+] + K_1^H K_2^H [H^+]^2} \\
 &= \left(\frac{10^{-2.2}}{1 + 10^{11.6} \times 10^{-6.60} + 10^{11.6} \times 10^{2.60} \times 10^{-6.60 \times 2}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 &= 10^{-7.2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$K_{\text{CuL}_2} = \frac{[\text{CuL}_2^{4-}]}{[\text{CuL}^-][L]} = \frac{1}{10^{-7.2}} = 10^{7.2}$$

6-8 浓度均为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液, 加入过量 KI, 使终点时游离 I^- 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $\text{pH}=5.0$ 时, 以二甲酚橙作指示剂, 用等浓度的 EDTA 溶液滴定其中的 Zn^{2+} , 计算终点误差。

【解】此题条件下 Zn^{2+} 无副反应, Y 有酸效应和 Cd^{2+} 产生的共存离子效应。

$$[\text{I}^-]_{\text{ep}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Cd(I)}} &= 1 + \beta_1 [\text{I}^-] + \beta_2 [\text{I}^-]^2 + \beta_3 [\text{I}^-]^3 + \beta_4 [\text{I}^-]^4 \\
 &= 1 + 10^{2.10} + 10^{3.43} + 10^{4.49} + 10^{5.41} = 10^{5.46}
 \end{aligned}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = c_{\text{Cd}} / \alpha_{\text{Cd(I)}} = 0.00500 / 10^{5.46} = 10^{-7.76}$$

$$\alpha_{\text{Y(Cd)}} = 1 + K_{\text{CdY}} [\text{Cd}^{2+}] = 1 + 10^{16.46} \times 10^{-7.76} = 10^{8.70}$$

$$\text{pH}=5.0 \text{ 时} \quad \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45, \alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Cd)}} - 1 = 10^{8.70}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 16.50 - 8.70 = 7.80$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} \times (7.80 + 2.30) = 5.05$$

$\text{pH}=5.0$, 以二甲酚橙作指示剂时, $\text{pZn}'_{\text{ep}} = 4.80$, 所以

$$\Delta \text{pZn}' = 4.80 - 5.05 = -0.25$$

$$E_t = \frac{10^{-0.25} - 10^{0.25}}{\sqrt{0.00500 \times 10^{7.80}}} \times 100\% = -0.22\%$$

6-9 欲要求 $|E_t| \leq 0.2\%$, 实验检测终点时, $\Delta \text{pM} = 0.38$, 用 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定等浓度的 Bi^{3+} , 允许的最低 pH 值为多少? 若检测终点时, $\Delta \text{pM} = 1.0$, 则允许的最低 pH 值又为多少?

【解】根据准确滴定的判别式可知

$$\lg K' c_{\text{M}}^{\text{sp}} \geq 2\text{p}E_t + 2\lg |10^{\Delta \text{pM}} - 10^{-\Delta \text{pM}}|$$

当 $\Delta \text{pM} = 0.38$ 时

$$\lg K' c_{\text{M}}^{\text{sp}} \geq 2 \times (-\lg 0.002) + 2 \times \lg (10^{0.38} - 10^{-0.38}) = 2 \times 2.70 + 2 \times \lg 1.98 = 6.0$$

因为 $c_{\text{M}}^{\text{sp}} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以

$$\lg K' \geq 6.0 + 2.0 = 8.0$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K - 8.0 = 27.94 - 8.0 = 19.94$$

查表得此时对应的 $\text{pH} = 0.63$, 所以允许的最低 pH 值为 0.63。

当 $\Delta pM = 1.0$ 时

$$\lg K' c_M^{\text{sp}} \geq 2 \times 2.70 + 2 \times 1.0 = 7.4, \lg K' \geq 9.4$$

所以

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K - 9.4 = 27.94 - 9.4 = 18.54$$

查表得此时对应的 $pH = 0.90$, 所以允许的最低 pH 值为 0.90 。

6-10 用返滴定法测定铝时, 首先在 $pH \approx 3.5$ 时加入过量的 EDTA 溶液, 使 Al^{3+} 络合, 试用计算方法说明选择此 pH 值的理由, 假定 Al^{3+} 的浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

【解】 通过计算可得到滴定 Al^{3+} 时的最大酸效应系数

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{AlY} - 8 = 16.3 - 8 = 8.3$$

查表得此时对应的 $pH \approx 4$, 所以滴定允许的最低 pH 值为 4 。

根据 $Al(OH)_3$ 的 K_{sp} , 计算开始出现沉淀时的酸度, 则

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[Al^{3+}]}} = \left(\sqrt[3]{\frac{1.3 \times 10^{-33}}{0.010}} \right) \text{ mol} \cdot L^{-1} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = 3.7$$

若 $pH > 3.7$, 则发生水解, 产生沉淀, 所以滴定 Al^{3+} 允许的最高 pH 值为 3.7 , 而 $pH < 4$ 时又不能准确滴定, 因此先在较大的酸度 ($pH = 3.5$) 下加入过量的 EDTA 溶液, 以保证 Al^{3+} 与 EDTA 充分反应, 然后再用锌标准溶液或铜标准溶液在 pH 值较高 ($pH = 5 \sim 6$) 时进行返滴定。

6-11 浓度均为 $0.020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 混合溶液, 欲在 $pH = 6.0$ 时, 用等浓度的 EDTA 溶液滴定其中的 Cd^{2+} , 试问

a. 用 KI 掩蔽其中的 Hg^{2+} , 使终点时游离 I^- 浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 能否完全掩蔽? $\lg K'_{CdY}$ 为多大?

b. 已知二甲酚橙与 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 都显色, 在 $pH = 6.0$ 时, $\lg K'_{CdIn} = 5.5$, $\lg K'_{HgIn} = 9.0$, 能否用二甲酚橙作 Cd^{2+} 的指示剂?

c. 滴定 Cd^{2+} 时若用二甲酚橙作指示剂, 终点误差为多大?

d. 若终点时, 游离 I^- 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 按第三种方法进行, 终点误差又为多大?

【解】 Hg^{2+} 与 I^- 的络合物的累积稳定常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 12.87 、 23.82 、 27.60 和 29.83 。 Cd^{2+} 与 I^- 的络合物的累积稳定常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 2.10 、 3.43 、 4.49 和 5.41 。

$$a. \quad \alpha_{Hg(I)} = 1 + \beta_1 [I^-] + \beta_2 [I^-]^2 + \beta_3 [I^-]^3 + \beta_4 [I^-]^4 = 10^{22.03}$$

$$[Hg^{2+}] = \left(\frac{0.010}{10^{22.03}} \right) \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^{-24.03} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\alpha_{Y(Hg)} = 1 + K_{HgY} [Hg^{2+}] = 1 + 10^{21.7} \times 10^{-24.03} \approx 1$$

Hg^{2+} 可以完全掩蔽。

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{I})} = 1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4 = 10^{0.41}$$

$$\lg K'_{\text{CdY}} = \lg K_{\text{CdY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{Cd}} = 16.46 - 4.65 - 0.41 = 11.40$$

b. 已知 $\text{pH} = 6.0$ 时, $\text{pH}_{\text{gep}} = 9.0$, 由上面计算可知, $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-24.03} \ll 10^{-9.0}$, 所以二甲酚橙可作滴定 Cd^{2+} 的指示剂。

c. 已知 $\text{pH} = 6.0$ 时, $\text{pCd}_{\text{sp}} = 5.5$ 。

$$\text{pCd}_{\text{sp}} = \frac{1}{2}(\lg K' - \lg c_{\text{Cd}}) = \frac{1}{2} \times (11.40 + 2) = 6.7$$

$$\Delta \text{pCd} = 5.5 - 6.7 = -1.2$$

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{\Delta \text{pCd}} - 10^{-\Delta \text{pCd}}}{\sqrt{c_{\text{Cd}}^0 K'_{\text{CdY}}}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{-1.2} - 10^{1.2}}{\sqrt{0.01 \times 10^{11.40}}} \times 100\% = -0.032\% \end{aligned}$$

d. 若 $[\text{I}^-] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{I})} = 1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4 = 10^{4.30}$$

$$\lg K'_{\text{CdY}} = \lg K_{\text{CdY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{Cd}} = 16.46 - 4.65 - 4.30 = 7.51$$

$$\text{pCd}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \times (7.51 + 2.00) = 4.76, \quad \Delta \text{pCd} = 5.5 - 4.76 = 0.74$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pCd}} - 10^{-\Delta \text{pCd}}}{\sqrt{c_{\text{Cd}}^0 K'_{\text{MY}}}} \times 100\% = \frac{10^{0.74} - 10^{-0.74}}{\sqrt{0.01 \times 10^{7.51}}} \times 100\% = 0.9\%$$

6-12 在 $\text{pH} = 5.0$ 的缓冲溶液中, 用 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 溶液, 以二甲酚橙作指示剂, 在下述情况下, 终点误差各是多少?

a. 使用 HAc-NaAc 缓冲溶液, 终点时, 缓冲剂总浓度为 $0.31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

b. 使用六亚甲基四胺缓冲溶液(不与 Pb^{2+} 络合)。已知 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的 $\beta_1 = 10^{1.9}$, $\beta_2 = 10^{3.8}$, $\text{pH} = 5.0$ 时, $\lg K'_{\text{PbIn}} = 7.0$, HAc 的 $K_a = 10^{-4.74}$ 。

【解】a. 根据分布分数可计算 $\text{pH} = 5.0$ 时 Ac^- 的浓度, 则

$$[\text{Ac}^-] = c_{\text{Ac}^-} = 0.31 \times \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{Ac})} = 1 + \beta_1[\text{Ac}^-] + \beta_2[\text{Ac}^-]^2 = 10^{2.43}$$

$$\lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{Pb}} = 18.04 - 6.45 - 2.43 = 9.16$$

$$\text{pPb}_{\text{sp}} = \frac{1}{2}(\lg K' - \lg c_{\text{Pb}}) = \frac{1}{2} \times (9.16 - \lg 10^{-3}) = 6.08$$

$$\text{pPb}'_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{PbIn}} = 7.0 - 2.43 = 4.57$$

$$\Delta \text{pPb} = 4.57 - 6.08 = -1.51$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pPb}} - 10^{-\Delta \text{pPb}}}{\sqrt{c_{\text{Pb}}^0 K'_{\text{PbY}}}} \times 100\% = \frac{10^{-1.51} - 10^{1.51}}{\sqrt{0.0010 \times 10^{9.16}}} \times 100\% = -2.7\%$$

$$\text{b.} \quad \lg K'_{\text{PbY}} = 18.04 - 6.45 = 11.59$$

$$\text{pPb}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K' - \lg c_{\text{Pb}}) = \frac{1}{2} \times (11.59 + 3.0) = 7.3$$

$$\text{pPb}'_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{PbIn}} = 7.0$$

$$\Delta \text{pPb} = 7.0 - 7.3 = -0.3$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pPb}} - 10^{-\Delta \text{pPb}}}{\sqrt{c_{\text{Pb}}^{\text{sp}} K'_{\text{PbY}}}} \times 100\% = \frac{10^{-0.3} - 10^{0.3}}{\sqrt{0.0010 \times 10^{11.59}}} \times 100\% = -0.008\%$$

6-13 在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$, 若以 PAN 作指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液滴定至终点, 计算终点误差。(终点时, 游离氨为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pCu}_{\text{ep}}=13.8$ 。)

【解】 Cu^{2+} 与 NH_3 各级累积稳定常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$ 分别为 4.31、7.98、11.02、13.32、12.86。

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 \\ &= 1 + 10^{4.31} + 10^{7.98} + 10^{11.02} + 10^{13.32} + 10^{12.86} \\ &= 10^{9.36} \end{aligned}$$

$$\text{pH}=10 \text{ 时} \quad \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1.70, \quad \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} - 1 = 1.70 + 10^{9.36} - 1 \approx 10^{9.36}$$

$$\text{所以} \quad \lg K'_{\text{CuY}} = \lg K_{\text{CuY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{Cu}} = 18.80 - 0.45 - 9.36 = 8.99$$

$$\text{pCu}'_{\text{ep}} = \text{pCu}_{\text{ep}} - \lg \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 13.8 - 9.36 = 4.44$$

$$\text{pCu}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (K'_{\text{CuY}} + \text{pCu}_{\text{sp}}) = \frac{1}{2} \times (8.99 + 2.00) = 5.50$$

$$\Delta \text{pCu} = 4.44 - 5.50 = -1.06$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pCu}} - 10^{-\Delta \text{pCu}}}{\sqrt{c_{\text{Cu}}^{\text{sp}} K'_{\text{CuY}}}} \times 100\% = \frac{10^{-1.06} - 10^{1.06}}{\sqrt{0.010 \times 10^{8.99}}} \times 100\% = -0.36\%$$

6-14 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液滴定浓度为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{La}^{3+}$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 混合溶液中的 La^{3+} , 设 $\Delta \text{pLa}' = 0.2$, 欲要求 $E_t \leq 0.3\%$ 时, 则适宜酸度范围为多少? 若指示剂不与 Mg^{2+} 显色, 则适宜酸度范围又为多少? 若以二甲酚橙作指示剂, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.1 \alpha_{\text{Y}(\text{Mg})}$ 时, 滴定 La^{3+} 的终点误差为多少? 已知 $\lg K'_{\text{LaIn}}$ 在 $\text{pH}=4.5, 5.0, 5.5, 6.0$ 时分别为 4.0、4.5、5.0、5.6, 且 Mg^{2+} 与二甲酚橙不显色; $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}} = 10^{-18.8}$ 。

【解】 a. 在 La^{3+} 与 Mg^{2+} 共存的混合溶液中滴定 La^{3+} , 当 $\Delta \text{pLa}' = 0.2$ 时, 要求 $E_t \leq 0.3\%$, 则应满足选择滴定的条件

$$\lg(K_{\text{LaY}} c_{\text{La}}^{\text{sp}}) - \lg(K_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) \geq 5$$

因 $\lg(K_{\text{LaY}}c_{\text{La}}^{\text{sp}}) - \lg(K_{\text{MgY}}c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) = \lg(10^{15.4} \times 0.010) - \lg(10^{8.7} \times 0.025) > 5$

故由上式可知,可以在混合溶液中滴定 La^{3+} 。

在 La^{3+} 与 Mg^{2+} 共存的混合溶液中,当 K'_{LaY} 达到最大时滴定比较有利,因此 $\alpha_{\text{Y(H)}} = \alpha_{\text{Y(Mg)}}$ 时对应的酸度可粗略地作为滴定 La^{3+} 的最高酸度, $\alpha_{\text{Y(H)}} = \alpha_{\text{Y(Mg)}} = 1 + K_{\text{MgY}}c_{\text{Mg}} = 10^{8.7} \times 0.025 = 10^{7.1}$,查表可知, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 7.1$ 时对应的 $\text{pH} \approx 4.7$,所以说滴定的最高酸度为 $\text{pH} = 4.7$ 。

滴定时的最低酸度由 La^{3+} 水解产生沉淀时的 pH 值求得,则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{La}}}} = \left(\sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{0.01}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.4$$

Mg^{2+} 水解发生沉淀也不利于 La^{3+} 的滴定,求 Mg^{2+} 水解产生沉淀时的 pH 值,则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Mg}}}} = \left(\sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.025}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.4$$

Mg^{2+} 水解产生沉淀的 pH 值较高,当 La^{3+} 水解产生沉淀时 Mg^{2+} 不会产生沉淀。所以滴定 La^{3+} 的酸度在 $\text{pH} = 4.7 \sim 8.4$ 范围内。

b. 若指示剂不与 Mg^{2+} 显色,且 $\lg(K_{\text{LaY}}c_{\text{La}}^{\text{sp}}) - \lg(K_{\text{MgY}}c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) \geq 5$,即 Mg^{2+} 不干扰 La^{3+} 的滴定,则滴定的酸度范围与 La^{3+} 独立存在时一样。

根据终点误差公式 $E_t = \frac{10^{\Delta \text{pLa}'} - 10^{-\Delta \text{pLa}'}}{\sqrt{c_{\text{La}}^{\text{sp}} K'_{\text{LaY}}}} \times 100\%$ 可知,当 $\Delta \text{pLa}' = 0.2$, $E_t \leq 0.3\%$

时

$$c_{\text{La}}^{\text{sp}} K'_{\text{LaY}} \geq \left(\frac{10^{\Delta \text{pLa}'} - 10^{-\Delta \text{pLa}'}}{E_t} \right)^2 = \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.003} \right)^2 = 1.0 \times 10^5$$

又因为 $c_{\text{La}}^{\text{sp}} = 0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以 $K'_{\text{LaY}} \geq \frac{1.0 \times 10^5}{0.010} = 1.0 \times 10^7$

查表得

$$K_{\text{LaY}} = 10^{15.5}$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{LaY}} - \lg K'_{\text{LaY}} \leq 15.5 - 7.0 = 8.5$$

查表可知, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.5$ 时 $\text{pH} \approx 4.0$,所以最低 pH 值应为 4.0。

滴定时的最低酸度仍由 La^{3+} 水解产生沉淀时的 pH 值求得,即 $\text{pH} = 8.4$ 。所以滴定酸度在 $\text{pH} = 4.0 \sim 8.4$ 范围内。

c. 当 $\alpha_{\text{Y(H)}} = 0.1 \alpha_{\text{Y(Mg)}}$ 时

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = 0.1 \alpha_{\text{Y(Mg)}} = 0.1 K_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}} = 0.1 \times 10^{8.7} \times 0.025 = 10^{6.1}$$

此时 $\text{pH} = 5.2$, $\alpha_{\text{Y}} \approx \alpha_{\text{Y(Mg)}} = 10^{7.1}$, $\lg K'_{\text{LaY}} = \lg K_{\text{LaY}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 15.5 - 7.1 = 8.4$

由已知条件可查得此酸度条件下 $\text{pLa}_{\text{ep}} = 4.7$,又因为

$$pLa_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K' - \lg c_{La}) = \frac{1}{2} \times (8.4 + 2) = 5.2$$

$$\Delta pLa = 4.7 - 5.2 = -0.5$$

$$\text{所以终点误差为 } E_t = \frac{10^{-0.5} - 10^{0.5}}{\sqrt{10^{-2.0} \times 10^{8.4}}} \times 100\% = -0.2\%$$

6-15 溶液中含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Th^{4+} 、 La^{3+} ，用 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定，试设计以二甲酚橙作指示剂的测定方法。已知 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 的 $K_{sp} = 10^{-44.89}$ ， $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = 10^{-18.8}$ ，二甲酚橙与 La^{3+} 及 Th^{4+} 的 $\lg K'_{\text{Min}}$ 如下：

pH	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
$\lg K'_{\text{LaIn}}$	不显色					4.0	4.5	5.0	5.5
$\lg K'_{\text{ThIn}}$	3.6	4.9		6.3					

【解】 $\lg K_{\text{ThY}} = 23.3$ ， $\lg K_{\text{LaY}} = 15.5$ ， $c_{\text{Th}}^0 = c_{\text{La}}^0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Delta \lg(Kc) = \lg(10^{23.3} \times 10^{-2.0}) - \lg(10^{15.5} \times 10^{-2.0}) = 7.8 > 5$$

所以在 La^{3+} 存在时可通过控制酸度滴定 Th^{4+} 。

(1) 确定滴定 Th^{4+} 的酸度范围。

当 $\alpha_{Y(\text{H})} = \alpha_{Y(\text{La})}$ 时，对应的酸度即为滴定的最高酸度。 $\alpha_{Y(\text{H})} = K_{\text{LaY}} c_{\text{La}} = 10^{15.5} \times 10^{-2.0} = 10^{13.5}$ ，查表可得，此时 $\text{pH} = 2.0$ 。

根据 K_{sp} 可计算滴定的最低酸度。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{c_{\text{Th}}}} = \left(\sqrt[4]{\frac{10^{-44.89}}{0.01}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-10.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.3$$

所以可在 $\text{pH} = 2.0 \sim 3.3$ 之间滴定 Th^{4+} ，而在 $\text{pH} = 1.0 \sim 2.5$ 的酸度范围内， La^{3+} 与指示剂不显色，所以滴定酸度在 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 的范围内为宜。

计算 $\text{pH} = 2.0$ 时滴定 Th 的终点误差：

$$\lg K'_{\text{ThY}} = \lg K_{\text{ThY}} - \lg \alpha_Y = 23.3 - 13.8 = 9.5$$

$$p\text{Th}_{sp} = \frac{1}{2}(pc_{\text{Th}}^0 + \lg K_{\text{ThY}}) = 5.8, \quad p\text{Th}_{ep} = 4.9$$

$$\Delta p\text{Th} = -0.9$$

$$E_t = \frac{10^{-0.9} - 10^{0.9}}{\sqrt{10^{9.5} \times 10^{-2}}} \times 100\% = 0.1\%$$

(2) 滴定了混合溶液中的 Th^{4+} 后，确定滴定 La^{3+} 的酸度条件。

因为 $\alpha_{Y(\text{H})} = \lg K_{\text{LaY}} - 8 = 15.5 - 8 = 7.5$ ，查表可得此条件下 $\text{pH} = 4.5$ 。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{La}}}} = \left(\sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{0.010}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.4$$

所以可在 $\text{pH} = 4.5 \sim 8.4$ 之间滴定 La^{3+} 。

根据题目中提供的数据, 计算不同 pH 值时滴定 La 的终点误差的数据如下:

pH	$\lg K'$	pLa_{sp}	pLa_{ep}	ΔpLa	E_t
4.5	8.1	5.0	4.0	-1.0	-0.9%
5.0	9.05	5.5	4.5	-1.0	-0.3%
5.5	10.0	6.0	5.0	-1.0	-0.1%
6.0	10.85	6.4	5.5	-0.9	-0.03%

从以上的数据判断, $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ 时, 滴定的终点误差较小。

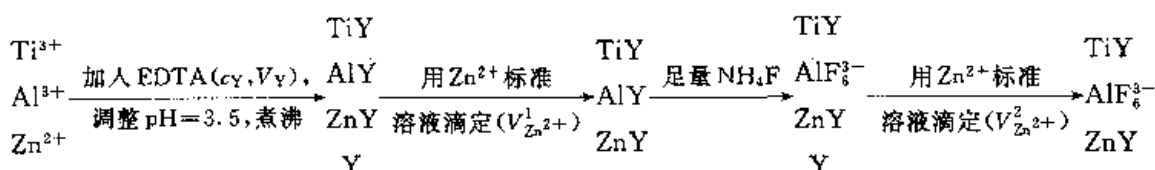
(3) 滴定方法。

先调节溶液酸度, 加入 $\text{pH} = 2.0$ 的缓冲溶液, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至终点, 记录 EDTA 标准溶液消耗的体积 V_1 , 以此计算溶液中 Th^{4+} 的含量。再用碱调节溶液 pH 值, 并加入 $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ 的缓冲溶液 (如六亚甲基四胺-盐酸缓冲溶液), 再继续用 EDTA 标准溶液滴定至终点, 记录 EDTA 标准溶液消耗的体积 V_2 , 以此计算 La^{3+} 的含量。

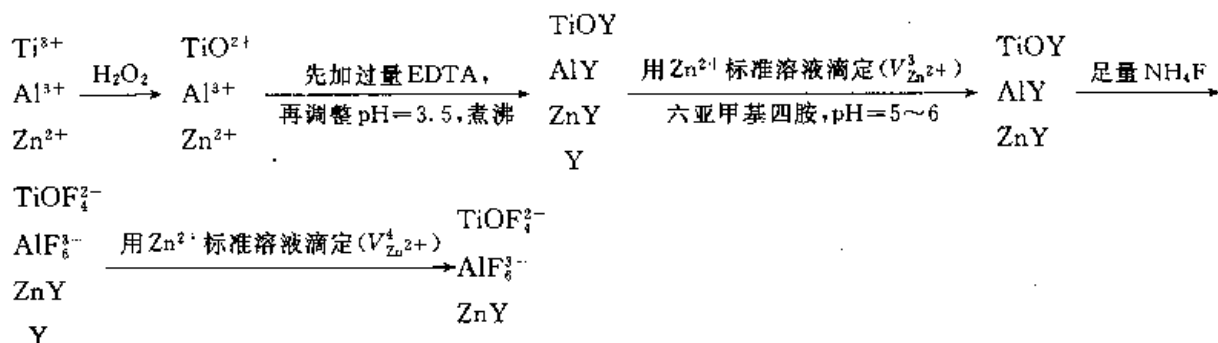
6-16 利用掩蔽剂定性设计在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时测定 Zn^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Al^{3+} 混合溶液中各组分浓度的方法 (以二甲酚橙作指示剂)。

【解】测定方法设计如下。

(1) 取一份试液。



(2) 另取相同量试液。



由此可得

$$n_{\text{Ti}^{3+}} + n_{\text{Al}^{3+}} + n_{\text{Zn}^{2+}} = c_Y V_Y - c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}^1$$

$$n_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}^2$$

$$n_{\text{Ti}^{3+}} + n_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}^4$$

$$n_{\text{Ti}^{3+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}^4 - n_{\text{Al}^{3+}}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = c_Y V_Y - c_{\text{Zn}^{2+}} V_{\text{Zn}^{2+}}^1 - n_{\text{Ti}^{3+}} - n_{\text{Al}^{3+}}$$

6-17 测定水泥中 Al^{3+} 时,因为含有 Fe^{3+} ,所以先在 $\text{pH}=3.5$ 条件下加入过量 EDTA,加热煮沸,再以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准溶液返滴定过量的 EDTA。然后调节 $\text{pH}=4.5$,加入 NH_4F ,继续用硫酸铜标准溶液滴至终点。若终点时, $[\text{F}^-]$ 为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CuY}]$ 为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算 FeY 有百分之几转化为 FeF_3 。试问用此法测 Al^{3+} 时要注意什么问题? ($\text{pH}=4.5$ 时, $\lg K'_{\text{CuY}}=8.3$ 。)

【解】查表可得 $\lg K_{\text{CuY}}=18.80$, $\lg K_{\text{FeY}}=25.1$

Fe^{3+} - F^- 络合物稳定常数 $\lg \beta_3=12.06$

$\text{pH}=4.5$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=7.44$, $\text{pCu}_{\text{ep}}=8.3$

所以 $\lg K'_{\text{CuY}}=18.80-7.44=11.36$

$$\lg K'_{\text{FeY}}=25.1-7.44=17.66$$

终点时 $[\text{CuY}]=0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$[\text{Y}]_{\text{ep}} = \frac{[\text{CuY}]}{[\text{Cu}]_{\text{ep}} K'_{\text{CuY}}} = \left(\frac{0.010}{10^{-8.3} \times 10^{11.36}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.06} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因溶液中存在 F^- , 如下平衡式成立

$$[\text{Fe}] = \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{F}^-]^3 \beta_3}, \quad K'_{\text{FeY}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}][\text{Y}]}$$

所以

$$\frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{FeF}_3] + [\text{FeY}]} \approx \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{FeY}]} = \frac{[\text{F}^-]^3 \beta_3}{K'_{\text{FeY}} [\text{Y}]} = \frac{0.10^3 \times 10^{12.06}}{10^{17.66} \times 10^{-5.06}} = 0.029\%$$

用此法测定铝时,应在低 pH 值时加入过量的 EDTA,使 Al^{3+} 充分络合,并保证用铜盐返滴至终点时 $[\text{CuY}]$ 较大,因为终点时 $[\text{CuY}]$ 越小,用氟化物掩蔽三价铁的能力越弱。

6-18 测定铅锡合金中 Pb、Sn 含量时,称取试样 0.2000 g ,用 HCl 溶解后,准确加入 $50.00 \text{ mL } 0.03000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液及 50 mL 水,加热煮沸 2 min ,冷后,用六亚甲基四胺将溶液调至 $\text{pH}=5.5$,加入少量 1,10-邻二氮菲,以二甲酚橙作指示剂,用 $0.03000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 标准溶液滴定,用去 3.00 mL 。然后加入足量 NH_4F ,加热至 40°C 左右,再用上述 Pb^{2+} 标准溶液滴定,用去 35.00 mL 。计算试样中 Pb 和 Sn 的质量分数。

【解】此题的测定过程是先加入足够量的 EDTA,使被测物 Pb 与 Sn 的离子形成

络合物,然后用 Pb^{2+} 标准溶液返滴定过量的EDTA;再用氟化物使EDTA从 SnY 的络合物中释放出来,用 Pb^{2+} 标准溶液滴定。

$$w_{\text{Sn}} = \frac{0.030\,00 \times 35.00 \times 118.71}{0.200\,0 \times 1\,000} = 62.32\%$$

$$w_{\text{Pb}} = \frac{(50.00 - 3.00 - 35.00) \times 0.030\,00 \times 207.2}{0.200\,0 \times 1\,000} = 37.30\%$$

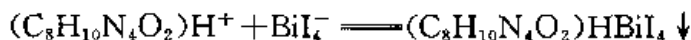
6-19 测定锆英石中 ZrO_2 、 Fe_2O_3 含量时,称取1.000 g试样,以适当的熔样方法制成200.0 mL试样溶液。移取50.00 mL试液,调至 $\text{pH}=0.8$,加入盐酸羟胺还原 Fe^{3+} ,以二甲酚橙为指示剂,用 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴定,用去10.00 mL。加入浓硝酸,加热,使 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,将溶液调至 $\text{pH} \approx 1.5$,以磺基水杨酸作指示剂,用上述EDTA溶液滴定,用去20.00 mL。计算试样中 ZrO_2 和 Fe_2O_3 的质量分数。

【解】此题是用连续滴定的方法测定锆和铁。分解试样后,先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,因为 ZrY 的稳定常数比 Fe(II)Y 大得多,可用控制酸度的方法,先滴定 Zr(IV) ,然后将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再用EDTA滴定铁。

$$w_{\text{ZrO}_2} = \frac{1.000 \times 10^{-2} \times 10.00 \times \frac{123.22}{1\,000}}{1.000 \times \frac{50.00}{200.0}} = 0.049\,3 = 4.93\%$$

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1.000 \times 10^{-2} \times 20.00 \times 159.69}{2 \times 1.000 \times \frac{50.00}{200.0} \times 1\,000} = 6.39\%$$

6-20 某退热止痛剂为咖啡因、盐酸喹啉和安替比林的混合物,为测定其中咖啡因的含量,称取试样0.500 0 g,移入50 mL容量瓶中,加入30 mL水、10 mL $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四碘合汞酸钾溶液和1 mL浓盐酸,此时喹啉和安替比林与四碘合汞酸根生成沉淀,以水稀释至刻度,摇匀。将试液干过滤,移取20.00 mL滤液于干燥的锥形瓶中,准确加入5.00 mL $0.300\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBiI}_4$ 溶液,此时质子化的咖啡因与 BiI_4^- 反应。



干过滤,取10.00 mL滤液,在 $\text{pH}=3 \sim 4$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,以 $0.050\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA溶液滴至 BiI_4^- 的黄色消失为终点,用去6.00 mL EDTA溶液。计算试样中咖啡因($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$)的质量分数。($M_{\text{咖啡因}} = 194.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

【解】此题是利用沉淀分离法除去喹啉与安替比林等组分的干扰,然后加入一定量沉淀剂 KBiI_4 使咖啡因沉淀,再用EDTA络合滴定法测定过量的 KBiI_4 中的 Bi^{3+} 浓度,以此确定试样中咖啡因的含量。

$$w_{\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2} = \frac{\left(0.300\,0 \times 5.00 \times \frac{10.00}{20.00 + 5.00} - 0.050\,0 \times 6.00 \right) \times 194.16}{0.500\,0 \times 1\,000 \times \frac{20.00}{50.00} \times \frac{10.00}{25.00}}$$

$$=0.7281=72.81\%$$

6-21 称取苯巴比妥钠($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$, $M=254.2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)试样0.2014 g,于稀碱溶液中加热($60\text{ }^{\circ}\text{C}$),使之溶解,冷却,以乙酸酸化后转移于250 mL容量瓶中,加入25.00 mL $0.03000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 标准溶液,移释至刻度,放置待下述反应完毕:



干过滤弃去沉淀,滤液用干烧杯承接。移取25.00 mL滤液,加入10 mL $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgY}$ 溶液,释放出的 Mg^{2+} 在 $\text{pH}=10$ 时以EBT为指示剂,用 $0.01000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液滴定至终点,消耗3.60 mL。计算试样中苯巴比妥钠的质量分数。

【解】根据反应可知 $n_{\text{Hg}^{2+}} : n_{\text{苯巴比妥}} = 1 : 2$, 所以

$$w_{\text{苯巴比妥}} = \frac{\left(0.03000 \times 25.00 - 0.01000 \times 3.60 \times \frac{250.0}{25.00}\right) \times 2 \times 254.2}{0.2014 \times 1000} \\ = 0.9844 = 98.44\%$$

6-22 称取含Bi、Pb、Cd的合金试样2.420 g,用 HNO_3 溶解并定容至250 mL。移取50.00 mL试液于250 mL锥形瓶中,调节 $\text{pH}=1$,以二甲酚橙为指示剂,用 $0.02479\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液滴定,消耗25.67 mL;然后用六亚甲基四胺缓冲溶液将 pH 值调至5,再以上述EDTA溶液滴定,消耗EDTA溶液24.76 mL;加入邻二氮菲,置换出EDTA络合物中的 Cd^{2+} ,用 $0.02174\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定游离EDTA,消耗6.76 mL。计算此合金试样中Bi、Pb、Cd的质量分数。

【解】当 $\text{pH}=1$ 时,络合滴定法测定的是 Bi^{3+} ,所以

$$w_{\text{Bi}} = \frac{0.02479 \times 25.67 \times 208.98}{2.420 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.2748 = 27.48\%$$

$\text{pH}=5$ 时,EDTA滴定测得的是 Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 的总量。加入邻二氮菲,用置换滴定法测定的是 Cd^{2+} ,所以

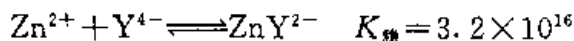
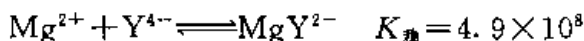
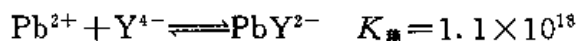
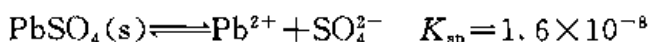
$$w_{\text{Cd}} = \frac{0.02174 \times 6.76 \times 112.41}{2.420 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.0341 = 3.41\%$$

用差减法可得到Pb的质量分数

$$w_{\text{Pb}} = \frac{(0.02479 \times 24.76 - 0.02174 \times 6.76) \times 207.2}{2.420 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.1999 = 19.99\%$$

6-23 Parda 与其同事近期提出了一个间接测定自然界中(如海水、工业废水中) SO_4^{2-} 的方法。这一方法是建立在:(1)让 SO_4^{2-} 生成 PbSO_4 沉淀;(2)让 PbSO_4 溶解在含有过量EDTA的氨溶液中,形成 PbY^{2-} 络合物;(3)用 Mg^{2+} 标准溶液滴定多余的EDTA。

一些已知数据如下。



通过计算回答下列问题。

a. 沉淀可以溶于含有 Y^{4-} 的溶液。

b. Sporek 提出了用 Zn^{2+} 作滴定剂的类似方法,却发现结果的准确率很低,一种解释是 Zn^{2+} 可能与 PbY^{2-} 络合形成 ZnY^{2-} ,用前面的平衡常数说明用 Zn^{2+} 作滴定剂存在这个问题,而用 Mg^{2+} 作滴定剂却不存在这个问题的原因。 Pb^{2+} 被 Zn^{2+} 置换导致实验的结果偏高还是偏低?

c. 在一次分析中,25.00 mL 的工业废水试样通过上述过程共消耗 50.00 mL 0.050 00 mol · L⁻¹ 的 EDTA 溶液。滴定多余的 EDTA 需要 12.24 mL 0.100 0 mol · L⁻¹ 的 Mg^{2+} 溶液,试计算废水试样中 SO_4^{2-} 的浓度。

【解】a. $\alpha_{\text{Pb}(\text{Y})} = 1 + K_{\text{PbY}}[\text{Y}]$, 因为 K_{PbY} 较大,所以副反应系数 $\alpha_{\text{Pb}(\text{Y})}$ 较大。设 $[\text{Y}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $\alpha_{\text{Pb}(\text{Y})} = 1 + 1.1 \times 10^{18} \times 0.01 = 1.1 \times 10^{16}$ 。设 PbSO_4 的溶解度为 s , 则

$$\frac{s^2}{\alpha_{\text{Pb}(\text{Y})}} = K_{\text{sp}}$$

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Pb}(\text{Y})}} = (\sqrt{1.6 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{16}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由以上计算可知, PbSO_4 沉淀可以溶于含有 Y^{4-} 的溶液。

b. 因为 K_{PbY} 与 K_{MgY} 相差很大, $\frac{K_{\text{PbY}}}{K_{\text{MgY}}} = \frac{1.1 \times 10^{18}}{4.9 \times 10^8} = 2.2 \times 10^9$, 所以用 Mg^{2+} 作滴定剂时, Mg^{2+} 不会置换 PbY 中的 Pb^{2+} , 使测定结果准确。

而 K_{PbY} 与 K_{ZnY} 相差很小, $\frac{K_{\text{PbY}}}{K_{\text{ZnY}}} = \frac{1.1 \times 10^{18}}{3.2 \times 10^{16}} = 34$, 所以用 Zn^{2+} 作滴定剂时, Zn^{2+} 可能会置换 PbY 中的部分 Pb^{2+} , 使测定结果偏低。

$$\begin{aligned} \text{c.} \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} &= \left(\frac{0.050\ 00 \times 50.00 - 0.100\ 0 \times 12.24}{25.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.051\ 04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

6-24 有一种合金含有 Ni、Fe 和 Cr 等元素,它们都可以用 EDTA 作滴定剂进行络合滴定而分析出来。称取这种合金试样 0.717 6 g,用硝酸溶解后,用蒸馏水稀释成 250 mL。移取 50.00 mL 试样溶液,用焦磷酸盐掩蔽 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ,达到终点消耗浓度为 0.058 31 mol · L⁻¹ 的 EDTA 溶液 26.14 mL。然后再取出 50.00 mL 试样溶液用六亚

甲基四胺处理以掩蔽 Cr^{3+} , 此时用浓度为 $0.05831 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液滴定, 到达终点需要 $35.44^{①} \text{ mL}$ 。再移取 50.00 mL 原溶液, 用 50.00 mL $0.05831 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液处理后, 返滴定用去浓度为 $0.06316 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液 6.21 mL 。求合金试样中上述各成分的含量。

【解】查表得 $M_{\text{Ni}} = 58.693 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Fe}} = 55.845 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cr}} = 51.996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$w_{\text{Ni}} = \frac{0.05831 \times 26.14 \times 58.693}{0.7176 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.6233 = 62.33\%$$

$$w_{\text{Fe}} = \frac{0.05831 \times (35.44 - 26.14) \times 55.845}{0.7176 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} = 0.2110 = 21.10\%$$

$$w_{\text{Cr}} = \frac{(0.05831 \times 50.00 - 0.06316 \times 6.21 - 0.05831 \times 35.44) \times 51.996}{0.7176 \times 1000 \times \frac{50.00}{250.00}} \\ = 0.165 = 16.5\%$$

① 原题中为 26.14, 更正为 35.44。

第7章 氧化还原滴定法

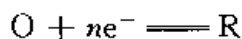
知 识 要 点

1. 氧化还原平衡

(1) 氧化还原电对的电极电势和条件电势

① 电极电势。

对于均相氧化还原反应,可逆氧化还原电对



电对的电势由能斯特(Nernst)公式决定,即

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

式中: E^\ominus 为电对的标准电极电势; a_O 为氧化态的活度; a_R 为还原态的活度。

$$25\text{ }^\circ\text{C时} \quad E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_O}{a_R}$$

$$\text{忽略溶液中离子强度的影响时} \quad E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_O}{c_R}$$

② 条件电势。

若考虑溶液中离子强度和副反应的影响,则电对的能斯特公式为

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \alpha_R}{\gamma_R \alpha_O} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_O}{c_R} \\ &= E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_O}{c_R} \end{aligned}$$

式中: $E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \alpha_R}{\gamma_R \alpha_O}$, $E^{\ominus'}$ 称条件电势,反映了在外界因素影响下氧化还原电对的实际氧化还原能力,在一定条件下为一常数。

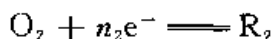
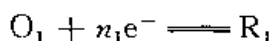
(2) 氧化还原平衡常数

① 平衡常数。

氧化还原反应进行的程度,可由反应的平衡常数来衡量。例如,对于以下氧化还原反应



电对反应为



设 n 为电子转移数 n_1 和 n_2 的最小公倍数, 则

$$\lg K = \lg \frac{a_{R_1}^{n_2} a_{O_2}^{n_1}}{a_{O_1}^{n_2} a_{R_2}^{n_1}} = \frac{n(E_1^\ominus - E_2^\ominus)}{0.059}$$

式中: K 为氧化还原反应的平衡常数。

② 条件平衡常数。

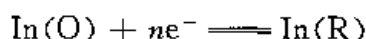
若考虑溶液中各种副反应等因素的影响, 则条件平衡常数 K' 为

$$\lg K' = \lg \frac{c_{R_1}^{n_2} c_{O_2}^{n_1}}{c_{O_1}^{n_2} c_{R_2}^{n_1}} = \frac{n(E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'})}{0.059}$$

2. 氧化还原滴定原理

(1) 氧化还原指示剂的作用原理

若用 $\text{In}(\text{O})$ 和 $\text{In}(\text{R})$ 表示指示剂的氧化态和还原态, 指示剂氧化还原电对为



该电对的电势为 $E = E^{\ominus'}(\text{In}) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{In}(\text{O})]}{[\text{In}(\text{R})]}$

当 $\frac{[\text{In}(\text{O})]}{[\text{In}(\text{R})]} = 1$ 时, $E = E^{\ominus'}(\text{In})$, 此时的电势称指示剂的理论变色点。

当 $[\text{In}(\text{O})]/[\text{In}(\text{R})]$ 从 10/1 变到 1/10 时, 指示剂从氧化态的颜色变化到还原态的颜色。所以指示剂变色的电势范围是

$$E^{\ominus'}(\text{In}) - 0.059/n \leq E \leq E^{\ominus'}(\text{In}) + 0.059/n$$

选择指示剂时, 应使 $E^{\ominus'}(\text{In})$ 在滴定突跃范围内, 尽可能接近化学计量点时的 E_{sp} 。

(2) 氧化还原滴定曲线

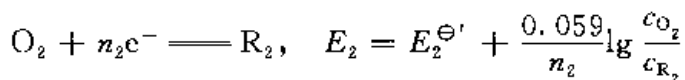
氧化还原滴定中, 随着滴定剂(某种氧化剂或还原剂)的不断加入, 氧化态和还原态物质的浓度逐渐发生变化, 氧化还原电对的电极电势也随之变化。电势改变的情况可用滴定曲线来表示。滴定曲线可以通过实验测得, 也可以根据能斯特公式从理论上进行计算。

对于对称电对的氧化还原滴定反应



有关的电对电极电势为

$$O_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons R_1, \quad E_1 = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{O_1}}{c_{R_1}}$$



若以 a 表示滴定分数, 不同阶段时电对电势的计算如下。

① 滴定开始至化学计量点前, 以被滴定物的电对计算体系的电势。

$$\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{R}_2}} = \frac{a}{1-a}, \quad E = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{a}{1-a}$$

② 到达化学计量点时

$$E_{\text{sp}} = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{O}_1}^{\text{sp}}}{c_{\text{R}_1}^{\text{sp}}}, \quad E_{\text{sp}} = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{O}_2}^{\text{sp}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{sp}}}$$

将电对 1 和电对 2 的能斯特方程式两边同乘以 n_1 和 n_2 后相加整理, 得

$$E_{\text{sp}} = \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{O}_1}^{\text{sp}} c_{\text{O}_2}^{\text{sp}}}{c_{\text{R}_1}^{\text{sp}} c_{\text{R}_2}^{\text{sp}}}$$

化学计量点时

$$c_{\text{O}_1}^{\text{sp}} = c_{\text{R}_2}^{\text{sp}}, \quad c_{\text{O}_2}^{\text{sp}} = c_{\text{R}_1}^{\text{sp}}$$

所以

$$E_{\text{sp}} = \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2}$$

由此可见, 对于对称电对的氧化还原滴定反应, 其化学计量点电势仅取决于两电对的条件电势与电子转移数, 与滴定剂或被滴定物的浓度无关。对于不对称电对的氧化还原滴定反应, 化学计量点电势不仅与条件电势及电子转移数有关, 还与不对称电对物质的浓度有关。

若使用标准电极电势计算化学计量点的电势, 对于有 H^+ 参加的氧化还原滴定反应, 在计算式中应当包含反映 H^+ 浓度的项。

③ 化学计量点以后, 以滴定剂电对计算体系的电势。

$$\frac{c_{\text{O}_1}}{c_{\text{R}_1}} = a - 1, \quad E = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg(a - 1)$$

④ 计算滴定突跃范围。当 a 从 99.9% 变化到 100.1% 时, 体系电势的变化区间称为滴定突跃。

当 $a = 99.9\%$ 时

$$E_{(99.9\%)} = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{a}{1-a} = E_2^{\ominus'} + 3 \times \frac{0.059}{n_2}$$

当 $a = 100.1\%$ 时

$$E_{(100.1\%)} = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg(a - 1) = E_1^{\ominus'} - 3 \times \frac{0.059}{n_1}$$

所以滴定突跃范围为

$$E_2^{\ominus'} + 3 \times \frac{0.059}{n_2} \leq E \leq E_1^{\ominus'} - 3 \times \frac{0.059}{n_1}$$

当滴定体系两电对的电子转移数相等时, E_{sp} 正好位于突跃范围的中点; 当两电对的电子转移数不等时, E_{sp} 不在突跃范围的中点, 而是偏向电子转移数大的电对一方。

(3) 氧化还原滴定终点误差

设滴定反应为 $O_1 + R_2 \rightleftharpoons R_1 + O_2$

若两个电对都是对称电对, 且两个半反应的电子转移数均为 1, 则终点误差的公式为

$$E_t = \frac{[O_1]_{cp} - [R_2]_{cp}}{c_2^{sp}}$$

设 $\Delta E = E_{ep} - E_{sp}$, 林邦终点误差公式可表达为

$$E_t = \frac{10^{\Delta E/0.059} - 10^{-\Delta E/0.059}}{10^{\Delta E/0.059} + 10^{-\Delta E/0.059}}$$

3. 氧化还原滴定中的预处理

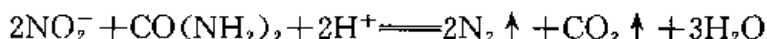
氧化还原滴定中的预处理是指通过预氧化或预还原使待测组分处于一定的价态, 以利于选用合适的还原剂或氧化剂进行滴定。

预处理使用的氧化剂或还原剂应符合以下条件: 反应完全、迅速, 有很好的选择性, 过量的氧化剂或还原剂易于除去。

常用的氧化还原预处理剂有以下几种。

① 过硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$ 。在酸性介质中, 过硫酸铵是一种极强的氧化剂, 能将铈、钒、铬、锰等氧化为高价。过量的 $S_2O_8^{2-}$ 可煮沸除去。

② 高锰酸钾 $KMnO_4$ 。高锰酸钾是强氧化剂, 过量的高锰酸钾常用亚硝酸盐和尿素除去。



③ 其他常用的氧化剂, 如 $HClO_4$ 、 H_2O_2 、 KIO_4 、 $NaBiO_3$ 等。

④ 常用的还原剂有 $SnCl_2$ 、 $TiCl_3$ 、金属还原剂(如锌、铝和铁等)和 SO_2 等。

4. 氧化还原滴定法的应用

(1) 氧化还原滴定结果的计算

氧化还原反应较为复杂, 往往同一物质在不同条件下反应时得到不同的产物。因此在氧化还原滴定结果的计算中, 一定要确定待测组分与滴定剂之间的化学计量关系。

(2) 氧化还原滴定法的应用

氧化还原滴定法是应用最广泛的滴定方法之一, 它可用于无机物和有机物的直接测定或间接测定。

① 高锰酸钾法。

KMnO_4 是一种强氧化剂,既可在酸性条件下使用,也可在中性或碱性条件下使用。它的氧化能力和还原产物与介质的 pH 值有关。

高锰酸钾法的特点: KMnO_4 的氧化能力强,应用广泛; KMnO_4 本身呈深紫色,自身可作指示剂;标准溶液不稳定;不宜在 HCl 介质中应用。

标定 KMnO_4 溶液的基准物质有 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 As_2O_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,其中以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 较为常用。

可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定 H_2O_2 、碱金属及碱土金属的过氧化物等物质。 Cu^{2+} 、 Th^{4+} 及稀土元素等与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量生成沉淀的金属离子,也可以用高锰酸钾间接法滴定。返滴定法既可用于 MnO_2 、 PbO_2 等氧化物的测定,又可用于有机物的测定。

② 重铬酸钾法。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是一种较强的氧化剂,在酸性溶液中与还原剂作用, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 得到 6 个电子而被还原成 Cr^{3+} 。

重铬酸钾法的特点: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯,可用直接法配制标准溶液; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液稳定,只要储存在密闭容器中,其浓度经久不变; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不受 Cl^- 还原作用的影响,可在 HCl 溶液中进行滴定;选择性较高锰酸钾法高。

应用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行滴定时,常用的氧化还原指示剂有二苯胺磺酸钠。铁矿石中全铁的测定和环境水样中 COD(化学需氧量)的测定的标准方法就是重铬酸钾法。

③ 碘量法。

碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。以 I_2 为滴定剂,能直接滴定一些较强的还原剂(如 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 Sn^{2+} 和维生素 C 等),这种方法称为直接碘量法。 I^- 为中等强度的还原剂,可被一般氧化剂(如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KIO_3 、 Cu^{2+} 、 Br_2)定量氧化而析出 I_2 ,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ,这种间接测定氧化性物质的方法称为间接碘量法。间接碘量法可用于测定 Cu^{2+} 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 IO_3^- 、 BrO_3^- 、 AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-} 、 ClO^- 、 NO_2^- 、 H_2O_2 等氧化性物质。

碘量法的特点:采用显色指示剂——淀粉; I_2/I^- 电对可逆性好,副反应少;既可直接滴定还原性物质,又可间接滴定氧化性物质,应用广泛。

④ 硫酸铈法。

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 是一种强氧化剂,在酸度较高的溶液中使用。该法具有如下特点: Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 时,只有 1 个电子的转移;能在较大浓度的盐酸中滴定还原剂;可由易于提纯的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 直接配制标准溶液;酸度较低时,磷酸有干扰;滴定无色溶液时,可用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 自身作指示剂,在热溶液中滴定时终点变色较明显。

⑤ 溴酸钾法。

溴酸钾法是以 KBrO_3 作氧化剂的滴定方法。 KBrO_3 容易提纯,可用直接法配制标准溶液。 KBrO_3 在酸性溶液中是一种强氧化剂。溴酸钾法常与碘量法配合使用,用于测定苯酚等有机物。

基础知识测试题

一、选择题

1. 以下电对中,条件电势随离子强度增大而升高的是 ()
 (A) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. (B) $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.
 (C) $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. (D) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.
2. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中,加入下述何种溶液, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势将升高(不考虑离子强度的影响)? ()
 (A) 稀 H_2SO_4 . (B) HCl . (C) NH_4F . (D) 邻二氮菲。
3. 若两电对的电子转移数分别为 1 和 2,为使反应完全度达到 99.9%,两电对的条件电势差至少应大于 ()
 (A) 0.09 V. (B) 0.18 V. (C) 0.24 V. (D) 0.27 V.
4. 已知 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.80 \text{ V}$, AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10} ,则 $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus$ 为 ()
 (A) 1.37 V. (B) 0.51 V. (C) 0.23 V. (D) 0.61 V.
5. 反应 $2\text{A}^{3+} + 3\text{B}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{3+}$ 到达化学计量点时电势值是 ()
 (A) $(E_{\text{A}}^\ominus + E_{\text{B}}^\ominus)/2$. (B) $(2E_{\text{A}}^\ominus + 3E_{\text{B}}^\ominus)/5$.
 (C) $(3E_{\text{A}}^\ominus + 2E_{\text{B}}^\ominus)/5$. (D) $6(E_{\text{A}}^\ominus - E_{\text{B}}^\ominus)/0.059$.
6. (1) 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液;(2) 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液。上述两种情况下其滴定突跃是 ()
 (A) 一样大. (B) (1) > (2). (C) (2) > (1). (D) 无法判断。
7. 为标定 KMnO_4 溶液的浓度,宜选择的基准物质是 ()
 (A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. (B) Na_2SO_4 .
 (C) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (D) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
8. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ce^{4+} 溶液滴定 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} ,化学计量点时电势为 1.06 V(滴定突跃的电势为 0.86~1.26 V),选择哪种滴定指示剂最好? ()
 (A) 二苯胺磺酸钠($E^{\ominus'} = 0.84 \text{ V}$).
 (B) 邻苯氨基苯甲酸($E^{\ominus'} = 0.89 \text{ V}$).
 (C) 邻二氮菲-亚铁($E^{\ominus'} = 1.06 \text{ V}$).

(D) 硝基邻二氮菲-亚铁($E^{\ominus'} = 1.25 \text{ V}$)。

9. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, 已知 $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} = 1.28 \text{ V}$, 当 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ce^{4+} 有 99.9% 被还原成 Ce^{3+} 时, 该电对的电极电势为 ()

(A) 1.22 V。 (B) 1.10 V。 (C) 0.90 V。 (D) 1.28 V。

10. 已知在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68 \text{ V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = 0.14 \text{ V}$ 。将 20 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 的 HCl 溶液与 40 mL $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$ 溶液相混合, 平衡时体系的电势为 ()

(A) 0.14 V。 (B) 0.50 V。 (C) 0.68 V。 (D) 0.32 V。

二、填空题

1. 为降低某电对的电极电势, 可加入能与_____态形成稳定络合物的络合剂; 若要增加电极电势, 可加入能与_____态形成稳定络合物的络合剂。

2. 当两电对的电子转移数均为 1 时, 为使反应完全度达到 99.9%, 两电对的条件电势至少相差_____。

3. 对于反应 $\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。已知 $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^{\ominus} = 1.44 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = 0.55 \text{ V}$, 则此反应平衡常数 (25 °C) 的对数 $\lg K$ 为_____。

4. 比较下列 E^{\ominus} 值的大小并说明原因。 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ _____ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, 因为_____。

5. 预先氧化还原处理时, 过量的 KMnO_4 可通过_____方法除去。

6. 氧化还原滴定中, 若氧化剂与还原剂两个半反应的电子转移数相等 ($n_1 = n_2$), 则化学计量点的电势在滴定突跃的_____; 若电子转移数不等 ($n_1 \neq n_2$), 则化学计量点的电势偏向电子转移数_____一方。

7. 在用间接碘量法测定铜时, 所用标准溶液在标定后, 有部分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 变成了 Na_2SO_3 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \downarrow$), 用此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液测定铜将产生_____误差, 其原因是_____。

8. 某氧化剂的相对分子质量为 250.0。称取这种化合物 0.3125 g, 在酸性介质中用过量 KI 处理, 释放出的 I_2 恰好用 20.00 mL $0.1250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。氧化剂与 I^- 作用时, 每摩尔氧化剂得到_____mol 电子。

9. 某同学配制 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液的具体方法如下: “准确称取 3.161 g 固体 KMnO_4 , 用煮沸过的去离子水溶解, 转移至 1 000 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 然后用干燥的滤纸过滤”。操作中的错误有_____, _____, _____。

10. $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ 电对在 $[\text{CN}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中的条件电势是_____V (忽略离子强度的影响)。已知 $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^{\ominus} = 0.907 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2(\text{CN})_2) = 5.0 \times 10^{-40}$, Hg^{2+} 与 CN^- 络合物的 $\lg \beta = 41.4$ 。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. D 2. D 3. D 4. C 5. C
6. A 7. D 8. C 9. B 10. A

二、填空题

1. 氧化;还原
2. 0.36 V
3. 90.5
4. 小于; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\ominus} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - 0.059 \lg K_{\text{sp}}(\text{CuI})$, 而 $\lg K_{\text{sp}}(\text{CuI})$ 为负值
5. 加亚硝酸盐还原, 再加尿素除去过量的亚硝酸盐的
6. 中心; 大的
7. 负; 因为 $n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} : n_{\text{I}_2} = 1 : 1$, 而 $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} : n_{\text{I}_2} = 2 : 1$, 故消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积减少了, 使得测定结果产生负误差
8. 2
9. KMnO_4 试剂纯度不高, 不能直接配制, 因此不必准确称量, 也不必使用容量瓶定容; 试剂与水中含还原物质, 必须与 KMnO_4 共煮一定时间, 而不是单独煮水; 滤去 MnO_2 应当采用玻璃砂芯漏斗抽滤, 用滤纸会引入还原物质, 使 KMnO_4 不稳定
10. -0.20

习题详解

7-1 计算 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨溶液中 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}$ 电对的电势。

【解】已知 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.763 \text{ V}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形成常数 $\lg \beta_4 = 9.46$, $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} = \left(\frac{1.00 \times 10^{-4}}{10^{9.46} \times 0.100^4} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = \left(-0.763 + \frac{0.059}{2} \times \lg 10^{-9.46} \right) \text{ V} = -1.04 \text{ V}$$

7-2 计算在 $1, 10$ -邻二氮菲存在下, 溶液含 H_2SO_4 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电势。(忽略离子强度的影响。已知在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 亚铁络合物 FeR_3^{2+} 与高铁络合物 FeR_3^{3+} 的稳定常数之比 $K_1/K_2 = 2.8 \times 10^6$ 。)

【解】已知 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77 \text{ V}$ 。

设邻二氮菲的游离浓度为 R , 则

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{K_1 R^3} / \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{K_1 R^3} \right) \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}} K_1}{c_{\text{Fe}^{2+}} K_1} \right) \end{aligned}$$

当 $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}$, 所以

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{K_1}{K_1} = [0.77 + 0.059 \lg (2.8 \times 10^6)] \text{ V} = 1.15 \text{ V}$$

7-3 根据 $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}$ 和 Hg_2Cl_2 的 K_{sp} , 计算 $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}$ 。如溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 电对的电势为多少?

【解】已知 $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} = 0.793 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.3 \times 10^{-18}$ 。

因为
$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}$$

所以

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} &= E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \\ &= \left[0.793 + \frac{0.059}{2} \lg (1.3 \times 10^{-18}) \right] \text{ V} = 0.265 \text{ V} \end{aligned}$$

当 $[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} = (0.265 + 0.118) \text{ V} = 0.383 \text{ V}$$

7-4 计算 $\text{pH} = 10.0$, 在总浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 缓冲溶液中, Ag^+/Ag 电对的条件电势。忽略离子强度及形成 AgCl_2^- 络合物的影响。(Ag-NH₃ 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_2$ 分别为 3.24、7.05; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = 0.80 \text{ V}$ 。)

【解】根据缓冲溶液 pH 值的计算公式, 先计算出在此酸度条件下 NH_3 的浓度:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{0.10 - [\text{NH}_3]} = 10.0$$

所以

$$[\text{NH}_3] = 10^{-1.07} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

氨对银离子的副反应系数

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 \\ &= 1 + 10^{3.24} \times 10^{-1.07} + 10^{7.05} \times 10^{-1.07 \times 2} = 10^{4.91} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{1}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} \\ &= \left(0.80 + 0.059 \lg \frac{1}{10^{4.91}} \right) \text{ V} = 0.51 \text{ V} \end{aligned}$$

7-5 分别计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在 H^+ 浓度为

1.0 mol · L⁻¹ 介质中, 还原一半时的电势。计算结果说明什么? (已知 $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus'} = 1.45 \text{ V}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus'} = 1.00 \text{ V}$ 。)

【解】KMnO₄ 还原至一半时

$$[\text{KMnO}_4] = [\text{Mn}^{2+}] = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

电对电势为

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus'} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.45 \text{ V}$$

K₂Cr₂O₇ 还原至一半时

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = (2 \times 0.0500) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

电对电势为

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus'} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= \left(1.00 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{0.0500}{0.100^2} \right) \text{ V} = 1.01 \text{ V} \end{aligned}$$

计算结果说明只有对称电对滴定到50%时的电势等于条件电势, 而不对称电对滴定到50%时的电势不等于条件电势。

7-6 计算 pH=3.0, 含有未络合 EDTA 浓度为 0.10 mol · L⁻¹ 时, Fe³⁺/Fe²⁺ 电对的条件电势。(已知 pH=3.0 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10.60$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = 0.77 \text{ V}$ 。)

【解】 $\lg K'_{\text{Fe}^{3+}\text{Y}} = \lg K_{\text{Fe}^{3+}\text{Y}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 25.1 - 10.60 = 14.50$

$$\lg K'_{\text{Fe}^{2+}\text{Y}} = \lg K_{\text{Fe}^{2+}\text{Y}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 14.32 - 10.60 = 3.72$$

所以

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}(\text{Y})}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{Y})}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{K'_{\text{Fe}^{2+}\text{Y}}[\text{Y}]}{K'_{\text{Fe}^{3+}\text{Y}}[\text{Y}]} \\ &= \left(0.77 + 0.059 \lg \frac{10^{3.72}}{10^{14.50}} \right) \text{ V} = 0.13 \text{ V} \end{aligned}$$

7-7 将一块纯铜片置于 0.050 mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液中。计算溶液达到平衡后的组成。

(提示: 首先计算出反应平衡常数。)

【解】已知 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus'} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus'} = 0.80 \text{ V}$ 。反应式为



$$\lg K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus'} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus'})}{0.059} = \frac{2 \times (0.80 - 0.337)}{0.059} = 15.69$$

因平衡常数较大, 故可认为反应进行完全, 溶液达到平衡时, Ag⁺ 几乎全被还原。所以

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.050}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K}} = \sqrt{\frac{0.025}{10^{15.69}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7-8 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 计算 25 °C 时反应的平衡常数; 若化学计量点时 Fe^{3+} 的浓度为 $0.050\ 00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 要使反应定量进行, 所需 H^+ 的最低浓度为多少?

【解】已知 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus = 1.33 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ V}$ 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的反应为



$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}} = \frac{(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus) \times 6}{0.059} \\ &= \frac{(1.33 - 0.77) \times 6}{0.059} = 56.9 \end{aligned}$$

$$K = 10^{56.9}$$

化学计量点时, 若 $[\text{Fe}^{2+}] \leq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则认为反应定量进行, 此时 Fe^{3+} 的浓度近似为 $0.050\ 00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

化学计量点时 $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{1}{6} [\text{Fe}^{2+}]$

根据平衡常数可计算出此时的 H^+ 浓度:

$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}} = \frac{\left(\frac{1}{3} [\text{Fe}^{3+}]\right)^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{\frac{1}{6} [\text{Fe}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}} = 10^{56.9}$$

$$\begin{aligned} \text{即可得 } [\text{H}^+]^{14} &= \frac{2 [\text{Fe}^{3+}]^8}{3 [\text{Fe}^{2+}]^7 \times 10^{56.9}} = \frac{2 \times 0.050\ 00^8}{3 \times (1 \times 10^{-6})^7 \times 10^{56.9}} \\ [\text{H}^+] &= 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

若化学计量点时, 99.9% 的 Fe^{2+} 被氧化, 则认为反应定量进行。同样可根据以上的计算方法, 得到 H^+ 最低浓度 $[\text{H}^+] = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7-9 以 $0.100\ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.050\ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 I_2 溶液 (含 $\text{KI } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。计算滴定分数为 0.50、1.00 及 1.50 时体系的电势各为多少?

【解】滴定反应为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

(1) 滴定分数为 0.50 时, 需加入 $0.100\ 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 10.00 mL , 则

$$[\text{I}_3^-] = \left(0.050\ 0 \times \frac{20.00 \times 0.5}{20.00 + 10.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.016\ 7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{I}^-] &= \left(1 \times \frac{20.00}{30.00} - 0.050\ 0 \times \frac{10.00}{30.00} + 0.050\ 0 \times \frac{2 \times 10.00}{30.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.680 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{I}_3^\ominus/\text{I}^\ominus}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

$$= \left(0.545 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.0167}{0.680^3} \right) V = 0.507 \text{ V}$$

(2) 滴定分数为 1.00 (即化学计量点) 时

$$E_{sp} = E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \quad (1)$$

$$E_{sp} = E_{I_3^-/I^-} = E_{I_3^-/I^-}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (2)$$

化学计量点时 $[S_2O_3^{2-}] = 2[I_3^-]$

$$[I^-] = \left(\frac{20.00 \times 1 + 20.00 \times 0.05 \times 2}{20.00 + 20.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \left(\frac{20.00 \times 0.1000}{40.00 \times 2} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将①×4+②×2,再将有关浓度代入,得

$$\begin{aligned} 6E_{sp} &= 4E_{I_3^-/I^-}^{\ominus} + 2E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{4[I^-]^6} \\ &= \left(4 \times 0.545 + 2 \times 0.080 + 0.059 \lg \frac{0.025}{4 \times 0.55^6} \right) V = 2.30 \text{ V} \\ E_{sp} &= 0.384 \text{ V} \end{aligned}$$

(3) 滴定分数为 1.50 时

$$[S_2O_3^{2-}] = \left(\frac{20.00 \times 10.00}{20.00 + 30.00} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \left(\frac{20.00 \times 0.1000}{50.00 \times 2} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以

$$\begin{aligned} E &= E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \\ &= \left(0.080 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.020}{0.020^2} \right) V = 0.130 \text{ V} \end{aligned}$$

7-10 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中,用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 时化学计量点的电势,并计算滴定至 99.9% 和 100.1% 时的电势。说明为什么化学计量点前后,同样改变 0.1%,电势的变化不相同。若用电势滴定判断终点,与计算所得化学计量点电势一致吗? ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68 \text{ V}$; $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = 0.14 \text{ V}$ 。)

【解】滴定反应为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

$$E_{sp} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 2E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus}}{3} = \left(\frac{0.68 + 2 \times 0.14}{3} \right) \text{ V} = 0.32 \text{ V}$$

滴定至 99.9% 时 $\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{99.9\%}{0.1\%} = 999$

$$E_{(99.9\%)} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \left(0.14 + \frac{0.059}{2} \lg 999 \right) \text{ V} = 0.23 \text{ V}$$

滴定至 100.1% 时 $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.1\%}{1} = 0.001$

$$E_{(100.1\%)} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = (0.68 + 0.059 \lg 0.001) \text{V} = 0.50 \text{V}$$

因为 $n_1 \neq n_2$, 所以计量点前后, 同样改变 0.1%, 电势的变化不同, 若用电势滴定判断终点, 它与计算所得的结果不一致。

7-11 在 H_2SO_4 介质中, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 时, 若选用变色点电势为 0.94 V 的指示剂, 终点误差为多少?

【解】已知 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = 0.68 \text{ V}$, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'} = 1.44 \text{ V}$ 。则

$$E_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'}) = 1.06 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{\text{ep}} - E_{\text{sp}} = (0.94 - 1.06) \text{V} = -0.12 \text{ V}$$

根据终点误差计算公式可得

$$E_t = \frac{10^{\Delta E/0.059} - 10^{-\Delta E/0.059}}{10^{\Delta E^{\ominus'}/(2 \times 0.059)}} = \frac{10^{-2.03} - 10^{2.03}}{10^{(1.44-0.68)/0.118}} = \frac{10^{-2.03} - 10^{2.03}}{10^{6.44}} = -0.004\%$$

7-12 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, 加入 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 即能消除 Fe^{3+} 及 AsO_4^{3-} 的干扰。试以计算说明之。
($E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^{\ominus} = 0.559 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = 0.534 \text{ V}$; HF 的 $K_a = 7.4 \times 10^{-4}$; FeF_6^{3-} 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$ 分别为 5.3、9.3、12.0。)

(提示: $\text{HF}-\text{F}^-$ 缓冲体系, $[\text{H}^+]$ 的计算不能用最简式。)

【解】 $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HF} + \text{F}^-$, 组成 $\text{HF}-\text{F}^-$ 缓冲溶液, 则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HF}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{F}^-} + [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + 5.7 \times 10^{-3} [\text{H}^+] - 3.7 \times 10^{-6} = 0$$

解方程得

$$[\text{H}^+] = 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^{\ominus'} &= E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = \left[0.559 + \frac{0.059}{2} \lg (5.9 \times 10^{-4})^2 \right] \text{V} \\ &= 0.34 \text{ V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} \end{aligned}$$

所以 AsO_4^{3-} 不能氧化 I^- , 即在此条件下消除了 AsO_4^{3-} 的干扰。

又因为

$$[\text{F}^-] = \delta_{\text{F}^-} c_{\text{F}^-} = \frac{K_a c_{\text{F}^-}}{[\text{H}^+] + K_a} = \left(\frac{7.4 \times 10^{-4} \times 0.005 \times 2}{5.9 \times 10^{-4} + 7.4 \times 10^{-4}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 5.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Fe(F)}} = 1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3$$

$$= 1 + 10^{5.3} \times 10^{-2.25} + 10^{9.3} \times 10^{-2.25 \times 2} + 10^{12.0} \times 10^{-2.25 \times 3} = 10^{5.38}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{1}{a_{\text{Fe}(\text{F})}}$$

$$= (0.771 + 0.059 \lg 10^{-5.38}) \text{V} = 0.45 \text{V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus}$$

所以 Fe^{3+} 不能氧化 I^- , 消除了 Fe^{3+} 的干扰。

7-13 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , 用二苯胺磺酸钠 (NaIn) 为指示剂时, 终点误差各为多少? (在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的 $E^{\ominus'} = 1.44 \text{V}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 $E^{\ominus'} = 0.68 \text{V}$, In 的 $E^{\ominus'} = 0.84 \text{V}$; $\lg \beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3} = 3.5$, $\lg \beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 2.3$ 。)

【解】(1) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中

$$E_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'}) = \left(\frac{1.44 + 0.68}{2} \right) \text{V} = 1.06 \text{V}$$

$$\Delta E = E_{\text{ep}} - E_{\text{sp}} = (0.84 - 1.06) \text{V} = -0.22 \text{V}$$

$$\Delta E^{\ominus'} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = (1.44 - 0.68) \text{V} = 0.76 \text{V}$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta E/0.059} - 10^{-\Delta E/0.059}}{10^{\Delta E^{\ominus'}/(2 \times 0.059)}} = \frac{10^{-0.22/0.059} - 10^{0.22/0.059}}{10^{0.76/(2 \times 0.059)}} = \frac{10^{-3.73} - 10^{3.73}}{10^{6.44}} = -0.19\%$$

(2) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) / \left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}}{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3}}$$

$$= (0.68 + 0.059 \lg 10^{2.3-3.5}) \text{V} = 0.61 \text{V}$$

$$E_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'}) = \left(\frac{0.61 + 1.44}{2} \right) \text{V} = 1.03 \text{V}$$

$$\Delta E = E_{\text{ep}} - E_{\text{sp}} = (0.84 - 1.03) \text{V} = -0.19 \text{V}$$

$$\Delta E^{\ominus'} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = (1.44 - 0.61) \text{V} = 0.83 \text{V}$$

$$E_t = \frac{10^{-0.19/0.059} - 10^{0.19/0.059}}{10^{0.83/(2 \times 0.059)}} = \frac{10^{-3.14} - 10^{3.14}}{10^{7.03}} = -0.013\%$$

7-14 用碘量法测定钢中的硫时, 使硫燃烧成 SO_2 , SO_2 被含有淀粉的水溶液吸收, 再用碘标准溶液滴定。若称取含硫 0.051% 的标准钢样和被测钢样各 500 mg, 滴定标准钢样中的硫用去碘溶液 11.6 mL, 滴定被测钢样中的硫用去碘溶液 7.00 mL。试用滴定度表示碘溶液的浓度, 并计算被测钢样中硫的质量分数。

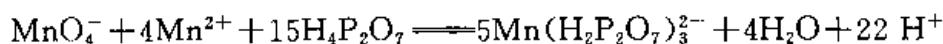
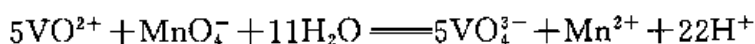
【解】每毫升碘溶液中相当于 500 mg 试样中硫的质量分数为滴定度 T , 即

$$T = \frac{0.051\%}{11.6 \text{ mL}} = 0.0044\%/\text{mL}$$

$$w_s = TV = 0.0044\% \times 7.00 = 0.031\%$$

7-15 测定某试样中锰和钒的含量,称取试样 1.000 g,溶解后,还原为 Mn^{2+} 和 VO^{2+} ,用 $0.020\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定,用去 2.50 mL。加入焦磷酸(使 Mn^{3+} 形成稳定的焦磷酸络合物)继续用上述 KMnO_4 标准溶液滴定生成的 Mn^{2+} 和原有的 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} ,用去 4.00 mL。计算试样中锰和钒的质量分数。

【解】有关的反应式为



因为 $E_{\text{V(V)}}^{\ominus} < E_{\text{Mn(II)/Mn(III)}}^{\ominus}$, 所以 VO^{2+} 先被滴定。又因为

$$n_{\text{VO}^{2+}} = 5n_{\text{MnO}_4^-}, \quad M_{\text{V}} = 50.94\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以
$$w_{\text{V}} = \frac{5 \times 0.020\ 00 \times 2.50 \times 50.94}{1.000 \times 1.000} = 0.012\ 7 = 1.27\%$$

VO^{2+} 被滴定后,反应产生了一定量的 Mn^{2+} ,继续用 KMnO_4 滴定时,将这部分 Mn^{2+} 和试样中的 Mn^{2+} 一同氧化。又因为

$$n_{\text{Mn}^{2+}} = 4n_{\text{MnO}_4^-}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$w_{\text{Mn}} = \frac{(4 \times 0.020\ 00 \times 4.00 - 0.020\ 00 \times 2.50) \times 54.94}{1.000 \times 1.000} = 0.014\ 8 = 1.48\%$$

7-16 已知 I_2 在水中的溶解度为 $0.001\ 33\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求以 $0.005\ 000\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Ce}^{4+}$ 溶液滴定 50.00 mL 等浓度的 I^- ,固体 I_2 刚刚开始出现沉淀时,消耗的 Ce^{4+} 溶液为多少毫升?(反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ 的 $K=708$ 。)

【解】滴定的反应式为 $2\text{Ce}^{4+} + 3\text{I}^- \longrightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_3^-$

设反应消耗的 I^- 的量为 $x\ \text{mmol}$,则反应后剩余的 I^- 的量为 $(0.005\ 000 \times 50.00 - x)\ \text{mmol}$ 。根据反应可知

$$n_{\text{I}_3^-} : n_{\text{I}^-} = 1 : 3$$

所以生成的 I_3^- 的量为
$$n_{\text{I}_3^-} = \frac{1}{3}n_{\text{I}^-} = \frac{x}{3}\ \text{mmol}$$

根据反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ 可得
$$\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} = k = 708$$

设反应消耗的 Ce^{4+} 体积为 $V\ \text{mL}$,溶液总体积为 $(50+V)\ \text{mL}$,所以

$$\frac{\frac{x}{3 \times (50+V)}}{0.001\ 33 \times \frac{0.005\ 000 \times 50.00 - x}{50+V}} = \frac{\frac{x}{3}}{0.001\ 33 \times (0.005\ 000 \times 50.00 - x)}$$

$$= K = 708$$

解得

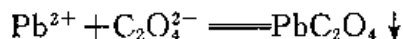
$$x = 0.185$$

消耗的 Ce^{4+} 的量为 $n_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{2}{3}n_{\text{I}^-} = \frac{2x}{3} \text{ mmol}$, 所以

$$V = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} = \left(\frac{2 \times 0.185}{3 \times 0.005\,000} \right) \text{ mL} = 24.7 \text{ mL}$$

7-17 Pb_2O_3 试样 1.234 g, 用 20.00 mL $0.250\,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理。这时 Pb^{4+} 被还原为 Pb^{2+} 。将溶液中和后, 使 Pb^{2+} 定量沉淀为 PbC_2O_4 。过滤, 滤液酸化后, 用 $0.040\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液滴定, 用去 10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用同样的 KMnO_4 溶液滴定, 用去 30.00 mL。计算试样中 PbO 及 PbO_2 的质量分数。

【解】 有关的反应式为 $\text{Pb}^{4+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$



$$n_{\text{Pb}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4}$$

反应过程中还原 Pb^{4+} 、沉淀 Pb^{2+} 都需要 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 沉淀后溶液中还有剩余的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的总量为 $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{总}) = (0.250\,0 \times 20.00) \text{ mmol} = 5.000 \text{ mmol}$

溶液中剩余的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量用 KMnO_4 返滴定求得

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{剩余}) = \left(\frac{5}{2} \times 0.040\,00 \times 10.00 \right) \text{ mmol} = 1.000 \text{ mmol}$$

用于沉淀 Pb^{2+} 需要 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量可从 KMnO_4 滴定溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 求得

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{沉淀}) = \left(\frac{5}{2} \times 0.040\,00 \times 30.00 \right) \text{ mmol} = 3.000 \text{ mmol}$$

所以用来还原 Pb^{4+} 需用的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{还原}) &= n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{总}) - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{沉淀}) - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{剩余}) \\ &= (5.000 - 3.000 - 1.000) \text{ mmol} = 1.000 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$M_{\text{PbO}_2} = 239.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{\text{PbO}} = 223.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$\begin{aligned} w_{\text{PbO}_2} &= \frac{1.000 \times 239.2}{1.234 \times 1\,000} = 19.38\% \\ w_{\text{PbO}} &= \frac{(3.000 - 1.000) \times 223.2}{1.234 \times 1\,000} = 36.17\% \end{aligned}$$

7-18 某硅酸盐试样 1.000 g, 用重量法测得 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的总量为 0.500 0 g。将沉淀溶解在酸性溶液中, 并将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 $0.030\,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定, 用去 25.00 mL。计算试样中 FeO 和 Al_2O_3 的质量分数。

【解】 已知 $M_{\text{FeO}} = 71.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$w_{\text{FeO}} = \frac{6c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}VM_{\text{FeO}}}{m_s} = \frac{6 \times 0.030\,00 \times 25.00 \times 71.85}{1\,000 \times 1.000} = 32.33\%$$

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.5000 - w_{\text{FeO}} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{FeO}}} \times m_s}{m_s}$$

$$= \frac{0.5000 - 0.3233 \times \frac{159.7}{2 \times 71.85} \times 1.000}{1.000} = 14.07\%$$

7-19 今有 25.00 mL KI 溶液, 用 10.00 mL $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 溶液处理后, 煮沸溶液以除去 I_2 。冷却后, 加入过量 KI 溶液使之与剩余的 KIO_3 反应, 然后将溶液调至中性。析出的 I_2 用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 21.14 mL, 计算 KI 溶液的浓度。

【解】 加入的 KIO_3 的总量为

$$n_{\text{KIO}_3}(\text{总}) = (0.05000 \times 10.00) \text{ mmol} = 0.5000 \text{ mmol}$$

剩余的 KIO_3 的量可从消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 求得。因为 $\text{KIO}_3 \sim 5\text{KI} \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 所以

$$n_{\text{KIO}_3}(\text{剩余}) = \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \left(\frac{1}{6} \times 0.1008 \times 21.14 \right) \text{ mmol} = 0.3552 \text{ mmol}$$

设 KI 溶液中 KI 的浓度为 c_{KI} , 25.00 mL KI 溶液所消耗的 KIO_3 的量为

$$n_{\text{KIO}_3}(\text{消耗}) = \left(\frac{1}{5} c_{\text{KI}} \times 25.00 \right) \text{ mmol} = (5.000 c_{\text{KI}}) \text{ mmol}$$

因为

$$n_{\text{KIO}_3}(\text{总}) = n_{\text{KIO}_3}(\text{消耗}) + n_{\text{KIO}_3}(\text{剩余})$$

所以

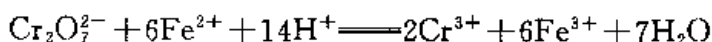
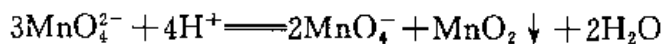
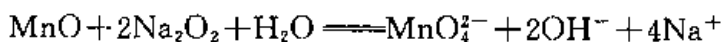
$$0.5000 = 5.000 c_{\text{KI}} + 0.3552$$

KI 溶液的浓度

$$c_{\text{KI}} = 0.02896 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7-20 某一难被酸分解的 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 矿石 2.000 g, 用 Na_2O_2 熔融后, 得到 Na_2MnO_4 和 Na_2CrO_4 溶液。煮沸浸取液以除去过氧化物。酸化溶液, 这时 MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 , 滤去 MnO_2 。滤液用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液 50.00 mL 处理, 过量 FeSO_4 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定, 用去 18.40 mL。 MnO_2 沉淀用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液 10.00 mL 处理, 过量 FeSO_4 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定, 用去 8.24 mL。求矿样中 MnO 和 Cr_2O_3 的质量分数。

【解】 有关反应式为



因此可以从 MnO_2 沉淀所消耗的 Fe^{2+} 的量, 计算试样中锰的含量。

因为 $3\text{MnO} \sim 3\text{MnO}_4^{2-} \sim 2\text{MnO}_4^-$, 所以 $n_{\text{MnO}} = \frac{3}{2} n_{\text{MnO}_4^-}$, $n_{\text{Fe}} = 5n_{\text{MnO}_4^-}$, 又 $M_{\text{MnO}} =$

70.93 g · mol⁻¹, 所以

$$w_{\text{MnO}} = \frac{\frac{3}{2} \times (0.1000 \times 10.00 - 5 \times 0.01000 \times 8.24) \times 70.93}{2.000 \times 1000} \\ = 0.0313 = 3.13\%$$

从铬的有关反应可知, 试样经熔融处理、酸化、过滤后, 滤液中的 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 反应, 过量的 Fe^{2+} 用 KMnO_4 处理, 化学计量关系为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+}$,

$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6} n_{\text{Fe}^{2+}}$, 又 $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 151.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以

$$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{[0.1000 \times 50.00 - 5 \times 0.01000 \times 18.40 - (0.1000 \times 10.00 - 5 \times 0.01000 \times 8.24) \times 5] \times 151.99}{6 \times 2.000 \times 1000} \\ = 0.0144 = 1.44\%$$

7-21 称取某试样 1.000 g, 将其中的铵盐在催化剂存在下氧化为 NO , NO 再氧化为 NO_2 , NO_2 溶于水后形成 HNO_3 。此 HNO_3 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 用去 20.00 mL。求试样中 NH_3 的质量分数。

(提示: NO_2 溶于水时, 发生歧化反应 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 。)

【解】 根据反应可知 $\text{NH}_3 \sim \text{NO} \sim \text{NO}_2 \sim \frac{2}{3} \text{HNO}_3 \sim \frac{2}{3} \text{NaOH}$

所以

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{3}{2} n_{\text{NaOH}}$$

又

$$M_{\text{NH}_3} = 17.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{\frac{3}{2} \times 0.01000 \times 20.00 \times 17.03}{1.000 \times 1000} = 0.0051 = 0.51\%$$

7-22 在陨星中的铁含量可以用 KMnO_4 溶液为滴定剂的氧化还原反应来确定。0.4185 g 试样被溶解在酸中, 用还原剂把游离的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。用 $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液来滴定 Fe^{2+} , 需要 41.27 mL 才能达到终点。试确定陨星试样中 Fe_2O_3 的含量。

【解】 根据反应 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 可知, $n_{\text{Fe}^{2+}} = 5n_{\text{KMnO}_4}$, 所以

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{5c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{Fe}}}{m_s} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Fe}}} = \frac{5 \times 0.02500 \times 41.27}{0.4185 \times 1000} \times \frac{159.69}{2} \\ = 0.9842 = 98.42\%$$

7-23 在碱性条件下, MnO_4^- 溶液可以作为分析 Mn^{2+} 的滴定剂, 待测组分和滴定剂的产物均为 MnO_2 。在一锰的矿物分析中, 0.5165 g 试样被溶解, 然后 Mn 被转化为 Mn^{2+} , 碱化该溶液并用 $0.03358 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定该溶液, 达到滴定

终点时需要 34.88 mL KMnO_4 溶液。计算矿物中 Mn 的含量。

【解】碱性溶液中 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- = 5\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

所以

$$n_{\text{Mn}^{2+}} : n_{\text{MnO}_4^-} = 3 : 2$$

又

$$M_{\text{Mn}} = 54.938 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } w_{\text{Mn}} &= \frac{3}{2} \frac{c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{Mn}}}{m_s} = \frac{3 \times 0.03358 \times 34.88 \times 54.938}{2 \times 0.5165 \times 1000} \\ &= 0.1869 = 18.69\% \end{aligned}$$

7-24 矿物中铀的含量可以通过间接的氧化还原滴定反应来确定。先把矿石溶解在 H_2SO_4 中,再用 Walden 还原剂还原,使 UO_2^{2+} 变为 U^{4+} 。向溶液中加入过量的 Fe^{3+} ,形成 Fe^{2+} 和 U^{6+} ,然后用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 。在一次分析中,0.315 g 矿石试样通过上述 Walden 还原和 Fe^{3+} 氧化过程,用 $0.00978 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} 时共消耗 10.52 mL。试计算试样中铀的含量。

【解】因为 $n_{\text{U}^{4+}} = \frac{1}{2} n_{\text{Fe}^{3+}}$, $n_{\text{Fe}^{2+}} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $M_{\text{U}} = 238.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以

$$\begin{aligned} w_{\text{U}} &= \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 6 \times \frac{1}{2} M_{\text{U}}}{m_s} = \frac{0.00978 \times 10.52 \times 6 \times \frac{1}{2} \times 238.03}{0.315 \times 1000} \\ &= 0.233 = 23.3\% \end{aligned}$$

7-25 一自动缓冲装置上的铬板的厚度可以用下面方法测定。把 30 cm^2 的缓冲装置的铬板溶于酸中,并用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 把 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,煮沸,除去多余的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$;加入 $0.500 \text{ g Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ①,把 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} ,多余的 Fe^{2+} 被 $0.00389 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液返滴定,达到终点时共用去 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 18.29 mL。试确定铬板的平均厚度。已知 Cr 的密度为 $7.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

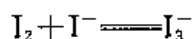
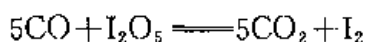
【解】已知 $M_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 392.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cr}} = 51.996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} m_{\text{Cr}} &= \left[\frac{1}{3} \times \left(\frac{0.5000}{392.13} - \frac{6 \times 0.00389 \times 18.29}{1000} \right) \times 51.996 \right] \text{ g} = 0.0147 \text{ g} \\ d &= \frac{0.0147}{7.20 \times 30} = 6.8 \times 10^{-5} \text{ cm} \end{aligned}$$

7-26 空气中 CO 的浓度可以通过下面方法测定。让已知体积的空气通过一充有 I_2O_5 的管子,生成 CO_2 和 I_2 ,把 I_2 用蒸馏的方法从试管中取出并收集到一个含有过量 KI 溶液的锥形瓶中形成 I_3^- ,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定这些 I_3^- 。在一次分析中,4.79 L 的空气试样按上述方法处理,达到滴定终点时共用去 7.17 mL $0.00329 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。如果空气的密度是 $1.23 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,试计算空气中 CO 的含量(用 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示)。

① 教材中的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 更正为 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 。

【解】测定过程的反应为



所以

$$5n_{\text{CO}} \sim n_{\text{I}_3^-} \sim 2n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}, \quad n_{\text{CO}} = \frac{5}{2}n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$\text{CO 的含量} = \frac{m_{\text{CO}}}{m_s} = \left(\frac{5 \times 7.17 \times 0.00329 \times 28.011}{2 \times 4.79 \times 1.23 \times 10^{-3}} \right) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} = 280 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

7-27 少量的碘化物可利用“化学放大”反应进行测定,其步骤如下。在中性或弱酸性介质中先用 Br_2 ,然后加入过量的 KI ,用 CCl_4 萃取生成的 I_2 (萃取率 $E=100\%$)。分去水相后,用肼(即联氨)的水溶液将 I_2 反萃至水相。



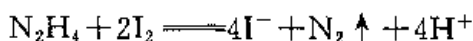
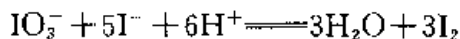
再用过量的 Br_2 氧化,除去剩余的 Br_2 后加入过量 KI ,酸化,以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,求得 I^- 的含量。

a. 写出上述过程的有关反应方程式;

b. 根据有关的反应计量关系,说明经上述步骤后,试样中1 mol 的 I^- 可消耗几摩尔 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。相当于“放大”到多少倍?

c. 若在测定时,准确移取含 KI 的试液25.00 mL。终点时消耗 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液20.06 mL,试计算试液中 KI 的浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。(已知 $M_{\text{KI}} = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

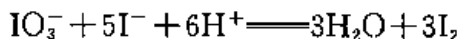
(提示: $3\text{Br}_2 + \text{I}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$



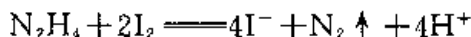
【解】a. 在中性或弱酸性介质中先用 Br_2 氧化 I^-



加入过量的 KI 与 IO_3^- 反应生成 I_2 ,然后用 CCl_4 萃取



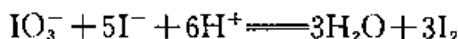
用联氨水溶液将 I_2 反萃至水相



再用过量的 Br_2 氧化



加入过量 KI



用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 I_2



b. 由以上反应方程式可知

$$n_{\text{I}^-} \sim n_{\text{IO}_3^-} \sim 3n_{\text{I}_2} \sim 6n_{\text{I}^-} \sim 6n_{\text{IO}_3^-} \sim 18n_{\text{I}_2} \sim 36n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

所以 1 mol I^- 可消耗 36 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 相当于放大了 36 倍。

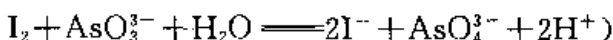
c. 因为

$$n_{\text{I}^-} = \frac{1}{36} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$\text{所以 } \rho_{\text{KI}} = \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} M_{\text{KI}}}{36 V_{\text{KI}}} = \left(\frac{0.100 \times 20.06 \times 166}{36 \times 25.00} \right) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 0.370 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

7-28 移取一定体积的乙二醇试液, 用 50.00 mL 高碘酸盐溶液处理。待反应完全后, 将混合溶液调节至 $\text{pH}=8.0$, 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时, 消耗 14.30 mL。而 50.00 mL 该高碘酸盐的空白溶液在 $\text{pH}=8.0$ 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 40.10 mL。计算试液中乙二醇的质量(mg)。

(提示: 反应为

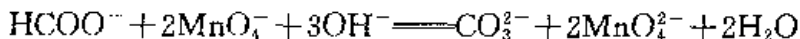


【解】由以上反应可知, $n_{\text{乙二醇}} : n_{\text{AsO}_3^{3-}} = 1 : 1$, $M_{\text{乙二醇}} = 62.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以

$$m_{\text{乙二醇}} = c_{\text{AsO}_3^{3-}} (V_{\text{空白}} - V_{\text{试样}}) M_{\text{乙二醇}} = [0.05000 \times (40.10 - 14.30) \times 62.07] \text{ mg} \\ = 80.07 \text{ mg}$$

7-29 移取 20.00 mL HCOOH 和 HAc 的混合溶液, 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定至终点时, 共消耗 25.00 mL。另取上述溶液 20.00 mL, 准确加入 $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 强碱性溶液 50.00 mL, 使其反应完全后, 调至酸性, 加入 $0.20000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 标准溶液 40.00 mL, 将剩余的 MnO_4^- 及 MnO_4^{2-} 歧化生成的 MnO_4^- 和 MnO_2 全部还原至 Mn^{2+} , 剩余的 Fe^{2+} 溶液用上述 KMnO_4 标准溶液滴定, 至终点时消耗 24.00 mL。计算试液中 HCOOH 和 HAc 的浓度。

(提示: 在碱性溶液中反应为



酸化后



【解】由题意可知, HCOOH 是利用氧化还原返滴定法进行测量的。 KMnO_4 氧化 HCOOH , 产生的 K_2MnO_4 在酸性条件下发生歧化反应, 生成 KMnO_4 与 MnO_2 , 多余的 KMnO_4 及歧化的产物一同被 Fe^{2+} 还原。根据反应的化学计量关系可得

$$c_{\text{HCOOH}} = \left[\frac{5 \times 0.02500 \times (50.00 + 24.00) - 0.2000 \times 40.00}{2 \times 20.00} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 0.03125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

HAc 的含量用酸碱滴定差减法可得

$$c_{\text{HAc}} = \left(\frac{0.1000 \times 25.00}{20.00} - 0.03125 \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.09375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7-30 化学耗氧量(COD)的测定:今取废水样 100.0 mL,用 H_2SO_4 酸化后,加入 25.00 mL $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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,以邻二氮菲-亚铁为指示剂,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 溶液滴定剩余的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,用去 15.00 mL。计算废水样中化学耗氧量,以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。

【解】

$$\text{COD} = \left[\frac{\frac{3}{2} \times \left(c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - \frac{1}{6} c_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} \right) \times M_{\text{O}_2} \times 1000}{100} \right] \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= \left[\frac{\frac{3}{2} \times \left(0.01667 \times 25.00 - \frac{1}{6} \times 0.1000 \times 15.00 \right) \times 32.00 \times 1000}{100} \right] \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 80.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

7-31 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 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 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 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定过量的 I_2 ,消耗 10.00 mL。计算试样中丙酮的质量分数。

(提示:丙酮与碘的反应为



【解】本题为氧化还原返滴定法测定试样中丙酮的含量,准确加入过量的 I_2 ,使丙酮氧化,剩余的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液返滴定,以此求出丙酮的量。

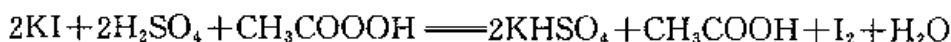
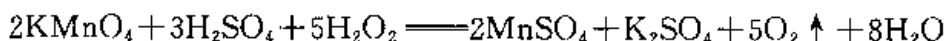
$$M_{\text{丙酮}} = 58.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$w_{\text{丙酮}} = \frac{\frac{1}{3} \times \left(0.05000 \times 50.00 - \frac{1}{2} \times 0.1000 \times 10.00 \right) \times \frac{250.0}{25.00} \times 58.08}{1.000 \times 1000} = 38.72\%$$

7-32 过氧乙酸是一种广谱消毒剂,可用过氧化氢与乙酸反应制取,调节乙酸和过氧化氢的浓度可得到不同浓度的过氧乙酸。

准确称取 0.5030 g 过氧乙酸试样,置于预先盛有 40 mL 水、5 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 2~3 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 溶液并已冷却至 5°C 的碘量瓶中,摇匀,用 $0.0237 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定至溶液呈浅粉红色(30 s 不褪色),消耗 12.5

mL; 随即加入 10 mL 20% KI 溶液和 2~3 滴 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液(起催化作用并淡化溶液的颜色), 轻轻摇匀, 加塞, 在暗处放置 5~10 min, 用 $0.102 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 接近终点时加入 3 mL 0.5% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 23.6 mL。写出与滴定有关的化学反应方程式并计算过氧乙酸($M=76.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)的质量分数。



【解】先用 KMnO_4 溶液将消毒剂中的 H_2O_2 除去, 然后利用过氧乙酸氧化 I^- , 产生的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 根据消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量, 可计算出产品中过氧乙酸的质量分数。

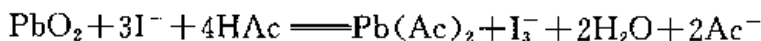
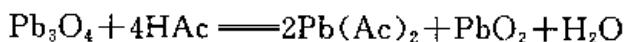
因为 $n_{\text{CH}_3\text{COOOH}} : n_{\text{I}_2} = 1 : 1, n_{\text{I}_2} : n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1 : 2$, 所以

$$n_{\text{CH}_3\text{COOOH}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$w_{\text{CH}_3\text{COOOH}} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} M_{\text{CH}_3\text{COOOH}}}{m_s \times 1000} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.102 \times 23.6 \times 76.05}{0.5030 \times 1000} = 18.2\%$$

7-33 红色粉末状固体 Pb_3O_4 的化学式可写成 $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, 可采用碘量法和络合滴定法连续测定其组成。请依下列实验方法写出 n_{PbO_2} 和 n_{PbO} 的计算公式。准确称取 0.040 0 ~ 0.050 0 g 干燥好的 Pb_3O_4 固体, 置于 250 mL 锥形瓶中。加入 HAc-NaAc (1:1) 10 mL, 再加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液 1~2 mL 充分溶解, 使溶液呈透明橙红色。加 0.5 mL 2% 淀粉溶液, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定使溶液蓝色刚好褪去为止, 记下所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积 $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ 。再加入二甲酚橙 3~4 滴, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色时, 即为终点。记下所消耗的 EDTA 溶液的体积 V_{EDTA} 。

(提示: 有关实验原理可用下列化学反应方程式表示:



【解】因为 PbO_2 使 I^- 氧化成 I_3^- , 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_3^- , 通过消耗的体积计算试样中 PbO_2 含量。根据反应的计量关系可得

$$n_{\text{PbO}_2} = \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

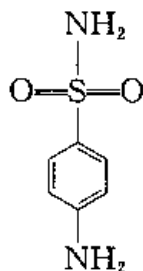
用 EDTA 络合滴定测定的是溶液中 Pb^{2+} 的总量, 从总量中减去 PbO_2 的量, 可得到 PbO 的量, 故

$$n_{\text{PbO}} = c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - n_{\text{PbO}_2}$$

7-34 称取含抗菌素对氨基苯磺酰胺(简称 sul)的粉末试样 0.298 1 g, 溶于盐酸并稀释至 100.0 mL。分取 20.00 mL 置于一锥形瓶中, 加入 25.00 mL $0.017\ 67\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBrO}_3$ 及过量的 KBr。密封, 10 min 后确保完成了相应的溴化反应。加入过量 KI, 析出的 I_3^- 需 12.92 mL $0.121\ 5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定(以淀粉为指示剂)。已知 $M_{\text{sul}} = 172.21\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- 写出 sul 的分子结构式;
- 写出酸性溶液中 KBrO_3 与 KBr 反应的离子方程式;
- 写出 sul 与 Br_2 的溴化反应方程式;
- 计算此粉末试样中 sul 的质量分数;
- 若合格产品的质量分数不得小于 80%, 该试样是否为合格产品?

【解】a. sul 的分子式为 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, 分子结构式为



sul 的分子结构式

- $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{HBr}$
- 由以上反应可得 $\text{BrO}_3^- \sim 3\text{Br}_2 \sim \frac{3}{2}\text{sul}$, $\text{Br}_2 \sim \text{I}_3^- \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$w_{\text{sul}} = \frac{\frac{1}{2} \left(3c_{\text{BrO}_3^-} V_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{2} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) \times M_{\text{sul}}}{m_s}$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \times \left(3 \times 0.017\ 67 \times 25.00 - \frac{1}{2} \times 0.121\ 5 \times 12.92 \right) \times 172.21}{0.298\ 1 \times \frac{20.00}{100.0} \times 1\ 000}$$

$$= 78.04\%$$

- 因产品中 sul 的质量分数未达到 80%, 所以产品不合格。

7-35 对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Cu}_2\text{O}_x$ ($M = 770.14\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 15.999\ 4x\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 进行分析以确定 Bi 和 Cu 的平均氧化数及 O 的计量数。

在实验 A 中, 称取 110.6 mg 上述组成的试样, 溶于含 $2.000\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}$ 的 50.0 mL $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, 反应完全后, 以库仑法检测, 溶液中尚有 0.052 2

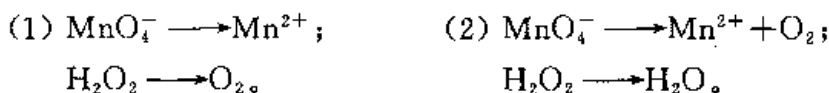
mmol 的 Cu^+ 未反应。

在实验 B 中, 143.9 mg 上述组成的试样溶于含 $1.000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 50.0 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中, 反应完全后, 以库仑法检测, 溶液中尚有 0.0213 mmol 的 Fe^{2+} 未反应。

求解在上述组成的试样中 Bi 和 Cu 的平均氧化数及 O 的计量数 x 。

【解】略

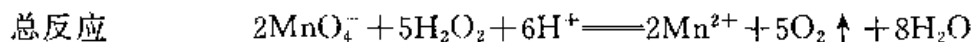
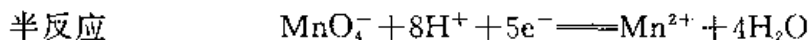
7-36 MnO_4^- 与 H_2O_2 在酸性介质中反应生成 O_2 和 Mn^{2+} , 可能有如下两个反应:



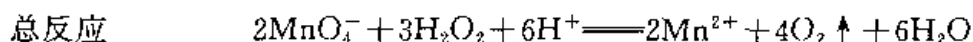
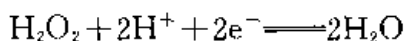
a. 通过增加 e^- 、 H_2O 和 H^+ , 写出两个反应的半反应方程式和平衡时的总方程式。

b. 四水合硼酸钠溶解于酸中可生成 H_2O_2 : $\text{BO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ 。为了确定反应是按(1)还是按(2)进行, 某学生称取 1.023 g $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M=153.86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 并加入 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度。然后用 $0.01046 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液滴定 10.00 mL 溶液至出现紫色。反应(1)、反应(2)分别需要多少毫升 KMnO_4 溶液?

【解】a. 反应(1)



反应(2)



b. 四水合硼酸钠溶解于酸中可生成 H_2O_2 , 即



$$n_{\text{BO}_3^-} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 : 1$$

根据反应(1)可知

$$n_{\text{MnO}_4^-} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 : 5$$

则 $n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{2}{5} n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2}{5} n_{\text{BO}_3^-}$, 所以

$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{MnO}_4^-}} = \left[\frac{2}{5} \times \frac{1.023 \times \frac{10.00}{100.0}}{153.86 \times 0.01046} \right] \text{L} = 0.02543 \text{ L} = 25.43 \text{ mL}$$

根据反应(2)可知

$$n_{\text{MnO}_4^-} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 : 3$$

所以

$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{MnO}_4^-}} = \left[\frac{2}{3} \times \frac{1.023 \times \frac{10.00}{100.0}}{153.86 \times 0.01046} \right] \text{L} = 0.04238 \text{ L} = 42.38 \text{ mL}$$

7-37 100.0 mg 的含水甘油加入 50.0 mL 含有 $0.0837 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}^{4+}$ 的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中, 在 60°C 水浴中加热 15 min 使甘油氧化成蚁酸。过量的 Ce^{4+} 需要 12.11 mL $0.0448 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液滴至终点, 求未知液中甘油的质量分数。已知反应式为



【解】 过量的 Ce^{4+} 与 Fe^{2+} 反应 $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

过量的 Ce^{4+} 的物质的量为

$$(0.0448 \times 12.11) \text{ mmol} = 0.5425 \text{ mmol}$$

与 100.0 mg 的含水甘油反应的 Ce^{4+} 的物质的量为

$$(50.0 \times 0.0837 - 0.0448 \times 12.11) \text{ mmol} = 3.6425 \text{ mmol}$$

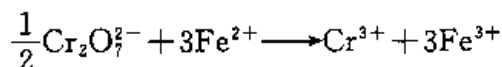
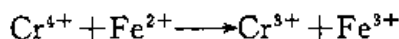
根据反应式可得 $n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} : n_{\text{Ce}^{4+}} = 1 : 8$

且 $M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 92.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故

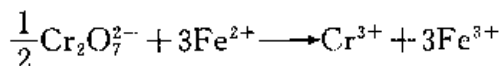
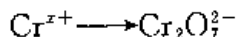
$$w_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = \frac{1}{8} \times \frac{n_{\text{Ce}^{4+}} M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}}{m_s} = \frac{3.6425 \times 92.09}{8 \times 100.0} = 0.419 = 41.9\%$$

7-38 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 激光晶体用 Cr 处理能提高效率。可以猜想 Cr 有 +4 的氧化数。

(1) 为测定 Cr 在材料中的氧化能力, 100°C 下, 一块晶体溶解在 $2.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中, 冷却至 20°C , 用标准 Fe^{2+} 溶液滴定至终点。Cr 的 +3 价以上的氧化数可以按下列步骤氧化 Fe^{2+} 。 Cr^{4+} 消耗一个 Fe^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中每个 Cr^{6+} 可消耗 3 个 Fe^{2+} :



(2) 测定 Cr 的总量。在 $2.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 中于 100°C 下溶解结晶, 然后冷却到 20°C , 加入过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 Ag^+ 以氧化 Cr^{3+} 为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 没有反应的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 通过加热使之失效, 剩余的溶液用标准的 Fe^{2+} 溶液滴定。这一步中, 每个 Cr 都消耗 3 个 Fe^{2+} :



在第一步中, 0.4375 g 激光晶体需要 0.498 mL $2.786^{①} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液

① 教材中的 12.786 更正为 2.786。

($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中)。

在第二步中, 0.1566 g 晶体需要 0.703 mL 相同的 Fe^{2+} 溶液。求 Cr 的平均氧化数和每克晶体中有多少毫克 Cr。

【解】(1) 计算每克晶体中 Cr 的质量。

在第二步中, 将 Cr^{3+} 全部氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 然后用 Fe^{2+} 进行滴定, 因为 $2\text{Cr} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+}$, 所以 $n_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{1}{3} n_{\text{Fe}^{2+}}$, 则

$$n_{\text{Cr}^{3+}} = \left(\frac{1}{3} \times 0.703 \times 2.786 \right) \mu\text{mol} = 0.653 \mu\text{mol}$$

每克晶体中 Cr 的质量为

$$\frac{n_{\text{Cr}^{3+}} M_{\text{Cr}}}{m_s} = \left(\frac{0.653 \times 51.996}{0.1566} \right) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} = 217 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

(2) 计算平均氧化数。

+3 价以上的氧化数的 Cr 得到的电子总数与 Fe^{2+} 失去的电子总数相等, 所以 Cr 得到的电子的量 n_e 为

$$n_e = (0.498 \times 2.786) \mu\text{mol} = 1.39 \mu\text{mol}$$

0.4375 g 晶体中 Cr 的物质的量为

$$n_{\text{Cr}} = \left(\frac{0.4375 \times 217}{51.996} \right) \mu\text{mol} = 1.83 \mu\text{mol}$$

单位物质的量的 Cr 得到的电子的量为 $\frac{1.39}{1.83} = 0.760$

所以 Cr 的平均氧化数为 $3 + 0.760 = 3.760$

7-39 “惰性气体不惰”, XeF_2 和 XeF_6 即为人工制备的氟化物。用两份相同质量的 XeF_2 和 XeF_6 混合物进行如下实验。

(1) 一份用水处理得到气体 A 和溶液 B, A 的体积为 56.7 mL (标准状况, 下同), 其中含 O_2 22.7 mL , 其余的为 Xe。B 中的 XeO_3 能氧化 30.00 mL 浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 另一份用 KI 溶液处理, 生成的 I_2 用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 35.0 mL 。

求混合物中 XeF_2 和 XeF_6 各自的物质的量。

【解】略

第8章 沉淀滴定法

知 识 要 点

沉淀滴定法是基于沉淀反应的滴定分析法。形成沉淀的反应很多,但只有满足以下条件的反应才能用于沉淀滴定:

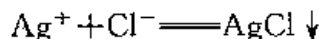
- ① 生成的沉淀溶解度必须很小,且组成恒定;
- ② 沉淀反应迅速,反应定量地完成;
- ③ 有确定终点的简单方法。

基于上述条件,目前应用较多的是银量法,它是利用生成难溶银盐的反应,测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 和 Ag^+ 等离子的方法。

银量法包括莫尔(Mohr)法、佛尔哈德法(Volhard)法和法扬司(Fajans)法。

1. 滴定曲线

设用浓度为 c_{Ag^+} 的 Ag^+ 标准溶液滴定体积为 V_0 、浓度为 c_{Cl^-} 的 Cl^- 溶液,滴定反应为



滴定反应常数 $K_t = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{K_{\text{sp}}}$

设滴定过程中加入滴定剂 Ag^+ 标准溶液的体积为 V ,滴定过程中 Cl^- 的平衡浓度为 $[\text{Cl}^-]$,滴定分数为 $a \left(a = \frac{c_{\text{Ag}^+}V}{c_{\text{Cl}^-}V_0} \right)$,则

$$K_t[\text{Cl}^-]^2 + (a-1)K_t \frac{c_{\text{Cl}^-}V}{V+V_0}[\text{Cl}^-] - 1 = 0$$

以 a 为横坐标, pCl ($\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$)为纵坐标,可绘制滴定曲线。

a 在0.999~1.001之间被滴定物浓度的变化即为滴定突跃。沉淀滴定突跃与溶液的浓度有关,浓度越大,滴定突跃也越大;滴定突跃与溶度积 K_{sp} 有关, K_{sp} 越小,滴定突跃越大。

2. 沉淀滴定指示剂和沉淀滴定分析方法

(1) 莫尔法

以 K_2CrO_4 为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液直接滴定 Cl^- (Br^-)的银量法称为莫尔法。

① 方法原理。

滴定反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow (\text{白色}) \quad K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$

指示反应 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow (\text{砖红色}) \quad K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-12}$

由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 的溶解度, 根据分步沉淀的原理, 首先析出白色 AgCl 沉淀, 待 Cl^- 被定量沉淀后, 稍过量的 Ag^+ 就会与 CrO_4^{2-} 反应, 生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀而指示滴定终点。

② 滴定条件。

a. 指示剂的用量。指示剂 K_2CrO_4 的浓度过大, 终点将过早出现; 指示剂 K_2CrO_4 的浓度过低, 则终点推迟, 影响滴定的准确度。实验表明: 终点时 CrO_4^{2-} 的浓度约为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 比较合适。

b. 溶液的酸度。滴定反应应在中性或弱酸性介质中进行。若酸度太高, CrO_4^{2-} 将因酸效应致使其浓度降低, 导致 Ag_2CrO_4 沉淀出现过迟, 甚至沉淀不发生; 若碱性太强, 将生成 Ag_2O 沉淀。滴定反应的适宜酸度范围为 $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$ 。当溶液中存在铵盐时控制溶液的 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.2$ 为宜。

由于 AgCl 沉淀易吸附过量的 Cl^- , 使体系中 Cl^- 的浓度降低, 导致 Ag^+ 的浓度升高, Ag_2CrO_4 沉淀过早出现, 故滴定时应剧烈摇动, 使 AgCl 沉淀吸附的 Cl^- 尽量释放出来。

c. 干扰情况。凡能与 Ag^+ 生成沉淀的离子都干扰测定, 如磷酸根、砷酸根、碳酸根、硫离子和草酸根等; 能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 等也干扰测定; 在滴定所需的 pH 值范围内发生水解的物质, 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 和 Sn^{4+} 等离子干扰测定; 有色离子也干扰测定。

用该方法测定 Cl^- 时, 不能先加入银盐进行返滴定, 因为大量 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 反应生成大量沉淀, 用 Cl^- 返滴定时, Ag_2CrO_4 转变为 AgCl 的速度较慢, 无法测定。

③ 应用范围。

用 AgNO_3 标准溶液直接滴定法, 可测定 Cl^- 、 Br^- 和 CN^- , 不适用于滴定 I^- 和 SCN^- 。因 AgI 和 AgSCN 沉淀对 I^- 和 SCN^- 有强烈的吸附作用。

测定 Ag^+ 时, 不能直接用 NaCl 标准溶液滴定, 应先加入一定量过量的 NaCl 标准溶液, 再用银盐标准溶液返滴定。

(2) 佛尔哈德法

用铁铵矾 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂的银量法称为佛尔哈德法。该方法可分直接法和返滴法。

① 直接滴定法(测 Ag^+)。

在 HNO_3 介质中, 以铁铵矾为指示剂, 用 NH_4SCN (或 KSCN) 滴定 Ag^+ , 当 AgSCN 定量沉淀后, 稍过量的 SCN^- 与 Fe^{3+} 生成红色络合物, 即为终点。

为防止 Fe^{3+} 水解成深色络合物,影响终点观察, HNO_3 介质的酸度应控制在 $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 AgSCN 沉淀吸附 Ag^+ ,使终点提前,结果偏低。所以滴定时应充分摇动,使被吸附的 Ag^+ 及时释放出来。

此法优点是可直接测定,反应在酸性条件下进行,干扰少,但强氧化剂及铜盐、汞盐都能与 SCN^- 作用,必须预先分离将其除去。

② 返滴定法(测卤素离子)。

在含有卤素离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的 HNO_3 介质中,加入一定量过量的 AgNO_3 ,再以铁铵矾为指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 Ag^+ 。

由于 AgCl 的溶解度大于 AgSCN ,到达计量点后,稍过量的 SCN^- 可能与 AgCl 发生置换反应,为了避免此反应带来的误差,可采用以下措施:a. 加入 AgNO_3 后,加热煮沸,使 AgCl 沉淀凝聚,过滤出 AgCl ,并用稀 HNO_3 洗涤,再用 NH_4SCN 标准溶液返滴定过量的 Ag^+ ;b. 滴加 NH_4SCN 之前,加入有机溶剂(硝基苯或 1,2-二氯乙烷)覆盖包住 AgCl 沉淀,阻止其与滴定剂 SCN^- 发生沉淀转化反应。测定 Br^- 和 I^- 时,则不存在以上沉淀转化的问题。测定 I^- 时,指示剂应在加入 AgNO_3 后再加入,否则 Fe^{3+} 会氧化 I^- ,影响分析结果的准确性。

(3) 法扬司法

用吸附指示剂指示终点的银量法称为法扬司法。

吸附指示剂是一类有机染料,被吸附在胶体微粒表面后结构发生变化,引起颜色的改变,从而指示终点。吸附指示剂分为两类:

① 酸性染料,如荧光黄及其衍生物,它们是有机弱酸,离解出的指示剂阴离子易被带正电荷的胶粒吸附;

② 碱性染料,如甲基紫、罗丹明 6G 等,离解出的指示剂阳离子易被带负电荷的胶粒吸附。

例如,酸性染料荧光黄用于指示 AgNO_3 滴定 Cl^- 的终点。以 HIn 表示荧光黄,它在溶液中离解出 In^- 。化学计量点之前溶液中 Cl^- 过量, AgCl 的胶粒表面吸附 Cl^- ,溶液中的阳离子作为抗衡离子被吸附,以阴离子存在的指示剂 In^- 则不被吸附;化学计量点之后 Ag^+ 过量, AgCl 的胶粒表面吸附 Ag^+ ,溶液中的阴离子 In^- 作为抗衡离子被吸附,吸附前后指示剂颜色发生变化,从而指示终点。

采用吸附指示剂,应注意以下几点:a. 加入胶体保护剂(糊精、淀粉和表面活性剂),防止卤化银沉淀凝聚;b. 溶液浓度不能太低,否则沉淀少,观察终点困难;c. 避免强光照射,因为卤化银对光敏感,影响终点观察;d. 应充分考虑指示剂的离解常数的大小,确定合适的 pH 值使用范围;e. 指示剂的吸附能力要适当。

基础知识测试题

一、选择题

- 以下银量法需采用返滴定方式测定的是 ()
 (A) 莫尔法测 Cl^- 。 (B) 吸附指示剂法测 Cl^- 。
 (C) 佛尔哈德法测 Cl^- 。 (D) 莫尔法测 Br^- 。
- 荧光黄作为 AgNO_3 滴定 Cl^- 的指示剂,指示剂由黄到红的颜色变化是由于 ()
 (A) AgCl 沉淀晶型的结构发生了变化。
 (B) 电中性的 AgCl 沉淀对荧光黄阴离子的吸附。
 (C) 带正电荷的 AgCl 胶状沉淀对荧光黄阴离子的吸附。
 (D) 带负电荷的 AgCl 胶状沉淀对荧光黄分子的吸附。
- 以某吸附指示剂($\text{p}K_a=5.0$)作银量法的指示剂,测定的 pH 值应控制在 ()
 (A) $\text{pH}<5.0$ 。 (B) $\text{pH}>5.0$ 。 (C) $\text{pH}>10.0$ 。 (D) $5.0<\text{pH}<10.0$ 。
- 莫尔法测定 Cl^- 含量时,要求介质的 pH 值在 6.5~10 范围内,若酸度过高则 ()
 (A) AgCl 沉淀不完全。 (B) AgCl 吸附 Cl^- 增强。
 (C) Ag_2CrO_4 沉淀不易形成。 (D) AgCl 沉淀易胶溶。
- 下列关于佛尔哈德法应用的陈述,哪些是正确的? ()
 (A) 测定 Cl^- 时,应当采取措施消除沉淀的转化作用。
 (B) 测定 Br^- 时,应防止 AgBr 沉淀转化为 AgSCN 沉淀。
 (C) 测定 I^- 时必须加入硝基苯,以防沉淀转化。
 (D) 测定 Cl^- 时可加入硝基苯,以防沉淀转化。

二、填空题

- 用佛尔哈德法测定 Cl^- 时,若不采用加硝基苯等方法,分析结果_____;法扬司法滴定 Cl^- 时,用曙红作指示剂,分析结果_____。(填偏高、偏低。)
- 佛尔哈德法测定 Ag^+ 时,滴定剂是_____,指示剂是_____,应在_____ (填酸性、中性、碱性)介质中,终点颜色改变是_____。
- 卤化银对卤化物和各种吸附指示剂的吸附能力如下:二甲基二碘荧光黄 $> \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$ 。若用法扬司法测定 Br^- ,则可选_____作指示剂;若测定 Cl^- ,应选_____作指示剂。
- 用 Ag^+ 滴定 Cl^- 时,若浓度均增大 10 倍,化学计量点前 0.1% pCl (氯离子浓度的负对数)_____;化学计量点时 pCl _____;化学计量点后 0.1% pCl _____。

_____。(填增大、减小多少单位或不变。)

5. 以 AgNO_3 溶液滴定 NaCl 溶液时,化学计量点之前沉淀带_____电荷,化学计量点之后沉淀带_____电荷。

6. 将 AgCl ($\text{p}K_{\text{sp}}=9.80$) 沉淀放入 KBr 溶液中将有 AgBr ($\text{p}K_{\text{sp}}=12.30$) 沉淀生成, AgCl 沉淀转化为 AgBr 沉淀的平衡常数为_____。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. C 2. C 3. D 4. C 5. A、D

二、填空题

1. 偏低;偏低
2. NH_4SCN 或 KSCN 、 NaSCN ;铁铵矾;酸性;由白色变为红色
3. 曙红或荧光黄;荧光黄
4. 减小1单位;不变;增大1单位
5. 负;正
6. $10^{2.50}$

习题详解

8-1 有 0.500 0 g 的纯 KIO_x , 将它还原为 I^- 后, 用 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定, 用去 23.36 mL, 求该化合物的分子式。

【解】根据题意列出以下方程

$$\frac{0.500 0}{M_{\text{KIO}_x}} = 0.100 0 \times 23.36 \times 10^{-3}$$

解方程得

$$M_{\text{KIO}_x} = 214 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知 K、I 和 O 的相对原子质量分别为 39.10、126.9 和 16.00, 一个 KIO_x 分子中含 x 个 O 原子, 则

$$39.10 + 126.9 + 16.00x = 214$$

$$x = 3$$

该化合物的分子式为 KIO_3 。

8-2 将仅含有 BaCl_2 和 NaCl 的试样 0.103 6 g 溶解在 50 mL 蒸馏水中, 以法扬司法指示终点, 用 $0.079 16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定, 耗去 19.46 mL, 求试样中 BaCl_2 的质量分数。

【解】试样中消耗 Ag^+ 的物质的量即为 Cl^- 物质的量的总量, 则

$$n_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{0.07916 \times 19.46}{1.000} \right) \text{ mol} = 1.5405 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

设试样中 BaCl_2 的质量为 x , 则

$$\frac{2x}{M_{\text{BaCl}_2}} + \frac{0.1036 - x}{M_{\text{NaCl}}} = 1.5405 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{BaCl}_2} = 208.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_{\text{NaCl}} = 58.443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{2x}{208.24} + \frac{0.1036 - x}{58.443} = 1.5405 \times 10^{-3}$$

解得

$$x = 0.03096 \text{ g}$$

$$w_{\text{BaCl}_2} = \frac{0.03096}{0.1036} = 29.88\%$$

8-3 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.6280 g , 溶解后用 AgNO_3 溶液处理, 得到干燥的 AgCl 和 AgBr 沉淀 0.5064 g 。另称取相同质量的试样一份, 用 $0.1050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定至终点, 消耗 28.34 mL 。计算试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

【解】已知 $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{NaBr}} = 102.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{AgCl}} = 143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{AgBr}} = 187.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

用 $0.1050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定时, 消耗 Ag^+ 的物质的量即为 Cl^- 和 Br^- 物质的量的总量。设 NaCl 的质量为 $x \text{ g}$, NaBr 的质量为 $y \text{ g}$, 则

$$\begin{cases} \frac{x}{58.44} + \frac{y}{102.9} = 0.1050 \times 28.34 \times 10^{-3} \\ \frac{x}{58.44} \times 143.3 + \frac{y}{102.9} \times 187.8 = 0.5064 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.06870, \quad y = 0.1852$$

故

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{0.06870}{0.6280} = 10.94\%, \quad w_{\text{NaBr}} = \frac{0.1852}{0.6280} = 29.46\%$$

8-4 为了测定长石中 K 、 Na 含量, 称取试样 0.5034 g 。首先使其中的 K 、 Na 定量转化为 KCl 和 NaCl 0.1208 g , 然后溶于水, 再用 AgNO_3 溶液处理, 得到 AgCl 沉淀 0.2513 g 。计算长石中 K_2O 和 Na_2O 的质量分数。

【解】设 K_2O 为 $x \text{ g}$, Na_2O 为 $y \text{ g}$, 则

$$\begin{cases} \frac{x}{M_{\text{K}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{KCl}} + \frac{y}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{NaCl}} = 0.1208 \\ \frac{x}{M_{\text{K}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{AgCl}} + \frac{y}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{AgCl}} = 0.2513 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.05370, \quad y = 0.01900$$

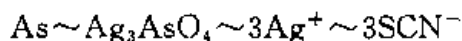
故 $w_{K_2O} = \frac{0.053\ 70}{0.503\ 4} = 10.67\%$, $w_{Na_2O} = \frac{0.019\ 00}{0.503\ 4} = 3.77\%$

8-5 用佛尔哈德法分析不纯 Na_2CO_3 试样,在加入 50.0 mL $0.069\ 11\ mol \cdot L^{-1}$ $AgNO_3$ 后,用 $0.057\ 81\ mol \cdot L^{-1}$ $KSCN$ 溶液返滴定需要 27.36 mL 到反应终点,求 Na_2CO_3 试样纯度。

【解】题目不明确(略)

8-6 称取含砷试样 0.500 0 g,溶解后在弱碱性介质中将砷处理为 AsO_4^{3-} ,然后沉淀为 Ag_3AsO_4 。将沉淀过滤、洗涤,而后将沉淀溶于酸中。以 $0.100\ 0\ mol \cdot L^{-1}$ NH_4SCN 溶液滴定其中的 Ag^+ 至终点,消耗 45.45 mL,计算试样中砷的质量分数。

【解】根据反应中各物质的计量关系可得



所以

$$n_{As} = \frac{1}{3} n_{SCN^-}$$

$$w_{As} = \frac{\frac{1}{3} c_{SCN^-} V_{SCN^-} M_{As}}{m_s} = \frac{\frac{1}{3} \times 0.100\ 0 \times 45.45 \times 10^{-3} \times 74.92}{0.500\ 0} = 22.70\%$$

8-7 称取纯 $NaCl$ 0.580 5 g,溶于水,加入 $AgNO_3$ 溶液,定量沉淀后,得到 $AgCl$ 沉淀 1.423 6 g。计算 Na 的相对原子质量。(已知 Cl 和 Ag 的相对原子质量分别为 35.453 和 107.868。)

【解】设 Na 的相对原子质量为 $A_r(Na)$,则

$$\frac{0.580\ 5}{A_r(Na) + 35.453} = \frac{1.423\ 6}{107.868 + 35.453}$$

Na 的相对原子质量 $A_r(Na) = 22.989$

8-8 称取某一纯铁的氧化物试样 0.543 4 g,然后通入氢气将其中的氧全部还原除去,残留物为 0.380 1 g。求该铁的氧化物的分子式。

【解】设该铁的氧化物的分子式为 Fe_xO_y ,则

$$\begin{cases} x \times 55.845 + y \times 15.999 = 0.543\ 4 \\ x \times 55.845 = 0.380\ 1 \end{cases}$$

解方程组,得

$$x = 0.006\ 808, \quad y = 0.010\ 20$$

$$\frac{y}{x} = \frac{0.010\ 20}{0.006\ 808} = \frac{3}{2}$$

该铁的氧化物的分子式为 Fe_2O_3 。

第9章 重量分析法

知 识 要 点

1. 重量分析法概述

(1) 重量分析法的分类和特点

重量分析法指通过适当方法把被测组分与试样中其他组分分离出来,转化为一定的称量形式,然后称重,从而计算出该组分的含量的分析方法。重量分析法根据分离方法的不同可分为挥发法、电解法和沉淀法三类。

① 挥发法是利用试样中待分离物质的挥发性差异,通过加热或其他方法使被测组分与其他组分挥发分离,根据试样质量的变化计算待测组分的含量;或者用适当的吸收剂吸收挥发性的待测组分,根据吸收剂增加的质量来计算待测组分的含量。

② 电解法是利用电解原理,使被测金属离子在电极上还原析出,根据电极增加的质量计算待测组分的含量。

③ 沉淀法是利用沉淀反应使待测组分沉淀出来,使之转化为称量形式称重,如硫酸钡重量法测定硫。

重量分析法是一种经典的化学分析方法。该方法直接用分析天平称量而获得分析结果,准确度高,相对误差一般为 $0.1\% \sim 0.2\%$ 。其缺点是操作较烦琐,耗时长,不适用于微量试样和痕量组分的测定。

目前,重量分析法主要用于较高含量的硅、硫、磷、钨等元素的精确分析和校准某些标准溶液。

(2) 重量分析对沉淀形式和称量形式的要求

① 重量分析对沉淀形式的要求:

- 沉淀的溶解度要小,以保证被测组分沉淀完全;
- 沉淀应便于过滤和洗涤,为此,要尽量获得粗大的晶形沉淀;
- 沉淀的纯度要高,尽量避免杂质沾污;
- 易于转化为称量形式或本身可为称量形式。

② 重量分析对称量形式的要求:

- 称量形式必须有确定的化学组成;
- 称量形式必须稳定,在称量过程中不易受空气中水分、 CO_2 和 O_2 等的影响;

c. 称量形式的摩尔质量要大,这样可提高测定的准确度。

(3) 重量分析法结果计算

由称量形式的质量计算被测组分的含量时,需引入换算因子 F 。 F 是由称量形式与被测组分的定量关系决定的。如用 BaSO_4 沉淀重量法测定试样中S的含量时, $F = \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0.1374$ 。用 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的称量形式测定 MgO 的含量时, $F = \frac{2M_{\text{MgO}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0.3622$ 。

2. 沉淀的溶解度及其影响因素

利用沉淀反应进行重量分析,要求沉淀反应进行得很完全。而沉淀反应是否完全,则根据反应达到平衡后,溶液中待测组分的量来衡量,也就是说由溶解度 s 的大小来判断。

(1) 溶解度、溶度积与条件溶度积

① 固有溶解度和溶解度。

对于微溶化合物 MA ,在水溶液中平衡时, $\text{MA}_{(\text{固})} = \text{MA}_{(\text{水})} = \text{M}^+ + \text{A}^-$, $\text{MA}_{(\text{水})}$ 可以是不带电荷的中性分子 MA ,也可以是离子对。

$\frac{a_{\text{MA}(\text{水})}}{a_{\text{MA}(\text{固})}} = s^\circ$, 固体活度为1,所以 $a_{\text{MA}(\text{水})} = s^\circ$ 。 s° 称该物质的固有溶解度或分子溶解度。一般微溶化合物的 s° 较小(为 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),所以计算时往往忽略,但有的化合物的 s° 相当大,如 HgCl_2 ,在计算此类物质溶解度时不能忽略固有溶解度。

物质的溶解度是在一定的温度和压力下,该物质在一定量溶剂中溶解的最高量。

例如,若 HgCl_2 在溶液中以 Hg^{2+} 、 Cl^- 、 HgCl^+ 及 HgCl_2 等形式存在,则 HgCl_2 的溶解度 s 为

$$s = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] \approx [\text{Hg}^{2+}] + s^\circ$$

若溶液中不存在其他副反应,则微溶化合物 MA 的溶解度 s 等于固有溶解度和 M^+ (或 A^-)浓度之和,即 $s = s^\circ + [\text{M}^+] = s^\circ + [\text{A}^-]$ 。

② 活度积与溶度积。

微溶化合物 MA 溶于水时,如果除简单的水合离子外,其他各种形式的化合物均可忽略,则根据沉淀平衡关系可得

$$K_{\text{sp}}^\ominus = a_{\text{M}^+} a_{\text{A}^-}$$

式中: K_{sp}^\ominus 称活度积常数,简称活度积。活度积只与温度有关。

又因为 $a_{\text{M}^+} a_{\text{A}^-} = [\text{M}^+] \gamma_{\text{M}^+} [\text{A}^-] \gamma_{\text{A}^-}$, $K_{\text{sp}}^\ominus = a_{\text{M}^+} a_{\text{A}^-} = [\text{M}^+] \gamma_{\text{M}^+} [\text{A}^-] \gamma_{\text{A}^-} = K_{\text{sp}} \gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{A}^-}$, 所以

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^+] [\text{A}^-] = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{\gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

式中: K_{sp} 称为微溶化合物的溶度积常数,简称溶度积。由于微溶化合物的溶解度一般

较小,在溶液中离子强度较小时,可用溶度积代替活度积进行计算。

③ 条件溶度积。

对于形成 MA 沉淀的主反应,还可能存在着多种副反应,此时溶液中的金属离子 $[M']$ 和沉淀剂 $[A']$ 分别为

$$\begin{aligned} [M'] &= [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [MOH] + [M(OH)_2] + \cdots \\ [A'] &= [A] + [HA] + [H_2A] + \cdots \end{aligned}$$

引入相应的副反应系数,可得

$$K_{sp} = [M][A] = \frac{[M']}{\alpha_M} \frac{[A']}{\alpha_A}$$

设 $K'_{sp} = [M'][A']$, 则

$$K'_{sp} = K_{sp} \alpha_M \alpha_A$$

式中: K'_{sp} 称为条件溶度积。

④ 溶解度与溶度积的关系。

对于沉淀 $M_m A_n$, 若 s° 很小, 可以忽略, s 与 K_{sp} 的关系为

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

若存在副反应, 则可用条件溶度积取代溶度积, 即

$$s = \left(\frac{K'_{sp}}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

若 s° 不可忽略, 则 $s = s^\circ + \left(\frac{K'_{sp}}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$

(2) 影响溶解度的因素

① 同离子效应。

当沉淀溶解达到平衡后, 如果向溶液中加入某种构晶离子, 则沉淀的溶解度减小, 这种现象就是同离子效应。

② 盐效应。

盐效应是指增加强电解质时, 沉淀溶解度增大的现象。盐效应产生的实质是因为离子强度较大时, 离子的活度系数较小, 使溶解度增大。

③ 酸效应。

溶液的酸度对沉淀溶解度的影响称为酸效应。它可从酸度对金属离子和阴离子两方面的影响考虑。酸度过高, 弱酸阴离子质子化; 酸度过低, 金属离子水解。酸度对沉淀溶解度的影响比较复杂。

④ 络合效应。

络合效应是指构晶离子由于形成络合物, 导致沉淀溶解度增大的现象。络合剂的

浓度越大,生成的络合物越稳定,沉淀的溶解度就越大。有时沉淀剂本身就是络合剂,沉淀剂适当过量,同离子效应起主导作用,沉淀的溶解度降低,如果沉淀剂过量太多,则络合效应起主导作用,沉淀的溶解度反而加大。水解效应是指由于构晶离子水解导致沉淀溶解度增大的现象。 OH^- 可视为配体,所以水解效应也可视为络合效应。

⑤ 其他影响因素。

a. 温度。大多数溶解反应是吸热反应,因此,沉淀的溶解度一般随着温度的升高而增大。有些沉淀(如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和其他氢氧化物)的溶解度很小,受温度的影响较小。

b. 溶剂。无机物沉淀多为离子型晶体,所以它们在极性较强的水中的溶解度大,而在有机溶剂中的溶解度小。有机物沉淀则相反。

c. 沉淀颗粒的大小。同一种沉淀,其颗粒越小则溶解度越大。因此,在进行沉淀时,应尽量得到粗大的颗粒沉淀。

d. 沉淀结构的影响。许多沉淀在初生成时的亚稳态溶解度较大,经过放置之后转变成成为稳定晶型的结构,溶解度大为降低。例如,初生成的亚稳态草酸钙的组成为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,经过放置后则变成稳定的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3. 沉淀的类型及沉淀条件的选择

(1) 沉淀的类型

按颗粒大小的不同,可将沉淀粗略分为两大类:一类是晶形沉淀,另一类是无定形沉淀(又称非晶形沉淀或胶状沉淀)。晶形沉淀的颗粒直径为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$,构晶离子排列规则,结构紧密,如 BaSO_4 。无定形沉淀的颗粒直径小于 $0.02 \mu\text{m}$,沉淀颗粒无规则堆积,结构疏松,含水多,体积大,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。介于晶形沉淀与无定形沉淀之间的是凝乳状沉淀,它的颗粒大小介于两者之间,如 AgCl 。

(2) 沉淀的形成过程

沉淀过程中,首先是构晶离子在过饱和溶液中形成晶核,然后进一步成长为按一定晶格排列的晶形沉淀。

① 晶核的形成。

晶核的形成有均相成核和异相成核两种情况。

a. 均相成核是构晶离子互相缔合而形成晶核。如 BaSO_4 沉淀的均相成核是 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 缔合,形成 BaSO_4 、 $(\text{Ba}_2\text{SO}_4)^{2+}$ 和 $[\text{Ba}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 等多聚体。这些多聚体是结晶体的胚芽。形成晶核的基本条件是溶液必须处于过饱和状态,即形成晶核时溶液的浓度 Q 要大于该物质的溶解度 s 。

b. 异相成核是溶液中存在微细颗粒(如尘埃、杂质等),在沉淀过程中,这些微粒起着晶核的作用,诱导沉淀的形成。

② 聚集与定向过程。

在形成晶核后,溶液的构晶离子不断向晶核表面扩散,并沉积在晶核表面,使晶核逐渐长大成为沉淀微粒,沉淀微粒又可聚集为更大的聚集体,此过程称为聚集过程。

在聚集过程的同时,构晶离子按一定的晶格排列而形成晶体,此过程称为定向过程。

沉淀类型与聚集过程和定向过程的速度有关。如果聚集速度大于定向速度,晶体未能定向排列,就堆聚在一起,因而得到的是无定形沉淀。如果定向速度大于聚集速度,构晶离子得以定向排列,形成晶形沉淀。聚集速度主要与溶液的相对过饱和度有关;定向速度主要与沉淀物质的性质有关,如极性较强的盐类,一般具有较大的定向速度。

③ 过饱和度对晶核生成与晶体生长的影响。

分散度与溶液的相对过饱和度的经验式为

$$\text{分散度} = K(c_Q - s)/s$$

式中: c_Q 为加入沉淀剂后瞬间沉淀物质的浓度; s 为沉淀的溶解度; $(c_Q - s)$ 为沉淀开始瞬间的过饱和度; $(c_Q - s)/s$ 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度; K 为常数。

对均相成核而言,过饱和度越大,形成的晶核数越多,分散度越高。对晶体生长而言,过饱和度越大,聚集速度越快,不利于构晶离子的定向排列,所以不利于晶体生长。

4. 影响沉淀纯度的主要因素

影响沉淀纯度的原因大致可分为共沉淀和后沉淀两类。

(1) 共沉淀

在进行沉淀反应时,某些可溶性杂质同时沉淀下来的现象叫做共沉淀现象。例如,测定 SO_4^{2-} 时,以 BaCl_2 为沉淀剂,若试液中有 Fe^{3+} ,可溶性的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 夹在 BaSO_4 沉淀中,使 BaSO_4 沉淀灼烧后混有黄棕色的 Fe_2O_3 ,这是共沉淀现象。

(2) 后沉淀

溶液中某些组分析出沉淀后,另一种本来难以析出沉淀的组分,或是形成稳定的过饱和溶液而不能单独沉淀的物质,在该沉淀表面随后也析出沉淀的现象称后沉淀现象(又称继沉淀现象)。后沉淀的量随放置时间延长而增多。

对重量分析而言,共沉淀和后沉淀是消极因素,但有时也可将其转化为积极因素。例如,共沉淀分离法就是利用共沉淀现象将溶液中的痕量组分富集于某一沉淀之中。

(3) 减少沉淀沾污的方法

- ① 选择合适的沉淀剂和适当的分析步骤。
- ② 改变杂质的存在形式。
- ③ 改善沉淀的条件。
- ④ 必要时进行再沉淀。

5. 沉淀条件的选择

(1) 晶形沉淀的沉淀条件

① 沉淀应在适当稀的溶液中进行。在稀溶液中进行沉淀可减小溶液相对过饱和度,以得到较大颗粒沉淀;在稀溶液中杂质浓度相对较低,可减小共沉淀量。

② 在不断搅拌下,缓慢地逐滴加入沉淀剂,以防止溶液局部过浓生成大量的晶核。

③ 沉淀应该在热溶液中进行,使沉淀的溶解度略有增加,这样可以降低溶液的相对过饱和度,以利于生成少而大的结晶颗粒,同时,还可以减少杂质的吸附作用。

④ 沉淀完毕后,让沉淀和母液在一起放置一段时间,使沉淀晶形完整、纯净,这个过程叫做陈化。因为小晶粒溶解度相对较大,所以陈化时小晶粒溶解并转移至大晶粒上沉积,可使小晶粒变成大晶粒,不完整晶粒变为较完整晶粒,亚稳态沉淀变为稳定态沉淀。由于小晶粒溶解,原来吸附、包夹的杂质重新进入溶液,杂质量也可减小。但陈化过程对混晶共沉淀不一定有效,对后沉淀则会起相反作用。

晶形沉淀的沉淀条件可简单地概括为“稀、热、慢、搅、陈”。

(2) 非晶形沉淀的沉淀条件

非晶形沉淀的溶解度非常小,无法通过控制其相对过饱和度的方法来改变沉淀的性质,而且沉淀疏松、含水多、体积庞大、易于吸附杂质,甚至胶溶,所以沉淀时主要考虑加速沉淀微粒的凝聚,减少杂质吸附、破坏胶体、防止胶溶等问题。

① 沉淀应在较浓的溶液中进行,在不断搅拌下较快加入沉淀剂。沉淀完毕后,立刻加入大量的热水冲稀并搅拌,使被吸附的一部分杂质转入溶液。

② 沉淀应在热溶液中进行,以便得到含水量少、结构紧密的沉淀,同时加热时可促进沉淀微粒凝聚,防止形成胶体。

③ 加入适当的电解质,以防止胶体溶液的生成。沉淀时洗涤液中也需加入电解质(通常使用灼烧时易挥发的铵盐电解质),防止洗涤沉淀时发生胶溶而穿过滤纸。

④ 不必陈化。因为陈化不能改善沉淀形状,反而使沉淀聚集得更为紧密,杂质难以洗去。

⑤ 必要时进行再沉淀。无定形沉淀一般含杂质的量较多,如果准确度要求较高时,应当进行再沉淀。

(3) 均匀沉淀法

均匀沉淀法是控制一定的条件,使加入的沉淀剂不立刻与被检测离子生成沉淀,而是通过一种化学反应,使沉淀剂从溶液中缓慢地、均匀地产生出来,从而使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出。这样就可避免溶液局部过浓的现象,获得的沉淀是颗粒较大、吸附杂质少、易于过滤和洗涤的晶形沉淀。

6. 有机沉淀剂

(1) 有机沉淀剂的特点

① 某些有机沉淀剂的选择性很好,如丁二酮肟只与 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子形成沉淀。

② 沉淀的溶解度一般较小,有利于被测物质沉淀完全。

③ 沉淀吸附无机杂质少,沉淀易于过滤和洗涤。

④ 沉淀摩尔质量较大,被测组分在称量形式中占的比例很小,有利于提高分析的准确度。

⑤ 有些沉淀组成恒定,烘干后即可称重。

(2) 有机沉淀剂的分类

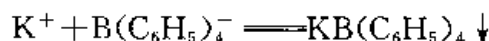
根据沉淀反应的机理有机沉淀剂可分为生成螯合物的沉淀剂和生成离子缔合物的沉淀剂两类。

① 生成螯合物的沉淀剂。

能生成螯合物沉淀的有机沉淀剂至少具有两个基团。一个是酸性基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等,这些基团中的 H^+ 可被金属离子置换;另一个是碱性基团,如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}$ 、 $-\text{CS}$ 等,这些基团具有未被共用的电子对,可与金属离子形成配位键。金属离子与有机沉淀剂在两种基团的共同作用下,生成微溶性的螯合物。例如,丁二酮肟- Ni^{2+} 形成的螯合物,可用于镍的重量法测定。

② 生成离子缔合物的沉淀剂。

某些有机沉淀剂在水溶液中以阳离子或阴离子形式存在,它们能与带相反电荷的离子结合成溶解度很小的缔合物沉淀。例如,四苯硼酸阴离子与 K^+ 的反应:



$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 的溶解度很小,组成恒定,烘干后即可直接称量,所以 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 是测定 K^+ 的较好沉淀剂。

基础知识测试题

一、选择题

1. 将黄铁矿分解后,其中的硫沉淀为 BaSO_4 ,若以 BaSO_4 的量换算 FeS_2 的含量,则换算因子为 ()

(A) $\frac{2M_{\text{FeS}_2}}{M_{\text{BaSO}_4}}$ (B) $\frac{M_{\text{FeS}_2}}{M_{\text{BaSO}_4}}$ (C) $\frac{M_{\text{FeS}_2}}{2M_{\text{BaSO}_4}}$ (D) $\frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{FeS}_2}}$

2. 对于 AB 型沉淀,溶度积 K_{sp} 和活度积 K_{sp}^\ominus 的关系为 ()

- (A) $K_{sp} = K_{sp}^{\ominus}$ 。 (B) $K_{sp} = \gamma_A \gamma_B K_{sp}^{\ominus}$ 。
(C) $K_{sp} K_{sp}^{\ominus} = 1$ 。 (D) $K_{sp}^{\ominus} = \gamma_A \gamma_B K_{sp}$ 。
3. 当AgCl固体在稀氨水中处于平衡时,下列哪些关系是正确的? ()
(A) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-]$ 。
(B) $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ 。
(C) $[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-]$ 。
(D) $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}^{\ominus}$ 。
4. 已知AgCl和AgBr的 pK_{sp} 分别为9.8和12.3,向含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBr}$ 的混合溶液中滴加AgNO₃溶液时,溶液中 ()
(A) 首先是AgCl沉淀析出。
(B) 首先是AgBr沉淀析出。
(C) 首先沉淀出来的颗粒带负电荷。
(D) 首先沉淀出来的颗粒带正电荷。
5. Ag₂CrO₄室温下的饱和溶解度为 $1.32 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 K_{sp} 等于 ()
(A) 1.7×10^{-8} 。 (B) 9.2×10^{-12} 。 (C) 3.5×10^{-8} 。 (D) 2.3×10^{-12} 。
6. 下列哪种说法违背非晶形沉淀的条件? ()
(A) 沉淀应在热溶液中进行。
(B) 沉淀应在浓的溶液中进行。
(C) 沉淀应在不断搅拌下迅速加入沉淀剂。
(D) 沉淀应放置过夜使沉淀陈化。
7. 为了获得纯净而易过滤、洗涤的晶形沉淀,要求 ()
(A) 沉淀时的聚集速度大而定向速度小。
(B) 沉淀时的聚集速度小而定向速度大。
(C) 溶液的过饱和度要大。
(D) 溶液中相对过饱和度要小。
8. 若BaCl₂中含有NaCl、KCl、CaCl₂等杂质,用H₂SO₄沉淀Ba²⁺时,生成的BaSO₄最易吸附何种离子? ()
(A) Na⁺。 (B) K⁺。 (C) Ca²⁺。 (D) H⁺。
9. 重量法测定银时为了保证AgCl沉淀完全,应采取的沉淀条件是 ()
(A) 加入浓HCl溶液。
(B) 加入饱和的NaCl溶液。
(C) 加入适当过量的稀HCl溶液。
(D) 在冷却条件下加入NH₄Cl-NH₃溶液。
10. 下列叙述中哪些是不对的? ()

- (A) 机械包藏可用陈化操作减免。(B) 表面吸附可经再次沉淀而减免。
(C) 后沉淀现象可用陈化操作减少。(D) 陈化操作不能减免混晶共沉淀。

二、填空题

1. 用重量法测定试样中镁的含量, MgNH_4PO_4 为沉淀形式, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为称量形式。测定 w_{Mg} 时的换算因子是_____, 测定 w_{MgO} 时的换算因子是_____。
2. 称取含铝试样 0.500 0 g, 溶解后用 8-羟基喹啉沉淀, 得到 0.320 0 g $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 沉淀, 沉淀形式若为 Al_2O_3 , 可得到_____g Al_2O_3 沉淀物。
3. 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 但此反应用于容量滴定, 即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或 SO_4^{2-} 滴定 Ba^{2+} , 却难以准确测定, 其原因是_____。
4. 已知一定量 K_3PO_4 中 P_2O_5 的质量和 1.000 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 P_2O_5 的质量相同, 则与 K_3PO_4 中 K 的质量相同的 KNO_3 的质量是_____g。($M_r(\text{KNO}_3)=101.1$, $M_r(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)=310.1$ 。)
5. 移取饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 50.00 mL, 用 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 标准溶液滴定, 终点时耗去 20.00 mL, 由此得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的 K_{sp} 为_____。
6. 含吸湿水 0.55% 的磷矿石试样 0.500 0 g, 用重量法测定磷含量, 最后得 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.305 0 g。则干燥试样中 P_2O_5 的质量分数是_____。($M_r(\text{P}_2\text{O}_5)=141.9$, $M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)=222.5$ 。)
7. 有一微溶化合物 A_2B_3 , 其 $K_{sp}=1.1 \times 10^{-13}$, 则饱和溶液中 B 的浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 的浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
8. 采用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时, 洗涤沉淀用的适宜洗涤剂是_____。
9. 在含有 Ca^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的酸性溶液中, 加入尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 并加热, 能析出较大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。尿素发生的反应是_____。得到较大颗粒 CaC_2O_4 沉淀的原因是_____。
10. 用过量 BaCl_2 沉淀 SO_4^{2-} 时, 溶液中含有少量 NO_3^- 、 Ac^- 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等杂质, 当沉淀完全后, 扩散层中优先吸附的离子是_____, 这是因为_____。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. C 2. D 3. C 4. A、C 5. B
6. D 7. B、D 8. C 9. C 10. A、C

二、填空题

$$1. F = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}; F = \frac{2M_{\text{MgO}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

2. 0.036 6
3. 滴定法中可利用同离子效应,加入过量的沉淀剂使沉淀完全
4. 1.956
5. 4.0×10^{-6}
6. 39.12%
7. 3.0×10^{-3} ; 2.0×10^{-3}
8. 稀硫酸
9. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NH}_3$; NH_3 浓度均匀增加, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 随之增大,过饱和度小,故沉淀颗粒大
10. NO_3^- ; 吸附层优先吸附 Ba^{2+} , 而 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度最小,所以扩散层优先吸附 NO_3^-

习题详解

9-1 已知 $K = \frac{[\text{CaSO}_4]_{\text{未}}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 200$, 忽略离子强度的影响, 计算 CaSO_4 的固有溶解度, 并计算饱和 CaSO_4 溶液中, 非离解形式 Ca^{2+} 的百分数。

【解】已知 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 9.1 \times 10^{-6}$, 设 s° 为固有溶解度, 则

$$\begin{aligned} s^\circ &= [\text{CaSO}_4]_{\text{未}} = 200[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 200K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) \\ &= (200 \times 9.1 \times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)} = (\sqrt{9.1 \times 10^{-6}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

非离解形式的 Ca^{2+} 的百分数为

$$\frac{1.8 \times 10^{-3}}{1.8 \times 10^{-3} + 3.0 \times 10^{-3}} = 0.375 = 37.5\%$$

9-2 已知某金属氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-15}$ ①, 向 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{M}^{2+}$ 溶液中加入 NaOH , 忽略体积变化和各种羟基络合物, 计算下列不同情况生成沉淀时的 pH 值。

- a. M^{2+} 有 1% 沉淀;
- b. M^{2+} 有 50% 沉淀;
- c. M^{2+} 有 99% 沉淀。

① 教材中 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-5}$ 更正为 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-15}$ 。

【解】a. M^{2+} 有 1% 产生沉淀, 溶液中 M^{2+} 的浓度为

$$[M^{2+}] = [0.10 \times (1 - 1\%)] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据溶度积可计算出此时溶液中 OH^- 的浓度

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[M^{2+}]}} = \left(\sqrt{\frac{4 \times 10^{-15}}{0.099}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以

$$\text{pH} = 7.30$$

b. M^{2+} 有 50% 产生沉淀, 溶液中 M^{2+} 的浓度为

$$[M^{2+}] = [0.10 \times (1 - 50\%)] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\sqrt{\frac{4 \times 10^{-15}}{0.050}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以

$$\text{pH} = 7.45$$

c. M^{2+} 有 99% 产生沉淀, 溶液中 M^{2+} 的浓度为

$$[M^{2+}] = [0.10 \times (1 - 99\%)] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\sqrt{\frac{4 \times 10^{-15}}{0.0010}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以

$$\text{pH} = 8.30$$

9-3 考虑盐效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

a. BaSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中;

b. BaSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液中。

【解】a. $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times (0.10 \times 1^2 + 0.10 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

查教材附录中表 3 可知, Ba^{2+} 的 α 值为 500, SO_4^{2-} 的 α 值为 400。当 $I = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 查教材附录中表 4 可得

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38, \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.36$$

设溶解度为 s , 则

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = s^2 \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

所以 $s = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}} = \left(\sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.38 \times 0.36}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times (0.10 \times 2^2 + 0.20 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $= 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$-\lg \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.512 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B \alpha_{\text{Ba}^{2+}} \sqrt{I}} \right)$$

$$=0.512 \times 2^2 \times \left(\frac{\sqrt{0.30}}{1+0.00328 \times 500 \times \sqrt{0.30}} \right)$$

$$=0.5909$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.26$$

$$-\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.512 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+B a_{\text{SO}_4^{2-}} \sqrt{I}} \right)$$

$$=0.512 \times 2^2 \times \left(\frac{\sqrt{0.30}}{1+0.00328 \times 400 \times \sqrt{0.30}} \right)$$

$$=0.6527$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.22$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = (s+0.10) \gamma_{\text{Ba}^{2+}} s \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

因为 $(s+0.10) \approx 0.10$, 所以

$$1.1 \times 10^{-10} = 0.10 s \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.10 s \times 0.26 \times 0.22$$

解得

$$s = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-4 考虑酸效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

- CaF_2 在 $\text{pH}=2.0$ 的溶液中;
- BaSO_4 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中;
- PbSO_4 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液中;
- CuS 在 $\text{pH}=0.5$ 的饱和 H_2S 溶液中 ($[\text{H}_2\text{S}] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

【解】按题意, 只考虑酸效应, 忽略盐效应, 设溶解度为 s 。

- CaF_2 在 $\text{pH}=2.0$ 的溶液中

$$K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-11}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = s, \quad c_{\text{F}^-} = 2s$$

$$\delta_{\text{F}^-} = \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}} = \frac{6.6 \times 10^{-4}}{10^{-2} + 6.6 \times 10^{-4}} = 6.19 \times 10^{-2}$$

$$[\text{F}^-] = c_{\text{F}^-} \delta_{\text{F}^-} = 2s \delta_{\text{F}^-}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = s (2s \delta_{\text{F}^-})^2 = 4s^3 \delta_{\text{F}^-}^2$$

所以

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4\delta_{\text{F}^-}^2}} = \left(\sqrt[3]{\frac{2.7 \times 10^{-11}}{4 \times (6.19 \times 10^{-2})^2}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- BaSO_4 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 9.96$, H_2SO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}_2} = 1.99$ 。

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} = 1 + \frac{2.0}{10^{-1.99}} = 10^{2.30}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{s^2}{\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})}}$$

所以 $s = \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})}} = (\sqrt{10^{-9.98} \times 10^{2.30}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $= 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c. PbSO_4 的 $pK_{sp} = 7.79$; H_2SO_4 的 $pK_{a_2} = 1.99$ 。

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} = 1 + \frac{0.10}{10^{-1.99}} = 10^{1.04}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{s^2}{\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H})}}$$

所以 $s = (\sqrt{10^{-7.79} \times 10^{1.04}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

d. CuS 的 $K_{sp} = 6 \times 10^{-36}$; H_2S 的 $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

因为 $\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}$
 $= 1 + \frac{10^{-0.5}}{7.1 \times 10^{-15}} + \frac{10^{-0.5 \times 2}}{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}$
 $= 1.1 \times 10^{20}$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{c}{\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})}}$$

所以 $s = [\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{c} \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})} = \left(\frac{6 \times 10^{-36}}{0.1} \times 1.1 \times 10^{20} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $= 6.6 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

9-5 计算 BaSO_4 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ - $0.070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中的溶解度。

【解】此题应考虑同离子效应、酸效应和盐效应。

已知 BaSO_4 的 $K_{sp}^\ominus = 1.1 \times 10^{-10}$, H_2SO_4 的 $K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-2}$, 设 BaSO_4 的溶解度为 s 。

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$= \frac{1}{2} \times (0.010 \times 2^2 + 0.020 \times 1^2 + 0.070 \times 1^2 + 0.070 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

查教材附录中表3可知, Ba^{2+} 的 a° 值为500, SO_4^{2-} 的 a° 值为400。 $I = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 查教材附录中表4可得 $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38$, $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.36$

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = \gamma_{\text{Ba}^{2+}} (0.010 + s) \approx \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times 0.010 = 0.38 \times 0.010 = 0.0038$$

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} s \delta_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.36s \times \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.070 + 1.0 \times 10^{-2}} = 0.045s$$

$$K_{sp}^{\ominus} = a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}$$

即

$$1.1 \times 10^{-10} = 0.0038 \times 0.045s$$

BaSO₄ 的溶解度

$$s = 6.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-6 考虑 S²⁻ 的水解, 计算下列硫化物在水中的溶解度。

a. CuS; b. MnS。

【解】 a. CuS 的 $K_{sp} = 6 \times 10^{-36}$, H₂S 的 $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

由于 CuS 的溶解度很小, 所以 S²⁻ 与水中的 H⁺ 结合产生的 OH⁻ 很少, 溶液的 pH ≈ 7.0, 此时

$$\begin{aligned} \alpha_{S^{2-}(H)} &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} \\ &= 1 + \frac{10^{-7.0}}{7.1 \times 10^{-15}} + \frac{10^{-7.0 \times 2}}{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}} = 10^{7.39} \\ [S^{2-}] &= \frac{c_{S^{2-}}}{\alpha_{S^{2-}(H)}} \end{aligned}$$

设溶解度为 s , 则

$$[Cu^{2+}] = s, \quad c_{S^{2-}} = s, \quad K_{sp} = [Cu^{2+}][S^{2-}] = \frac{s^2}{\alpha_{S^{2-}(H)}}$$

$$s = \sqrt{K_{sp} \alpha_{S^{2-}(H)}} = (\sqrt{6 \times 10^{-36} \times 10^{7.39}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. MnS 的 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-10}$, 溶解度较大, 又因 H₂S 的 $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, 所以 S²⁻ 的质子化产物主要是 HS⁻, 因此, 可近似地认为溶解时的总反应为



设溶解度为 s , 反应平衡常数为 K , 则

$$K = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HS}^-] = s^3 = K_{sp} \frac{K_w}{K_{a_2}}$$

$$s = \left(\sqrt[3]{2.0 \times 10^{-10} \times \frac{10^{-14}}{7.1 \times 10^{-15}}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-7 将固体 AgBr 和 AgCl 加入 50.0 mL 纯水中, 不断搅拌使其达到平衡。计算溶液中 Ag⁺ 的浓度。

【解】 因为 $K_{sp}(\text{AgCl}) \gg K_{sp}(\text{AgBr})$, 所以, 平衡时溶液中 Ag⁺ 可由 AgCl 的 $K_{sp}(\text{AgCl})$ 求出。

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})} = (\sqrt{1.8 \times 10^{-10}}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-8 计算 CaC₂O₄ 在下列溶液中的溶解度。

a. 在 pH=4.0 的 HCl 溶液中;

b. 在 pH=3.0, 草酸总浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中。

【解】a. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$; CaC_2O_4 的 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-9}$ 。

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布分数为

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\ &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{10^{-4.0 \times 2} + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-4.0} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} \\ &= 0.39\end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = s, \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = s \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

所以
$$s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}} = \left(\sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-9}}{0.39}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b.
$$\delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 0.0592$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (0.010 + s) \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \approx 0.010 \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s \times 0.010 \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

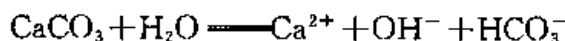
所以
$$s = \frac{K_{sp}}{0.010 \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \left(\frac{2.0 \times 10^{-9}}{0.010 \times 0.0592} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 3.4 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-9 计算 CaCO_3 在纯水中的溶解度和平衡时溶液的 pH 值。

【解】已知 CaCO_3 的 $K_{sp} = 10^{-8.54}$; H_2CO_3 的 $K_{a_1} = 10^{-6.38}$, $K_{a_2} = 10^{-10.25}$ 。

CaCO_3 在纯水中的主要离解平衡为



设反应的平衡常数为 K , 则

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-] = s^3 = K_{sp}(\text{CaCO}_3) \cdot K_w \cdot \frac{1}{K_{a_2}}$$

所以
$$s = \left(\sqrt[3]{\frac{10^{-8.54} \times 10^{-14}}{10^{-10.25}}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时, 溶液中的 $[\text{OH}^-] = s = 8.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH} = 9.90$ 。

9-10 为了防止 AgCl 从含有 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 的溶液中析出沉淀, 应加入氨的总浓度为多少(忽略溶液体积变化)?

【解】 Ag^+ 与 Cl^- 的络合物的累积稳定常数 $\lg \beta_1$ 与 $\lg \beta_2$ 分别为 3.24 和 7.05, 则

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$$

$$=1+10^{3.24}[\text{NH}_3]+10^{7.05}[\text{NH}_3]^2\approx 10^{7.05}[\text{NH}_3]^2$$

$$c_{\text{Ag}^+}=0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Ag}^+]=\frac{c_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}=\frac{0.010}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]=0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]=\frac{0.010}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}\times 0.010=1.8\times 10^{-10}$$

所以

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}=\frac{0.010\times 0.010}{1.8\times 10^{-10}}=5.6\times 10^5$$

即

$$10^{7.05}[\text{NH}_3]^2=5.6\times 10^5$$

$$[\text{NH}_3]=\left(\sqrt{\frac{5.6\times 10^5}{10^{7.05}}}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=0.22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

加入氨的总浓度

$$\begin{aligned} c_{\text{NH}_3} &= [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= (0.22 + 2\times 0.010)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.24\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

9-11 计算AgI 在含有 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 的溶液中的溶解度。

【解】AgI 的 $K_{\text{sp}}=9.3\times 10^{-17}$; $\text{Ag}^+-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 络合物的 $\lg\beta_1\sim\lg\beta_3$ 分别为 8.22、13.46和 14.15。

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} &= 1 + \beta_1[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \beta_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 + \beta_3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3 \\ &= 1 + 10^{8.22}\times 0.01 + 10^{13.46}\times 0.01^2 + 10^{14.15}\times 0.01^3 \\ &= 10^{9.48} \end{aligned}$$

设AgI 的溶解度为 s , 则

$$[\text{I}^-]=0.010+s, c_{\text{Ag}^+}=s, [\text{Ag}^+]=\frac{c_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}=\frac{s}{\alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}$$

$$K_{\text{sp}}=[\text{Ag}^+][\text{I}^-]=\frac{s}{\alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}\times (0.010+s)\approx \frac{s}{\alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}\times 0.010$$

$$s=\frac{K_{\text{sp}}\alpha_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}{0.010}=\left(\frac{9.3\times 10^{-17}\times 10^{9.48}}{0.010}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=2.8\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

9-12 今有 $\text{pH}=3.0$, 含有 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 和 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HF}$ 及 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 的溶液。

a. EDTA 对沉淀的络合效应是否可以忽略?

b. 能否生成 CaF_2 沉淀?

【解】a. 已知 CaF_2 的 $K_{\text{sp}}=2.7\times 10^{-11}$; HF 的 $\text{p}K_{\text{a}}=6.6\times 10^{-4}$; $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$; $\text{pH}=3.0$ 时, $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}=10.60$ 。

$$\alpha_{\text{Ca}(Y)} = 1 + K_{\text{CaY}}[Y] = 1 + K_{\text{CaY}} \frac{c_Y}{\alpha_{Y(H)}} = 1 + 10^{10.69} \times \frac{0.010}{10^{10.60}} \approx 1.0$$

所以 EDTA 在此条件下几乎不对钙离子产生副反应, 即沉淀的络合效应可以忽略。

$$\text{b. } \alpha_{F^-(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} = 1 + \frac{10^{-3.0}}{6.6 \times 10^{-4}} = 2.52$$

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = [Ca^{2+}] \left(\frac{c_{F^-}}{\alpha_{F^-(H)}} \right)^2 = 0.010 \times \left(\frac{0.010}{2.52} \right)^2 = 1.6 \times 10^{-7} > K_{sp}$$

能生成 CaF_2 沉淀。

9-13 于 100 mL 含有 0.100 0 g Ba^{2+} 的溶液中, 加入 50 mL $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。问溶液中还剩下多少克 Ba^{2+} ? 如沉淀用 100 mL 纯水或 100 mL $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤, 假设洗涤时达到了沉淀平衡, 问各损失 BaSO_4 多少毫克?

【解】已知 $M_{\text{BaSO}_4} = 233.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Ba}^{2+}} = 137.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 含 Ba^{2+} 的溶液中 Ba^{2+} 的物质的量为

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ba}^{2+}}}{M_{\text{Ba}^{2+}}} = \left(\frac{0.1000}{137.33} \right) \text{ mol} = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

而

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = (50 \times 0.010 \times 10^{-3}) \text{ mol} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

因溶液中 Ba^{2+} 过剩, 根据下式可计算溶液中剩余 Ba^{2+} 的质量, 即

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = [(7.3 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-4}) \times 137.33] \text{ g} = 0.032 \text{ g} = 32 \text{ mg}$$

(2) 用 100 mL 纯水洗涤时, 假设洗涤时达到了沉淀平衡, 则

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}}$$

所以, 损失的 BaSO_4 为

$$m_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{sp}} V M_{\text{BaSO}_4} = (\sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \times 100 \times 233.4) \text{ mg} = 0.24 \text{ mg}$$

(3) 用 100 mL $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 洗涤沉淀时, 设 BaSO_4 的溶解度为 s , 已知 HSO_4^- 的 K_a 为 1.0×10^{-2} 。

$$K_a = \frac{[H^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(0.010 + [\text{SO}_4^{2-}])[\text{SO}_4^{2-}]}{0.010 - [\text{SO}_4^{2-}]} = 1.0 \times 10^{-2}$$

所以

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \left(\frac{1.1 \times 10^{-10}}{4.1 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{\text{BaSO}_4} = (2.7 \times 10^{-8} \times 100 \times 233.4) \text{ mg} = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mg}$$

9-14 考虑络合效应, 计算下列微溶化合物的溶解度。

a. AgBr 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液中;

b. BaSO_4 在 $\text{pH}=8.0$ 的 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 溶液中。

【解】a. $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$ 络合物的 $\lg \beta_1 = 3.24$, $\lg \beta_2 = 7.05$; AgBr 的 $K_{sp} = 10^{-12.30}$, 则

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 1 + 10^{3.24} \times 2.0 + 10^{7.05} \times 2.0^2 = 10^{7.65}$$

设 AgBr 的溶解度为 s , 则

$$c_{\text{Ag}^+} = s, \quad [\text{Br}^-] = s, \quad [\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} = \frac{s}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = \frac{s^2}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}}$$

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} = (\sqrt{10^{-12.30} \times 10^{7.65}}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. BaSO_4 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 9.96$; $\lg K_{\text{BaY}} = 7.86$; $\text{pH} = 8.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 2.27$ 。设 BaSO_4 的溶解度为 s , 则

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

因为

$$\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})} = \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{s}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1 + K_{\text{BaY}}[\text{Y}]$$

所以

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{s}{\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})}}$$

又

$$[\text{Y}'] = 0.010 - [\text{BaY}] \approx 0.010 - s$$

$$[\text{Y}] = \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}} = \frac{0.010 - s}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$$

所以

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{s \cdot s}{\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})}} = \frac{s^2}{1 + K_{\text{BaY}} \frac{0.010 - s}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}} \\ &= \frac{s^2}{1 + 10^{7.86} \times \frac{0.010 - s}{10^{2.27}}} = K_{\text{sp}} = 10^{-9.96} \end{aligned}$$

整理得

$$s^2 + 1.1 \times 10^{-4.41} s - 1.1 \times 10^{-6.41} = 0$$

解此方程得

$$s = 6.4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-15 某溶液含有 Ba^{2+} 、EDTA 和 SO_4^{2-} 。已知其分析浓度分别为 $c_{\text{Ba}^{2+}} = 0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Y}} = 0.11 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。欲利用 EDTA 的酸效应阻止 BaSO_4 沉淀生成, 则溶液的 pH 值至少应大于多少? 已知 BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{\text{BaY}} = 10^{7.8}$, pH 值与 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 的有关数据如下:

pH	8.9	9.1	9.3	9.5	9.7	10.0
$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$	1.38	1.2	1.0	0.80	0.70	0.45

【解】 $[\text{Y}'] = c_{\text{Y}} - [\text{BaY}] - [\text{Y}] \approx c_{\text{Y}} - [\text{BaY}] = (0.11 - 0.10) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\alpha_{\text{Ba(Y)}} = 1 + K_{\text{BaY}}[\text{Y}] = K_{\text{BaY}} \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y(H)}}} = 10^{7.8} \times \frac{0.01}{\alpha_{\text{Y(H)}}}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{\alpha_{\text{Ba(Y)}}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1.0 \times 10^{-10} = \frac{0.10}{\alpha_{\text{Ba(Y)}}} \times 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\alpha_{\text{Ba(Y)}} = \frac{0.10 \times 1.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^5$$

所以
$$\alpha_{\text{Y(H)}} = \frac{10^{7.8} \times 0.01}{\alpha_{\text{Ba(Y)}}} = \frac{10^{7.8} \times 0.01}{1.0 \times 10^5} = 10^{0.8}$$

$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.8$ 时对应的 pH 值为 9.5, 所以 $\text{pH} > 9.5$ 时, 可阻止 BaSO_4 沉淀生成。

9-16 在下列情况下有无沉淀生成?

a. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液等体积混合;

b. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液等体积混合;

c. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ - $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液等体积混合。

【解】a. 已知 CaF_2 的 $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-11}$, HF 的 $K_{\text{a}} = 10^{-3.18}$ 。

混合后, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $0.00050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4HF_2 的浓度为 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4HF_2 可看做是 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HF}$ - $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{F}^-$ 构成的缓冲溶液。设 HF 的浓度为 c_{a} , F^- 的浓度为 c_{b} , 则

$$[\text{H}^+] = K_{\text{a}} \frac{c_{\text{a}} - [\text{H}^+]}{c_{\text{b}} + [\text{H}^+]} = 10^{-3.18} \times \frac{0.0050 - [\text{H}^+]}{0.0050 + [\text{H}^+]}$$

解此方程得

$$[\text{H}^+] = 10^{-3.27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = c_{\text{F}^-} \delta_{\text{F}^-} = c_{\text{F}^-} \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}} = \left(0.010 \times \frac{10^{-3.18}}{10^{-3.27} + 10^{-3.18}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 0.0055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 0.00050 \times 0.0055^2 = 1.5 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}$$

有沉淀生成。

b. 已知 Ag^+ - NH_3 络合物的 $\lg \beta_1 = 3.24$, $\lg \beta_2 = 7.05$; AgCl 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 9.75$ 。

混合后 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_3 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, KCl 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$$

$$= 1 + 10^{3.24} \times 0.5 + 10^{7.05} \times 0.5^2 = 10^{6.45}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} = \left(\frac{0.05}{10^{6.45}} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-8} \times 0.5 = 9.0 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}$$

有沉淀生成。

c. 已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 10.74$, NH_3 的 $\text{p}K_{\text{b}} = 4.74$ 。

溶液混合后, MgCl_2 的浓度为 $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_3 的浓度 c_{b} 为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4Cl 的浓度 c_{a} 为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{b}} \frac{c_{\text{b}}}{c_{\text{a}}} = 10^{-4.74} \times \frac{0.05}{0.5} = 10^{-5.74}$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.0050 \times 10^{-5.74 \times 2} = 1.6 \times 10^{-14} < K_{\text{sp}}$$

无沉淀生成。

9-17 计算 AgCl 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲溶液中的溶解度 (Ag^+ 消耗 NH_3 的浓度忽略不计)。

【解】已知 Ag^+ - NH_3 络合物的 $\lg \beta_1 = 3.24$, $\lg \beta_2 = 7.05$ 。

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} &= \frac{c_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 \\ &= 1 + 10^{3.24} \times 0.2 + 10^{7.05} \times 0.2^2 = 4.5 \times 10^5 \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + s \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} s = c_{\text{Ag}} &= \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}[\text{Ag}^+] = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} \\ &= \left(4.5 \times 10^5 \times \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8.1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

9-18 计算 CdS 在 $\text{pH} = 9.0$, NH_3 - NH_4^+ 总浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液中的溶解度 (忽略离子强度和 Cd^{2+} 的羟基络合物的影响)。

【解】 CdS 的 $K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-27}$; NH_3 的 $\text{p}K_{\text{b}} = 4.74$; Cd^{2+} - NH_3 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$ 分别为 $2.65, 4.75, 6.19, 7.12, 6.80, 5.14$; H_2S 的 $K_{\text{a}_1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a}_2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

设 CdS 的溶解度为 s , 溶液中 Cd^{2+} 的总浓度 $c_{\text{Cd}^{2+}} = s$, 溶液中 S^{2-} 的总浓度 $c_{\text{S}^{2-}} = s$, 则溶液中的游离氨浓度为

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= c_{\text{NH}_3} = 0.30 \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_{\text{b}}} = \left(0.30 \times \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 10^{-4.74}} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}(\text{NH}_3)} &= \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{s}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \\ &\quad + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6 \\ &= 1 + 10^{2.65} \times 0.11 + 10^{4.75} \times 0.11^2 + 10^{6.19} \times 0.11^3 \end{aligned}$$

$$+10^{7.12} \times 0.11^4 + 10^{6.89} \times 0.11^5 + 10^{5.14} \times 0.11^6 \\ = 4.8 \times 10^3$$

所以
$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{s}{\alpha_{\text{Cd}(\text{NH}_3)}} = \frac{s}{4.8 \times 10^3}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})} = \frac{s}{[\text{S}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_1}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} \\ = 1 + \frac{10^{-9.0}}{7.1 \times 10^{-15}} + \frac{10^{-9.0 \times 2}}{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}} = 1.4 \times 10^5$$

所以
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{c_{\text{S}^{2-}}}{\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})}} = \frac{s}{\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H})}} = \frac{s}{1.4 \times 10^5}$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{s}{4.8 \times 10^3} \times \frac{s}{1.4 \times 10^5} = K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-27}$$

$$s = (\sqrt{8 \times 10^{-27} \times 4.8 \times 10^3 \times 1.4 \times 10^5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ = 2.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9-19 考虑生成羟基络合物的影响, 计算 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH}=10$ 的溶液中的溶解度。此时溶液中 Zn^{2+} 的主要存在形式是什么?

【解】已知 $\text{Zn}^{2+}-\text{OH}^-$ 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 4.4、10.1、14.2、15.5; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-17}$ 。设溶解度为 s , 则

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \\ = [\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4) \\ = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2}(1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4) \\ = \left[\frac{1.2 \times 10^{-17}}{10^{-4 \times 2}} \times (1 + 10^{4.4-4} + 10^{10.1-8} + 10^{14.2-12} + 10^{15.5-16}) \right] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ = 3.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由以上计算式中的各项数值可知, 在 $\text{pH}=10$ 时, 主要存在形式是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 两种。

9-20 Ag^+ 能与 Cl^- 生成 AgCl 沉淀和 AgCl_2^- 、 AgCl_3^{2-} 络合物。

a. 计算 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AgCl 沉淀的溶解度;

b. $[\text{Cl}^-]$ 多大时, AgCl 沉淀的溶解度最小?

【解】a. Ag^+-Cl^- 络合物的 $\lg \beta_1$ 和 $\lg \beta_2$ 分别为 3.04 和 5.04, AgCl 的 $\text{p}K_{\text{sp}} = 9.75$ 。设 AgCl 的溶解度为 s , 则

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{Cl})} = 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 \\ = 1 + 10^{3.04} \times 0.1 + 10^{5.04} \times 0.1^2 = 10^{3.08}$$

因为

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{Cl})} = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{[\text{Ag}^+]}, \quad [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}$$

所以 $s = c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Ag}(\text{Cl})}}{[\text{Cl}^-]} = \left(\frac{10^{-9.75} \times 10^{3.08}}{0.1} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $= 2.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. 因为 $s = \frac{K_{\text{sp}} \alpha_{\text{Ag}(\text{Cl})}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2)$

所以当 $\frac{ds}{d[\text{Cl}^-]} = K_{\text{sp}} \left(-\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} + \beta_2 \right) = 0$ 时, 可求得极小值, 即

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\beta_2^{-1}} = (\sqrt{10^{-5.04}}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

当 $[\text{Cl}^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, AgCl 沉淀的溶解度最小。

9-21 有 0.500 0 g 的纯 KIO_x , 将它还原为 I^- 后, 用 $0.100 0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定, 用去 23.36 mL, 求该化合物的分子式。

【解】根据题意列出以下方程

$$\frac{0.500 0}{M_{\text{KIO}_x}} = 0.100 0 \times 23.36 \times 10^{-3}$$

解方程得

$$M_{\text{KIO}_x} = 214 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知 K、I 和 O 的相对原子质量分别为 39.10、126.9 和 16.00, 一个 KIO_x 分子中含 x 个 O 原子, 则

$$39.10 + 126.9 + 16.00x = 214$$

$$x = 3$$

该化合物的分子式为 KIO_3 。

9-22 计算下列换算因子。

a. 根据 PbCrO_4 测定 Cr_2O_3 ;

b. 根据 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

c. 根据 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 测定 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 P_2O_5 ;

d. 根据 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 测定 Al_2O_3 。

【解】a. $F = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{PbCrO}_4}} = \frac{151.99}{2 \times 323.20} = 0.235 1$

b. $F = \frac{2M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \times 246.47}{222.55} = 2.215$

c. $F_1 = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}} = \frac{310.18}{2 \times 1876.34} = 0.082 66$

$$F_2 = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{2M_{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}} = \frac{141.91}{2 \times 1876.34} = 0.037 82$$

d. $F = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3}} = \frac{101.96}{2 \times 459.46} = 0.111 0$

9-23 推导一元弱酸盐的微溶化合物 MA_2 在下列溶液中溶解度的计算公式。

- 在强酸溶液中；
- 在过量沉淀剂 A^- 存在下的酸性溶液中；
- 在过量 M^{2+} 存在下的酸性溶液中；
- 在过量络合剂 L 存在下(只形成 ML 络合物)的酸性溶液中。

【解】a. 设 MA_2 的溶解度为 s , 则

$$\begin{aligned} c_{A^-} &= 2s, \quad [M] = s \\ \alpha_{A(H)} &= \frac{c_{A^-}}{[A^-]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} \\ K_{sp} &= [M][A^-]^2 = s \left(\frac{2s}{\alpha_{A(H)}} \right)^2 \\ s &= \sqrt[3]{K_{sp} \left(\frac{K_a + [H^+]}{2K_a} \right)^2} \end{aligned}$$

b. 设加入的过量 A^- 的浓度为 c_{A^-} , 因为 $[M^{2+}] = s$, $c_{A^-}(\text{总}) = c_{A^-} + s \approx c_{A^-}$, 所以

$$\begin{aligned} s \left(\frac{c_{A^-}}{\alpha_{A(H)}} \right)^2 &= K_{sp} \\ s &= K_{sp} \left(\frac{K_a + [H^+]}{c_{A^-} K_a} \right)^2 \end{aligned}$$

c. 设加入的 M^{2+} 的浓度为 $c_{M^{2+}}$, 当 M^{2+} 过量时, $c_{M^{2+}}(\text{总}) = c_{M^{2+}} + s \approx c_{M^{2+}}$, 所以

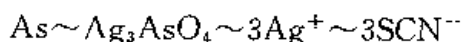
$$\begin{aligned} c_{M^{2+}} \left(\frac{2s}{\alpha_{A(H)}} \right)^2 &= K_{sp} \\ s &= \sqrt{\frac{K_{sp}}{c_{M^{2+}}}} \left(\frac{K_a + [H^+]}{2K_a} \right) \end{aligned}$$

d. 过量络合剂 L 存在时, M 发生络合效应, 在此条件下

$$\begin{aligned} s &= c_{M^{2+}} = [M^{2+}] \alpha_{M(L)} \\ \alpha_{M(L)} &= 1 + K_{ML} [L] \approx K_{ML} \frac{c_L}{\alpha_{L(H)}} \\ \frac{s}{\alpha_{M(L)}} \left(\frac{2s}{\alpha_{A(H)}} \right)^2 &= K_{sp} \\ s &= \sqrt[3]{K_{sp} \alpha_{M(L)} \left(\frac{\alpha_{A(H)}}{2} \right)^2} = \sqrt[3]{K_{sp} K_{ML} \frac{c_L}{\alpha_{L(H)}} \left(\frac{K_a + [H^+]}{2K_a} \right)^2} \end{aligned}$$

9-24 称取含砷试样 0.500 0 g, 溶解后在弱碱性介质中将砷处理为 AsO_4^{3-} , 然后沉淀为 Ag_3AsO_4 。将沉淀过滤、洗涤, 最后将沉淀溶于酸中。以 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4SCN 溶液滴定其中的 Ag^+ 至终点, 消耗 45.45 mL。计算试样中砷的质量分数。

【解】根据反应中各物质的计量关系可得



所以

$$n_{\text{As}} = \frac{1}{3} n_{\text{SCN}^-}$$

$$w_{\text{As}} = \frac{\frac{1}{3} c_{\text{SCN}^-} V_{\text{SCN}^-} M_{\text{As}}}{m_s} = \frac{\frac{1}{3} \times 0.1000 \times 45.45 \times 10^{-3} \times 74.92}{0.5000} = 22.70\%$$

9-25 称取 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 纯混合试样 0.624 0 g, 在 500 °C 下加热, 定量转化为 CaCO_3 和 MgCO_3 后为 0.483 0 g。

a. 计算试样中 CaC_2O_4 和 MgC_2O_4 的质量分数;

b. 若在 900 °C 下加热该混合物, 定量转化为 CaO 和 MgO 的质量为多少克?

【解】a. 设试样中 CaC_2O_4 的质量为 x g, 则 MgC_2O_4 的质量为 $(0.6240 - x)$ g。

$$\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} x + \frac{M_{\text{MgCO}_3}}{M_{\text{MgC}_2\text{O}_4}} (0.6240 - x) = 0.4830$$

$$\frac{100.09}{128.10} x + \frac{84.314}{112.33} \times (0.6240 - x) = 0.4830$$

解得

$$x = 0.4758$$

所以

$$w_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{0.4758}{0.6240} = 0.7625 = 76.25\%$$

$$w_{\text{MgC}_2\text{O}_4} = \frac{0.6240 - 0.4758}{0.6240} = 0.2375 = 23.75\%$$

b. 换算为 CaO 和 MgO 的质量为

$$m_{\text{CaO}} = m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \left(0.4758 \times \frac{56.08}{128.10} \right) \text{g} = 0.2083 \text{ g}$$

$$m_{\text{MgO}} = m_{\text{MgC}_2\text{O}_4} \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{MgC}_2\text{O}_4}} = \left[(0.6240 - 0.4758) \times \frac{40.304}{112.33} \right] \text{g} = 0.0532 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaO}} + m_{\text{MgO}} = 0.2615 \text{ g}$$

9-26 称取纯 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 混合物 0.562 2 g, 在加热状态下通氢气将 Fe_2O_3 还原为 Fe , 此时 Al_2O_3 不改变。冷却后称量该混合物为 0.458 2 g。计算试样中 Fe 、 Al 的质量分数。

【解】冷却后称量的是 Al_2O_3 和 Fe 混合物。已知 $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

设样品中 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为 x g, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 y g, 依题意列方程组

$$\begin{cases} x + y = 0.5622 \\ \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} x + y = 0.4582 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.3461, y = 0.2161$$

$$w_{\text{Fe}} = \frac{0.3461 \times \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}}{0.5622} = 43.06\%$$

$$w_{\text{Al}} = \frac{0.2161 \times \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{0.5622} = 20.34\%$$

9-27 称取含有 NaCl 和 NaBr 的试样 0.6280 g, 溶解后用 AgNO_3 溶液处理, 得到干燥的 AgCl 和 AgBr 沉淀 0.5064 g。另称取相同质量的试样一份, 用 $0.1050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 28.34 mL。计算试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数。

【解】 已知 $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{NaBr}} = 102.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{AgCl}} = 143.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{AgBr}} = 187.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

用 $0.1050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 滴定时, 消耗 Ag^+ 的物质的量即为 Cl^- 和 Br^- 物质的量的总量。设 NaCl 的质量为 $x \text{ g}$, NaBr 的质量为 $y \text{ g}$, 则

$$\begin{cases} \frac{x}{58.44} + \frac{y}{102.9} = 0.1050 \times 28.34 \times 10^{-3} \\ \frac{x}{58.44} \times 143.3 + \frac{y}{102.9} \times 187.8 = 0.5064 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.06870, \quad y = 0.1852$$

故

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{0.06870}{0.6280} = 10.94\%, \quad w_{\text{NaBr}} = \frac{0.1852}{0.6280} = 29.46\%$$

9-28 称取纯 NaCl 0.5805 g, 溶于水后用 AgNO_3 溶液处理, 定量转化后得到 AgCl 沉淀 1.4236 g。计算 Na 的相对原子质量。(已知 Cl 和 Ag 的相对原子质量分别为 35.453 和 107.868。)

【解】 设 Na 的相对原子质量为 $A_r(\text{Na})$, 则

$$\frac{0.5805}{A_r(\text{Na}) + 35.453} = \frac{1.4236}{107.868 + 35.453}$$

Na 的相对原子质量

$$A_r(\text{Na}) = 22.989$$

9-29 称取含硫的纯有机化合物 1.0000 g。首先用 Na_2O_2 熔融, 使其中的硫定量转化为 Na_2SO_4 , 然后溶解于水, 用 BaCl_2 溶液处理, 定量转化为 BaSO_4 1.0890 g。计算

a. 有机化合物中硫的质量分数;

b. 若有机化合物的摩尔质量为 $214.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该有机化合物中硫原子的个数。

$$\text{【解】 a. } w_{\text{S}} = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}}}{m_{\text{s}}} = \frac{1.0890 \times \frac{32.066}{233.39}}{1.0000} = 0.1496 = 14.96\%$$

$$b. \text{ 硫原子个数} = \frac{214.33 \times 14.96\%}{32.066} = 1$$

9-30 称取 AgCl 和 AgBr 纯混合物 0.4273 g , 然后用氯气处理, 使其中的 AgBr 定量转化为 AgCl 。若混合物中 AgBr 的质量分数为 0.6000 , 用氯气处理后, AgCl 共多少克?

【解】已知 $M_{\text{AgCl}} = 143.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{AgBr}} = 187.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试样中 AgCl 的质量为 $(0.4273 - 0.4273 \times 0.6000) \text{ g} = 0.1709 \text{ g}$

经氯气处理后 AgCl 的质量为 $0.1709 + 0.4273 \times 0.6000 \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgBr}}} = 0.3666 \text{ g}$

9-31 称取某一纯铁的氧化物试样 0.5434 g , 然后通入氢气将其中的氧全部还原除去, 残留物为 0.3801 g 。求该铁的氧化物的分子式。

【解】设该铁的氧化物的分子式为 Fe_xO_y , 则

$$\begin{cases} x \times 55.845 + y \times 15.999 = 0.5434 \\ x \times 55.845 = 0.3801 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.006808, \quad y = 0.01020$$

$$\frac{y}{x} = \frac{0.01020}{0.006808} = \frac{3}{2}$$

该铁的氧化物的分子式为 Fe_2O_3 。

9-32 为了测定长石中 K 、 Na 含量, 称取试样 0.5034 g 。首先使其中的 K 、 Na 定量转化为 KCl 和 NaCl 0.1208 g , 然后再溶于水, 再用 AgNO_3 溶液处理, 得到 AgCl 沉淀 0.2513 g 。计算长石中 K_2O 和 Na_2O 的质量分数。

【解】设 K_2O 为 $x \text{ g}$, Na_2O 为 $y \text{ g}$, 则

$$\begin{cases} \frac{x}{M_{\text{K}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{KCl}} + \frac{y}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{NaCl}} = 0.1208 \\ \frac{x}{M_{\text{K}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{AgCl}} + \frac{y}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \times 2M_{\text{AgCl}} = 0.2513 \end{cases}$$

解方程组, 得

$$x = 0.05370, \quad y = 0.01900$$

故

$$w_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{0.05370}{0.5034} = 10.67\%, \quad w_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0.01900}{0.5034} = 3.77\%$$

9-33 称取 CaCO_3 试样 0.35 g 溶解后, 使其中的 Ca^{2+} 形成 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 需量取体积分数为 3% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液多少毫升? 为使 Ca^{2+} 在 300 mL 溶液中的损失量不超过 0.1 mg , 问沉淀剂应加入多少毫升? (已知 $M_{\text{CaCO}_3} = 100.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 124.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.5 \times 10^{-9}$ 。)

【解】(1) 设需要 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的体积为 $V_1 \text{ mL}$ 。因为

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

所以
$$\frac{3\% \times 1\,000 V_1}{124.1} = \frac{0.35}{100.1}$$

$$V_1 = 14.5$$

(2) 设应加入的沉淀剂为 V_2 mL。

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \left(\frac{0.1}{40.08 \times 300} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8.3 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的物质的量为

$$n_{\text{溶液}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]V = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]}V = \left(\frac{2.5 \times 10^{-9}}{8.3 \times 10^{-6}} \times 300 \right) \text{mmol} = 9.0 \times 10^{-2} \text{mmol}$$

沉淀中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的量为

$$n_{\text{沉淀}} = n_{\text{CaCO}_3} = \left(\frac{0.35 \times 1\,000}{100.1} \right) \text{mmol} = 3.5 \text{mmol}$$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量为 $(9.0 \times 10^{-2} + 3.5) \text{mmol} = 3.6 \text{mmol}$

所以
$$\frac{3\% \times 1\,000 V_2}{124.1} = 3.6$$

$$V_2 = 14.9$$

9-34 如将 50 mg AgCl 溶解在 10 mL $3 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 再加入 10 mL $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液, 有无 AgI 沉淀产生? (已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg K = 7.40$, $M_{\text{AgCl}} = 143.3 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

【解】 溶液中 Ag^+ 的总浓度为

$$c_{\text{Ag}^+} = \left(\frac{50}{143.3 \times 20} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.017 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.40}$$

所以
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx c_{\text{Ag}^+} = 0.017 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中
$$[\text{NH}_3] = \left(\frac{3 \times 10}{10 + 10} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K[\text{NH}_3]^2} = \left(\frac{0.017}{10^{7.40} \times 1.5^2} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = \left(\frac{0.05 \times 10}{10 + 10} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 3.0 \times 10^{-10} \times 0.025 = 7.5 \times 10^{-12} > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$$

有 AgI 沉淀产生。

9-35 50 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液, 加入 10 mL 0.025% 8-羟基喹啉 (HO_x) 溶液, 在 pH=6 时, Zn^{2+} 未沉淀的百分数为多少? 若此时有 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

柠檬酸(H_3L)与 Zn^{2+} 共存,可否阻止 Zn^{2+} 的沉淀?(已知 $\text{Zn}(\text{O}_x)_2$ 的 $K_{\text{sp}}=5\times 10^{-25}$; H_2O_x^+ 的 $\text{p}K_{\text{a}_1}=4.91$, $\text{p}K_{\text{a}_2}=9.81$; H_3L 的 $\text{p}K_{\text{a}_1}=3.13$, $\text{p}K_{\text{a}_2}=4.76$, $\text{p}K_{\text{a}_3}=6.40$; HO_x 的 $M=145.17\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ZnL 的 $\lg K_{\text{L}}=11.40$ 。)

【解】(1) $\text{pH}=6$ 时,要考虑沉淀剂8-羟基喹啉的酸效应。

$$\alpha_{\text{O}_x(\text{H})}=1+\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}}+\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_1}}=1+10^{9.81}\times 10^{-6}+10^{9.81}\times 10^{4.91}\times 10^{-6\times 2}$$

$$=7.0\times 10^3$$

8-羟基喹啉的总浓度

$$c_{\text{O}_x^-}=\left(\frac{0.025\%\times 1\,000\times 10}{145.17\times 60}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=2.9\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

所以 $[\text{O}_x^-]=\frac{c_{\text{O}_x^-}}{\alpha_{\text{O}_x(\text{H})}}=\left(\frac{2.9\times 10^{-4}}{7.0\times 10^3}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=4.1\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{Zn}^{2+}]=\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{O}_x^-]^2}=\left[\frac{5\times 10^{-25}}{(4.1\times 10^{-8})^2}\right]\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=3.0\times 10^{-10}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

未沉淀的 Zn^{2+} 的百分数为

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_{\text{Zn}^{2+}}}=\frac{3.0\times 10^{-10}}{1.0\times 10^{-4}\times \frac{50}{60}}=3.6\times 10^{-6}=3.6\times 10^{-4}\%$$

(2) 当存在柠檬酸 H_3L 时,还要考虑络合效应。

当 $\text{pH}=6.0$ 时

$$\alpha_{\text{L}(\text{H})}=1+\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_3}}+\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_3}}+\frac{[\text{H}^+]^3}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_3}}$$

$$=1+10^{6.40}\times 10^{-6}+10^{11.16}\times 10^{-12}+10^{14.29}\times 10^{-18}=3.7$$

$$[\text{L}]=\frac{c_{\text{L}}}{\alpha_{\text{L}(\text{H})}}=\left(\frac{1.0\times 10^{-4}\times \frac{50}{60}}{3.7}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=2.2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{L})}=1+K_{\text{ZnL}}[\text{L}]=1+10^{11.40}\times 2.2\times 10^{-5}=5.5\times 10^6$$

$$[\text{Zn}^{2+}]=\frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}(\text{L})}}=\left(\frac{1.0\times 10^{-4}\times \frac{50}{60}}{5.5\times 10^6}\right)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=1.5\times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{O}_x^-]^2=1.5\times 10^{-11}\times (4.1\times 10^{-8})^2=2.5\times 10^{-26}<K_{\text{sp}}$$

柠檬酸的络合作用可以阻止8-羟基喹啉与 Zn^{2+} 的沉淀作用。

第10章 吸光光度法

知 识 要 点

吸光光度法是基于分子对光的选择性吸收而建立的一种分析方法。本章重点讨论可见光区的吸光光度法。

1. 光吸收的基本定律

(1) 光吸收的基本定律——朗伯-比尔定律

实验证明,当一束平行单色光垂直照射某一均匀的非散射吸光物质溶液时,溶液的吸光度 A 与溶液浓度 c 和液层厚度 b 成正比,此即朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律。其表达式为

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t} = Kbc$$

式中: I_0 为入射光强度; I_t 为透射光强度; $T(=I_t/I_0)$ 为透射比或透光度; A 为吸光度,反映吸光物质对光的吸收程度; K 为比例常数。

一般来说,朗伯-比尔定律只适用于稀溶液。

(2) 摩尔吸收系数和桑德尔灵敏度

若溶液浓度以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位、液层厚度以 cm 为单位,则朗伯-比尔定律中的比例常数 K 称为摩尔吸光系数,用符号 ϵ 表示。朗伯-比尔定律可写为

$$A = \epsilon bc$$

式中: ϵ 的单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。摩尔吸光系数 ϵ 是吸光物质在给定波长和溶剂下的特征常数, ϵ 越大,表示该物质对某波长光的吸收能力越强,测定方法的灵敏度也就越高。

吸光光度法的灵敏度也可用桑德尔灵敏度 S 表示, S 是在一定的波长下,测得的吸光度 $A=0.001$ 时, 1 cm^2 截面积内所含的吸光物质的量,其单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

$$A = 0.001 = \epsilon bc, \quad bc = 0.001/\epsilon$$

式中: b 为吸收池的厚度,单位为 cm ; c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 bc 乘以待测物的摩尔质量 $M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$,就是单位截面积内待测物的质量,即

$$S = b(\text{cm}) \times c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{M}{\epsilon}$$

2. 分光光度计及吸收光谱

(1) 分光光度计的基本结构

尽管分光光度计的种类和型号繁多,但它们都是由光源、单色器、吸收池、检测器及数据处理装置等组成的。

各部件的作用及性能如下。

① 光源的作用是提供所需波长范围内的连续光,光源要有足够的光强度和稳定性。可见分光光度计的光源多属热光源,如钨灯、碘钨灯等。钨灯发射光谱波长范围在可见光区和近红外光区。

② 单色器的作用是将光源发出的连续光谱分解为单色光。比色计的单色器一般是滤光片,分光光度计的单色器通常由棱镜或光栅等色散元件及狭缝和透镜等组成。可见分光光度计常用玻璃棱镜,紫外-可见分光光度计常用石英棱镜,这是由于玻璃对紫外光有较强吸收。

③ 吸收池用来盛放试液。按制作材料吸收池可分为石英吸收池和玻璃吸收池,前者用于紫外和可见光区,后者仅用于可见光区。

④ 检测器的功能是检测光信号,并将光信号转变为电信号。在简易型可见分光光度计中,广泛使用光电池或光电管作检测器,中、高档紫外-可见分光光度计中,常用光电倍增管或光电二极管阵列替代单个检测器。

⑤ 常用的数据处理装置有检流计、电位计、数字显示装置和自动记录仪等。

(2) 吸收光谱

以波长为横坐标,吸光度为纵坐标绘制的曲线称为吸收光谱图,也称吸收曲线。它能清楚地描述物质对不同波长光的吸收情况。

3. 显色反应及其影响因素

可见吸光光度分析中,对于颜色较深的溶液可直接测量吸光度;对于无色或色泽很浅的物质,必须先使之显色。将待测组分变成有色化合物的反应称为显色反应,与待测组分形成有色化合物的试剂称为显色剂。

(1) 显色反应的条件

显色反应一般应满足以下要求。

① 形成的吸光物质的摩尔吸光系数大,方法灵敏。

② 选择性好,干扰少或干扰容易消除;显色剂在测量波长处无吸收或光吸收小,即测量的吸光物质与显色剂的颜色差别要大。一般要求吸光物质与显色剂的最大吸收波长相差较大。

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{\text{MR}} - \lambda_{\max}^{\text{R}} > 60 \text{ nm}$$

式中:R 为显色剂;MR 为待测物质与显色剂形成的产物。通常将 $\Delta\lambda$ 称为显色反应的对比度。

③ 显色反应产物稳定,在测量过程中吸光度基本保持恒定。

④ 显色反应的条件便于控制。

(2) 影响显色反应的因素

影响显色反应的因素很多,一般有反应酸度、显色剂用量、溶剂、显色时间与温度、显色产物的稳定性等。因此进行吸光光度法时一般应进行反应酸度、显色剂用量、溶剂、显色时间与温度、显色产物的稳定性等条件实验,还应对共存物质的可能干扰情况进行考察,并选择适当的消除干扰物质的方法。

(3) 显色剂

显色反应多为络合反应或氧化还原反应。显色剂有无机显色剂和有机显色剂两种。无机显色剂应用不多,因其生成的络合物不稳定,灵敏度及选择性不高。有机显色剂应用广泛,多是含有生色团和助色团的化合物,大多能与金属离子生成极其稳定且具有特征颜色的螯合物,其选择性、灵敏度均较高。不少有机络合物易溶于有机溶剂,可以进行萃取比色。

4. 吸光光度分析及误差控制

(1) 测量波长的确定

根据吸收光谱图,按灵敏度高、干扰少的原则选择测量波长。

(2) 标准曲线(或工作曲线)的制作

标准曲线法是吸光光度法中最常用的一种定量分析手段。在选择的实验条件下,从低浓度到高浓度分别测量一系列(一般不少于5个)不同含量的标准溶液的吸光度,以标准溶液中待测组分的含量为横坐标,吸光度为纵坐标作图,绘得的直线称为标准曲线。然后在相同条件下,测量待测溶液的吸光度,在标准曲线上查到与之相对应的被测物质的含量。

(3) 参比溶液的选择

① 参比溶液的作用。为了扣除因吸收池、溶剂或试剂等多种非待测组分对光吸收的影响,采用扣除参比溶液吸光度的方法,以保证分析方法的准确性。

② 参比溶液选择原则。若试液、显色剂和所加的试剂均无色,则可选用纯溶剂作参比溶液;若试液无色,而显色剂或所加试剂有色,则可选用不加试液的空白溶液作参比溶液;若试液中其他组分在测定波长处有吸收,但不与显色剂反应,且显色剂无色,则可用试液作参比溶液;若显色剂和试液均有色,则可向一份试液中加入适当掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂,以此溶液作参比溶液。

(4) 对朗伯-比尔定律的偏离

引起偏离朗伯-比尔定律的现象的原因有以下几类。

① 非单色光引起的偏离。

② 介质不均匀引起的偏离。

③ 由于溶液本身的化学反应引起的偏离。

(5) 吸光度测量的误差

吸光光度法的准确度较高,一般相对误差为2%~5%。影响准确度的因素除非单色光引起的吸光定律的偏离与化学反应平衡移动等外,还有仪器测量误差。根据计算和推导可知,当 $A=0.434$ 时,测量的相对误差最小;当 A 为0.2~0.8时,相对误差较小,所以实际测量时吸光度最好在此范围内。

(6) 干扰及其消除方法

试样中存在干扰物质会影响被测组分的测定,可采取以下一些措施。

- ① 控制溶液酸度。
- ② 加入掩蔽剂。
- ③ 利用氧化还原反应,改变干扰离子的价态。
- ④ 利用校正系数的方法。
- ⑤ 用参比溶液消除显色剂和某些共存有色离子的干扰。
- ⑥ 选择适当的波长。
- ⑦ 当溶液中存在消耗显色剂的干扰离子时,可通过增加显色剂的用量来消除干扰。
- ⑧ 预先分离。

5. 其他吸光光度法

(1) 目视比色法

目视比色法是用眼睛观察、比较溶液颜色深度以确定物质含量的方法。一般采用标准系列法,即在一套等体积的比色管中配置一系列浓度不同的标准溶液,并按同样的方法配置待测溶液,待显色反应达平衡后,从管口垂直向下观察(对于高含量的试样,也可从管侧面观察),比较待测溶液与标准系列溶液的颜色,以确定待测溶液的浓度。目视比色法简单方便,其缺点是准确度不高。

(2) 示差吸光光度法

当待测组分的浓度过高或过低时,可采用示差法测定。用得较多的示差法是高浓度示差法,即选用浓度稍低于试液的标准溶液作参比溶液,测定试液的吸光度,从而求出它的含量。

(3) 双波长吸光光度法

两束不同波长的单色光以一定的时间间隔交替地照射同一吸收池,测量并记录两者吸光度的差值。这样可以从分析波长的信号中扣除来自参比波长的信号,消除各种干扰,得到待测组分的含量。该法的灵敏度、选择性及测量的精密度高,被广泛用于环境试样及生物试样的分析。

(4) 导数光度法

在双波长分光光度计上使用的两个波长差 $\Delta\lambda$ 保持不变,对两个波长同时进行扫

描,可获得一阶导数光谱,即 $\frac{dA}{d\lambda}$ - λ 的光谱图。根据 $A=\epsilon bc$ 可推导得到 $\frac{dA}{d\lambda}=\frac{d\epsilon}{d\lambda}bc$,这是导数光度法进行定量分析的基本关系式。同理,可以获得 n 阶导数光谱。

导数光谱最大的优点是提高了分辨率。因此导数光度法在多组分同时测定、混浊样品分析、消除背景干扰、加强光谱的精细结构,以及复杂光谱的辨析等方面,显示了很大的优越性。

基础知识测试题

一、选择题

1. 符合朗伯-比尔定律的有色溶液,当浓度为 c 时,透射比为 T ,当浓度增大一倍时,透射比的对数为 ()

- (A) $T/2$ 。 (B) $2T$ 。 (C) $\frac{1}{2}\lg T$ 。 (D) $2\lg T$ 。

2. 以下说法正确的是 ()

- (A) 透射比 T 与浓度成直线关系。
(B) 摩尔吸光系数 ϵ 随波长而变。
(C) 比色法测定 MnO_4^- 选红色滤光片,是因为 MnO_4^- 呈红色。
(D) 玻璃棱镜适于紫外区使用。

3. 以下说法中错误的是 ()

- (A) 吸收峰随浓度增加而增大,但最大吸收波长不变。
(B) 透射光与吸收光互为补色光,黄色和蓝色互为补色。
(C) 比色法又称分光光度法。
(D) 摩尔吸光系数,其数值愈大,显色反应愈灵敏。

4. 相同质量的 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} ($A_r(\text{Fe})=55.85$, $A_r(\text{Cd})=112.4$),各用显色剂在同样体积溶液中显色,用吸光光度法测定,前者用2 cm吸收池,后者用1 cm吸收池,测得的吸光度相同,则两有色络合物的摩尔吸光系数 ()

- (A) 基本相同。 (B) Fe^{3+} 约为 Cd^{2+} 的两倍。
(C) Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的两倍。 (D) Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的四倍。

5. 某同学进行吸光光度分析时,误将参比溶液调至90%而不是100%,在此条件下,测得有色溶液的透射比为35%,该有色溶液的正确透射比是 ()

- (A) 36.0%。 (B) 34.5%。 (C) 38.9%。 (D) 32.1%。

6. 某金属离子 M 与试剂 R 形成一有色络合物 MR ,若溶液中 M 的浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用1 cm吸收池于波长525 nm处测得吸光度 A 为0.400,此络合物在525 nm处的摩尔吸光系数为 ()

(A) $4.0 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。(B) $4.0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(C) $4.0 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。(D) $4.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

7. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,通过1 cm 吸收池,测得透射比为80%,若通过5 cm 的吸收池,其透射比为 ()

(A) 80%。(B) 40%。(C) 33%。(D) 67%。

8. 利用 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的蓝色用吸光光度法测 Cu^{2+} ,所用滤光片应为 ()

(A) 蓝色。(B) 黄色。(C) 红色。(D) 绿色。

9. 用吸光光度法进行下列测定,选择适当的参比溶液。

(1) 在pH 值为5 时,以二甲酚橙(XO)为显色剂,测定无色水样中的锌,参比溶液为 ()

(2) 用 KIO_4 法测定无色试样中的Mn,参比溶液为 ()

(3) 用KSCN 测定含Ni、Co 试样中的Co,参比溶液为 ()

(A) 蒸馏水。(B) 试样溶液。

(C) 显色剂溶液。(D) 试样+显色剂+掩蔽剂。

10. 标准曲线偏离朗伯-比尔定律的化学原因有 ()

(A) 浓度太稀。(B) 浓度过高。

(C) 吸光物质的能级有改变。

(D) 吸光物质的摩尔吸光系数有改变。

(E) 溶液的离子强度发生了变化。

11. 关于有机显色剂的特点的说法,哪些是正确的? ()

(A) 显色反应多为螯合反应,产物稳定性高。

(B) 显色反应的选择性较好。

(C) 一般反应物的摩尔吸光系数较大,故灵敏度高。

(D) 有些有机显色剂难溶于水,易溶于有机溶剂。

12. 用连续变化法测定络合物的组成必须遵循的是 ()

(A) 保持金属离子的浓度不变。

(B) 保持配体的浓度不变。

(C) 保持金属离子浓度和配体的浓度之和不变。

(D) 保持金属离子和配体的浓度都不变。

二、填空题

1. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,当浓度改变时,其最大吸收波长 λ_{max} _____,摩尔吸光系数_____。(填变或不变。)

2. 一有色溶液在某波长下遵守朗伯-比尔定律,浓度为 c 时,测得的透射比为45.0%,在相同条件下,浓度为 $2c$ 的该有色溶液的透射比是_____%。

3. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,当浓度为 c 时,透射比为 T ;当透射比为 $T^{1/2}$ 和 $T^{3/2}$ 时,其溶液的浓度分别为_____和_____。

4. 某化合物在 $\lambda=380\text{ nm}$ 处的摩尔吸光系数 $\epsilon=10^{4.13}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,该化合物 0.025 g 溶解在 1.00 L 的溶液中,以 1 cm 吸收池测得 $A=0.760$,该化合物的摩尔质量为_____。

5. 某有色物质的溶液,每 50 mL 中含有该物质 0.1 mmol ,今用 1 cm 吸收池,在某波长下测得透射比为 10% ,则吸光度 A 为_____,摩尔吸光系数 ϵ 为_____。

6. 摩尔吸光系数的物理意义是_____。

7. 用双硫脲光度法测 Cd^{2+} ($A_r=112.4$)时, $\epsilon_{520}=8.8\times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,其桑德尔灵敏度 S 为_____。

8. 某显色剂与 Co(II) 形成有色络合物,在 $\lambda_{\text{max}}=598\text{ nm}$ 处测得吸光度 A 为 0.580 ,则透射比 $T=_____$ 。某显色剂与 Cu(II) 形成有色络合物,在 $\lambda_{\text{max}}=540\text{ nm}$ 处测得透射比 $T=70.0\%$,其吸光度 $A=_____$ 。若使用的仪器测量误差(ΔT)为 $\pm 0.5\%$,上述两结果由仪器测量引起的浓度相对误差分别为_____和_____。

9. 为消除系统误差,光度法可用参比溶液调节仪器的_____。当试液与显色剂均无色时可用_____作参比溶液;当显色剂无色而试液中存在其他不与显色剂反应的有色离子时,可用不加显色剂的_____作参比溶液;当显色剂及试液均有颜色时,可向一份试液加入适当掩蔽剂,将_____掩蔽起来,再加_____及其他试剂后作参比溶液。

10. 用普通吸光光度法测得标准溶液 c_1 的透光率为 20% ,试液的透光率为 12% 。若以示差法测定,以标准溶液 c_1 作参比,则试液透射比为_____,相当于将仪器标尺放大_____倍。

11. 分光光度计的基本部件有_____。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. D 2. B 3. C 4. D 5. C 6. B 7. C 8. B
9. (1) C (2) A (3) B 10. B、C、D、E 11. A、B、C、D
12. C

二、填空题

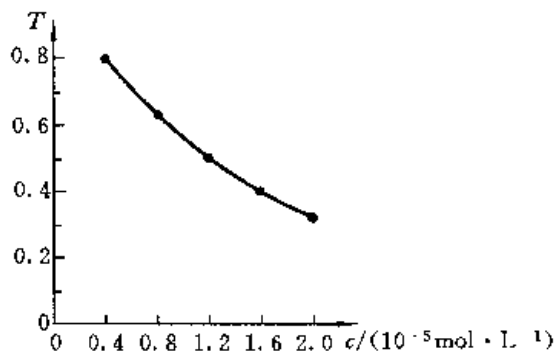
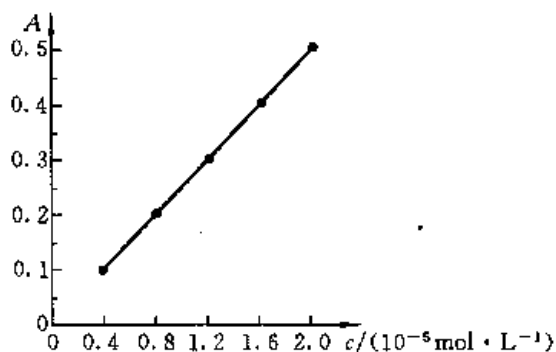
1. 不变;不变
2. 20.2

3. $0.5c; 1.5c$
4. $444 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. $1.0; 500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
6. 当吸光物质的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液层厚度为 1 cm 时, 该溶液对特定波长光的吸光度
7. $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$
8. $26.3\%; 0.155; 1.4\%; 2.0\%$
9. 零点; 纯溶剂; 试液; 被测组分; 显色剂
10. $60\%; 5$
11. 光源、单色器、吸收池、检测器及数据处理装置

习题详解

10-1 根据 $A = -\lg T = K'c$, 设 $K' = 2.5 \times 10^4$, 今有五个标准溶液, 浓度 c 分别为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 绘制以 c 为横坐标、 T 为纵坐标的 c - T 关系曲线图。为什么这样的曲线图不能作定量分析标准曲线? 请绘制出可作定量分析的标准曲线。

【解】 吸光度 A 与吸光物质的含量成正比, 这是光度法进行定量分析的基础, 标准曲线是以 c 为横坐标、 A 为纵坐标的图形。而透射比 $T = 10^{-A}$, T - c 呈指数关系, 不便作定量分析标准曲线。图 10-1、图 10-2 分别是 T - c 和 A - c 的图形。 A - c 曲线是可作定量分析的标准曲线。

图 10-1 T - c 图图 10-2 A - c 图

10-2 某试液用 2 cm 吸收池测量时, $T = 60\%$, 若改用 1 cm 或 3 cm 吸收池, T 及 A 等于多少?

【解】 已知 $b_1 = 2 \text{ cm}$, $T_1 = 60\%$ 。

设 $b_2 = 1 \text{ cm}$ 和 $b_3 = 3 \text{ cm}$ 时, 对应的透光度分别为 T_2 与 T_3 , 吸光度分别为 A_2 和 A_3 。因

为

$$A = -\lg T, \quad T = 10^{-A}, \quad A = \epsilon bc$$

$b_1 = 2 \text{ cm}$ 时, $T_1 = 60\%$, 所以

$$A_1 = -\lg T_1 = -\lg 0.60 = 0.22$$

$b_2 = 1 \text{ cm}$ 时

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{1}{2}$$

$$A_2 = 0.22 \times \frac{1}{2} = 0.11, \quad T_2 = 10^{-A_2} = 10^{-0.11} = 78\%$$

$b_3 = 3 \text{ cm}$ 时

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{b_3}{b_1} = \frac{3}{2}$$

$$A_3 = 0.22 \times \frac{3}{2} = 0.33, \quad T_3 = 10^{-0.33} = 47\%$$

10-3 某钢样含镍约 0.12%, 用丁二酮肟光度法 ($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 进行测定。试样溶解后, 转入 100 mL 容量瓶中, 显色, 并加水稀释至刻度。取部分试液于波长 470 nm 处用 1 cm 吸收池进行测量。如要求此时的测量误差最小, 应称取试样多少克?

【解】 设应取试样的质量为 m_s 。显色剂中镍的浓度为

$$c = \frac{m_s \times 0.12\%}{M_{\text{Ni}} V}$$

根据 A 与 c 的关系可知 $c = \frac{m_s \times 0.12\%}{M_{\text{Ni}} V} = \frac{A}{\epsilon b}$

因为 $A = 0.434$ 时, 测量误差最小, 所以试样重 m_s 应为

$$m_s = \frac{A M_{\text{Ni}} V}{0.12\% \epsilon b} = \left(\frac{0.434 \times 58.69 \times 0.100}{0.12\% \times 1.3 \times 10^4 \times 1} \right) \text{g} = 0.16 \text{ g}$$

10-4 浓度为 $25.5 \mu\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液, 用双环己酮草酰二脲光度法进行测定, 于波长 600 nm 处用 2 cm 吸收池进行测量, 测得 $T = 50.5\%$, 求摩尔吸光系数 ϵ 、桑德尔灵敏度 S 。

【解】 因为 $A = -\lg T = \epsilon bc$, 所以

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{-\lg T}{bc} = \left(\frac{-\lg 0.505}{2 \times \frac{25.5 \times 10^{-6}}{63.546 \times 0.050}} \right) \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$S = \frac{M}{\epsilon} = \left(\frac{63.546}{1.8 \times 10^4} \right) \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} = 3.4 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

10-5 吸光光度法定量测定浓度为 c 的溶液, 如吸光度为 0.434, 假定透射比的测

定误差为0.05%，由仪器测定产生的相对误差为多少？

【解】因为 $A = -\lg T = -0.434 \ln T, \frac{dA}{A} = \frac{dT}{T \ln T}$

$$T = 10^{-A} = 10^{-0.434} = 0.368, \Delta T = dT = \pm 0.05\%$$

所以 $\frac{dA}{A} = \frac{dT}{T \ln T} = \frac{\pm 0.05\%}{0.368 \times \ln 0.368} = \pm 0.14\%$

10-6 配制一系列溶液，其中 Fe^{2+} 含量相同（各加入 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液 2.00 mL），分别加入不同体积的 $7.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻二氮菲（Phen）溶液，稀释至 25 mL 后用 1 cm 吸收池在 510 nm 处测得吸光度如下：

邻二氮菲溶液的 体积 V/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

求络合物的组成。

【解】以邻二氮菲溶液的体积为横坐标、吸光度 A 为纵坐标，绘图如图 10-3 所示。从图形可知，在邻二氮菲溶液的体积为 6.00 mL 时，图形有明显的转折，转折点对应的 Fe^{2+} 与邻二氮菲的浓度比为 1:3，所以 Fe^{2+} 与邻二氮菲络合物的组成比为 1:3，即形成的络合物为 $\text{Fe}(\text{Phen})_3$ 。

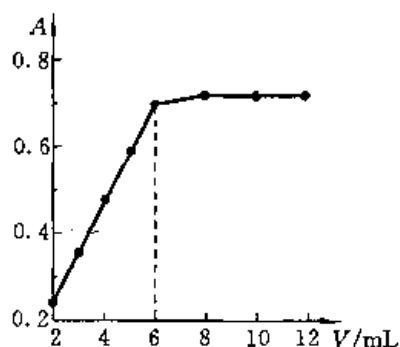


图 10-3 $A-V$

10-7 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在波长 450 nm 和 530 nm 处的吸光度 A 分别为 0.200 和 0.050。 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液在 450 nm 处无吸收，在 530 nm 处吸光度为 0.420。今测得某 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的混合溶液在 450 nm 和 530 nm 处的吸光度分别为 0.380 和 0.710。试计算该混合溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的浓度。假设吸收池厚度为 10 mm。

【解】设 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在某波长 λ 时的吸光度为 A_λ ，摩尔吸光系数为 ϵ_λ ； KMnO_4 在某波长 λ 时的吸光度为 A'_λ ，摩尔吸光系数为 ϵ'_λ 。因为

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, A_{450} = 0.200, A_{530} = 0.050, b = 1 \text{ cm}$$

$$\text{所以 } \epsilon_{450} = \frac{A_{450}}{bc_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \left(\frac{0.200}{1 \times 1.0 \times 10^{-3}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{530} = \left(\frac{0.050}{1 \times 1.0 \times 10^{-3}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

因为

$$c_{\text{KMnO}_4} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, A'_{450} = 0, A'_{530} = 0.420, b = 1 \text{ cm}$$

所以
$$\epsilon'_{530} = \frac{A'_{530}}{bc_{\text{KMnO}_4}} = \left(\frac{0.420}{1 \times 1.0 \times 10^{-4}} \right) \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$= 4.2 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

根据混合溶液测得的数据可得以下方程组

$$\begin{cases} 0.380 = 200 \times 1 \times c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \\ 0.710 = 50 \times 1 \times c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + 4.2 \times 10^3 \times 1 \times c_{\text{KMnO}_4} \end{cases}$$

解方程组,得

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{KMnO}_4} = 1.46 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10-8 用一般吸光光度法测量 $0.0010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌标准溶液和含锌的试液,分别测得 $A=0.700$ 和 $A=1.000$,两种溶液的透射比相差多少? 如用 $0.0010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锌标准溶液作参比溶液,试液的吸光度是多少? 与示差吸光光度法相比,读数标尺放大了多少倍?

【解】(1) 设 $A=0.700$ 时,透射比为 T_1 ,则

$$T_1 = 10^{-A} = 10^{-0.700} = 20.0\%$$

设 $A=1.000$ 时,透射比为 T_2 ,则

$$T_2 = 10^{-A} = 10^{-1.000} = 10.0\%$$

透射比的差为 $\Delta T = T_1 - T_2 = 20.0\% - 10.0\% = 10.0\%$

(2) 示差法测量时,设试液的吸光度与透射比分别为 A_x 与 T_x ,则

$$T_x = \frac{100\% \times 10.0\%}{20.0\%} = 50.0\%$$

所以

$$A_x = -\lg T_x = 0.301$$

读数标尺放大的倍数

$$\frac{T_x}{T_2} = \frac{50.0\%}{10.0\%} = 5$$

10-9 以示差吸光光度法测定 KMnO_4 溶液的浓度,以含锰 $10.0 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液作参比溶液,其对水的透射比为 $T=20\%$,并以此调节透射比为 100% ,此时测得未知浓度 KMnO_4 溶液的透射比 $T_x=40.0\%$,计算 KMnO_4 的质量浓度。

【解】以水作参比时,标准溶液的吸光度为 A_s ,则

$$A_s = -\lg T = -\lg 0.200 = 0.699$$

示差法测定时,试液的吸光度为 A_x ,则

$$A_x = -\lg T_x = -\lg 0.400 = 0.398$$

设标准溶液中锰浓度为 c_s ,试液与标准溶液中锰的浓度差为 Δc ,则

$$\frac{\Delta c}{c_s} = \frac{A_x}{A_s}$$

$$\Delta c = \frac{c_s A_x}{A_s} = \left(\frac{10.0 \times 0.398}{0.699} \right) \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 5.69 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

KMnO₄ 的质量浓度

$$c_x = c_s + \Delta c = (10.0 + 5.69) \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 15.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

10-10 Ti 和 V 与 H₂O₂ 作用生成有色络合物, 今以 50 mL 1.06 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 的钛溶液发色后定容为 100 mL; 25 mL 6.28 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 的钒溶液发色后定容为 100 mL。另取 20.0 mL 含 Ti 和 V 的未知混合溶液经以上相同方法发色。这三份溶液各用厚度为 1 cm 的吸收池在 415 nm 及 455 nm 处测得吸光度值如下:

溶 液	A_{415}	A_{455}
Ti	0.435	0.246
V	0.251	0.377
合金	0.645	0.555

求未知溶液中 Ti 和 V 的含量各为多少。

【解】根据 $A = -\lg T = \epsilon bc$, 可求出在不同波长时 Ti 与 V 的摩尔吸光系数, 即

$$\begin{aligned}\epsilon_{415}^{\text{Ti}} &= \frac{A}{bc} = \left(\frac{0.435}{1 \times 1.06 \times 10^{-3} \times \frac{50}{100}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 8.21 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{455}^{\text{Ti}} &= \frac{A}{bc} = \left(\frac{0.246}{1 \times 1.06 \times 10^{-3} \times \frac{50}{100}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 4.64 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{415}^{\text{V}} &= \frac{A}{bc} = \left(\frac{0.251}{1 \times 6.28 \times 10^{-3} \times \frac{25}{100}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 1.60 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{455}^{\text{V}} &= \frac{A}{bc} = \left(\frac{0.377}{1 \times 6.28 \times 10^{-3} \times \frac{25}{100}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 2.40 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

设含 Ti 与 V 的混合溶液发色后的浓度分别为 $c_{\text{Ti}}^{\text{混}}$ 和 $c_{\text{V}}^{\text{混}}$, 根据混合试液在 415 nm 和 455 nm 波长下的吸光度, 可得到下列方程组

$$\begin{cases} 0.645 = 8.21 \times 10^2 \times 1 \times c_{\text{Ti}}^{\text{混}} + 1.60 \times 10^2 \times 1 \times c_{\text{V}}^{\text{混}} \\ 0.555 = 4.64 \times 10^2 \times 1 \times c_{\text{Ti}}^{\text{混}} + 2.40 \times 10^2 \times 1 \times c_{\text{V}}^{\text{混}} \end{cases}$$

解方程组, 得

$$\begin{cases} c_{\text{Ti}}^{\text{原}} = 5.39 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{V}}^{\text{原}} = 1.27 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

原试液中 Ti 与 V 的浓度分别为

$$c_{\text{Ti}} = 5.39 \times 10^{-4} \times \frac{100}{20} = 2.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{V}} = 1.27 \times 10^{-3} \times \frac{100}{20} = 6.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10-11 NO_2^- 在波长 355 nm 处 $\epsilon_{355} = 23.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{355}/\epsilon_{302} = 2.50$; NO_3^- 在波长 355 nm 处的吸收可忽略, 在波长 302 nm 处 $\epsilon_{302} = 7.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。今有一含 NO_2^- 和 NO_3^- 的试液, 用 1 cm 吸收池测得 $A_{302} = 1.010$, $A_{355} = 0.730$ 。计算试液中 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度。

【解】 因为 $\epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} = \frac{\epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-}}{2.50} = \left(\frac{23.3}{2.50} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 9.32 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 根据在 355 nm 和 302 nm 波长处测得的数据可得以下方程组

$$\begin{cases} A_{302} = \epsilon_{302}^{\text{NO}_2^-} b c_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{302}^{\text{NO}_3^-} b c_{\text{NO}_3^-} \\ A_{355} = \epsilon_{355}^{\text{NO}_2^-} b c_{\text{NO}_2^-} + \epsilon_{355}^{\text{NO}_3^-} b c_{\text{NO}_3^-} \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} 1.010 = 9.32 \times 1 \times c_{\text{NO}_2^-} + 7.24 \times 1 \times c_{\text{NO}_3^-} \\ 0.730 = 23.3 \times 1 \times c_{\text{NO}_2^-} \end{cases}$$

解方程组, 得

$$\begin{cases} c_{\text{NO}_2^-} = 0.0313 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{NO}_3^-} = 0.0992 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

10-12 某有色络合物的 0.001 0% 的水溶液在 510 nm 处, 用 2 cm 吸收池以水作参比测得透射比为 42.0%。已知 $\epsilon = 2.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。求此络合物的摩尔质量。

【解】 因为

$$-\lg T = \epsilon b c$$

所以

$$c = \frac{-\lg T}{\epsilon b} = \left[\frac{-\lg(42.0\%)}{2.5 \times 10^3 \times 2} \right] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M = \left(\frac{0.0010\% \times 1000}{7.54 \times 10^{-5}} \right) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 133 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10-13 采用双硫腙吸光光度法测定含铅试液, 于 512 nm 处用 1 cm 吸收池以水作参比, 测得透射比为 8.0%。已知 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若改用示差法测定上述试液, 问需多大浓度的 Pb^{2+} 标准溶液作参比溶液, 才能使浓度测量的相对标准偏差最小?

【解】 因为

$$A = -\lg T = \epsilon b c$$

所以

$$c = \frac{-\lg T}{\epsilon b} = \left[\frac{-\lg(8.0\%)}{1.0 \times 10^4 \times 1} \right] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为 $\Delta A = 0.434$ 时, 相对标准偏差最小, 且 $\Delta A = \epsilon b \Delta c$, 设参比溶液中 Pb^{2+} 的浓度为 c_r , 则

$$\begin{aligned} 0.434 &= 1.0 \times 10^4 \times 1 \times (1.1 \times 10^{-4} - c_r) \\ c_r &= 6.7 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

10-14 已知 ZrO^{2+} 的总浓度为 $1.48 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 某显色剂的总浓度为 $2.96 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用等摩尔法测得最大吸光度 $A = 0.320$, 外推法得到 $A_{\max} = 0.390$, 配比为 1:2, 其 $\lg K_{\text{稳}}$ 值为多少?

【解】络合物的离解是等摩尔法测得的最大吸光度与外推法得到的吸光度存在差别的原因, 所以

$$\begin{aligned} \frac{[\text{ML}_2]}{c_{\text{M}}} &= \frac{A}{A_{\max}} \\ [\text{ML}_2] &= \frac{A}{A_{\max}} c_{\text{M}} = \left(\frac{0.320}{0.390} \times 1.48 \times 10^{-5} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.21 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ K_{\text{稳}} &= \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} = \frac{[\text{ML}_2]}{(c_{\text{M}} - [\text{ML}_2])(c_{\text{L}} - 2[\text{ML}_2])^2} \\ &= \frac{1.21 \times 10^{-5}}{(1.48 \times 10^{-5} - 1.21 \times 10^{-5})(2.96 \times 10^{-5} - 2 \times 1.21 \times 10^{-5})^2} \\ &= 1.54 \times 10^{11} \end{aligned}$$

$$\lg K_{\text{稳}} = 11.2$$

10-15 图 10-4 所示的为 X 和 Y 两种吸光物质的吸收曲线, 今采用双波长吸光光度法对它们进行分别测定。试用作图法选择参比波长及测量波长, 并说明理由。

【解】(1) 测量 X 时, Y 视为干扰物质。如图 10-4 所示, λ_1 为组分 X 的最大吸收波长, 选择 λ_1 作为测量波长, 在 Y 的吸收曲线上找到与波长 λ_1 对应的 E 点, 过 E 点作平行横轴的直线, 该直线交 Y 的吸收曲线于 F 点, 设 F 点对应的波长为 λ_2 , 选 λ_2 作为参比波长。

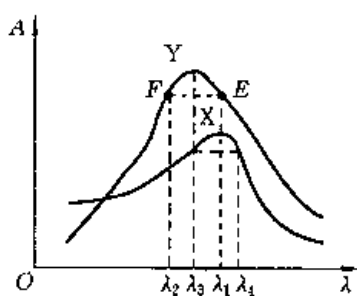


图 10-4 吸收曲线

$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2}$$

因为

$$A_{\lambda_1} = A_{\lambda_1}^{\text{X}} + A_{\lambda_1}^{\text{Y}}, A_{\lambda_2} = A_{\lambda_2}^{\text{X}} + A_{\lambda_2}^{\text{Y}}$$

所以

$$\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = (A_{\lambda_1}^{\text{X}} + A_{\lambda_1}^{\text{Y}}) - (A_{\lambda_2}^{\text{X}} + A_{\lambda_2}^{\text{Y}})$$

因为 λ_1 和 λ_2 两处 Y 的吸光度相等, 即 $A_{\lambda_1}^{\text{Y}} = A_{\lambda_2}^{\text{Y}}$, 所以

$$\Delta A = A_{\lambda_1}^{\text{X}} - A_{\lambda_2}^{\text{X}} = \epsilon_{\lambda_1}^{\text{X}} b c_{\text{X}} - \epsilon_{\lambda_2}^{\text{X}} b c_{\text{X}} = (\epsilon_{\lambda_1}^{\text{X}} - \epsilon_{\lambda_2}^{\text{X}}) b c_{\text{X}}$$

由上式可知, λ_1 作为测量波长, λ_2 作为参比波长测得的值 ΔA 只与 X 的浓度有关, 也就是说消除了 Y 对 X 的干扰。

(2) 测量 Y 时, X 视为干扰物质。选择 λ_3 作为测量波长, λ_4 作为参比波长, 因为在 λ_3 和 λ_4 两处 X 的吸光度相等, 所以可以消除 X 对 Y 的干扰。具体推导与 (1) 相同。

第11章 分析化学中常用的 分离和富集方法

知 识 要 点

1. 概述

分离和富集是定量分析中的重要组成部分。当分析对象中的共存物质对测定有干扰时,若采用控制反应条件、掩蔽等方法仍不能消除其干扰,则就要将其分离,然后测定;若待测组分含量低、测定方法灵敏度不够高,则就要先将微量待测组分富集,然后测定。分离过程往往也是富集过程。

对分离的要求是分离必须完全,即干扰组分减少到不再干扰的程度,而被测组分在分离过程中的损失要小至可忽略不计的程度。被测组分在分离过程中的损失,可用回收率 R 来衡量。

$$R = \frac{\text{分离后待测组分的质量}}{\text{分离前试样原来所含待测组分的质量}} \times 100\%$$

2. 挥发分离法

挥发分离法是利用物质挥发性的差异分离共存组分的方法。它是将组分从液体或固体样品中转变为气体形式分离出去。它包括蒸发、蒸馏、升华、灰化和驱气等。

有机分析中,常用挥发分离法,如C、H、O、N和S等元素的测定,可用此方法分离。如N的测定是将化合物中的N经处理转化为 NH_4^+ ,然后在碱性条件下将 NH_3 蒸出,用酸吸收测定。

3. 沉淀分离法

沉淀分离法是一种经典的分离方法,可分为沉淀与共沉淀两类。

(1) 沉淀

① 氢氧化物沉淀分离法。

大多数金属离子都能生成氢氧化物沉淀,各种氢氧化物沉淀的溶解度有很大的差别,通过控制酸度,改变溶液中的 $[\text{OH}^-]$,以达到选择沉淀分离的目的。

氢氧化物沉淀中使用的沉淀剂有氢氧化钠、氨水-铵盐缓冲溶液、氧化锌悬浊液、有机碱等。

② 硫化物沉淀分离法。

40余种金属离子可生成难溶硫化物沉淀,各种金属硫化物沉淀的溶解度相差较

大,可通过控制溶液的酸度来控制硫离子的浓度,而使金属离子相互分离。

③ 其他无机沉淀剂沉淀分离法。

a. 硫酸。使钙、锶、钡、铅、镭等离子转化为硫酸盐沉淀,从而与其他离子分离。

b. HF 或 NH_4F 。用于钙、锶、镁、钍、稀土金属离子与其他离子的分离。

c. 磷酸。利用 Zr(IV) 、 Hf(IV) 、 Th(IV) 、 Bi^{3+} 等金属离子能生成难溶磷酸盐沉淀而与其他离子分离。

④ 有机沉淀剂沉淀分离法。

有机沉淀剂分离法具有吸附作用小、选择性好与灵敏度高的特点,而且灼烧时沉淀剂易除去,因而应用普遍。

有机沉淀剂与金属离子生成的沉淀主要有以下三种类型。

a. 螯合物沉淀。如丁二酮肟在氨性溶液中,与镍的反应几乎是特效的。

b. 缔合物沉淀。如四苯基硼化物与 K^+ 的反应产物为离子缔合物,其溶度积很小。

c. 利用胶体的凝聚作用进行沉淀,如辛可宁、丹宁、动物胶等。

(2) 共沉淀

共沉淀分离法是利用共沉淀现象,以某种沉淀作载体,将痕量组分定量地沉淀下来,达到分离的目的。

① 利用吸附作用进行共沉淀分离。

利用 Fe(OH)_3 、 Al(OH)_3 或 MnO(OH)_2 作载体,通过吸附共沉淀将痕量组分共沉淀分离富集。

② 利用生成混晶进行共沉淀分离。

利用生成混晶对痕量组分进行共沉淀分离富集。如利用 Pb^{2+} 与 Ba^{2+} 生成硫酸盐混晶,用 BaSO_4 共沉淀分离富集 Pb^{2+} 。

③ 有机共沉淀剂。

有机共沉淀剂的沉淀机理有以下三种。

a. 利用胶体的凝聚作用进行共沉淀。

b. 利用形成离子缔合物进行共沉淀。

c. 利用“固体萃取剂”进行共沉淀。如 U(VI) -1-亚硝基-2-萘酚螯合物微溶,量少时难以沉淀。在体系中加入 α -萘酚或酚酞的乙醇溶液, α -萘酚或酚酞在水溶液中溶解度小,可析出沉淀,同时将 U(VI) -1-亚硝基-2-萘酚螯合物一并共沉淀富集。 α -萘酚或酚酞不与 U(VI) 及其螯合物发生反应,这类共沉淀剂称为“惰性共沉淀剂”。

4. 液-液萃取分离法

液-液萃取分离法又称溶剂萃取分离法,是利用物质在不同的溶剂中具有不同的溶解度达到分离的目的。在含有被分离组分的水溶液中,加入与水不相混溶的有机溶

剂,振荡,使其达到溶解平衡,一些组分进入有机相中,另一些组分仍留在水相,从而达到分离的目的。

(1) 萃取分离的基本原理与概念

① 分配定律与分配系数 K_D 。

设水相中含有溶质 A,加入有机溶剂并使两相充分接触后,A 在两相中进行分配,并在一段时间后达到动态平衡。当温度和离子强度一定时,若 A 在两相中的存在形式相同,则两相中的平衡浓度之比为常数,称为分配系数 K_D ,即

$$K_D = [A]_o / [A]_w$$

式中: $[A]_o$ 和 $[A]_w$ 分别为有机相和水相中 A 的平衡浓度。此定律为分配定律,适用于溶质浓度较低的溶液。

② 分配比 D 。

水相和有机相中溶质常有多种存在形式,通常将溶质在有机相中的各种存在形式的总浓度与水相中各种存在形式的总浓度之比,称为分配比 D ,即

$$D = \frac{c_o}{c_w}$$

式中: c_o 和 c_w 分别为 A 在有机相和水相中的总浓度。

③ 萃取率 E 。

物质被萃取到有机相中的比率称为萃取率,即

$$E = \frac{\text{被萃物在有机相中的总量}}{\text{被萃物在两相中的总量}} = \frac{c_o V_o}{c_w V_w + c_o V_o}$$

式中: V_o 和 V_w 分别为有机相和水相的体积。

E 与分配比 D 和两相体积比的关系为

$$E = \frac{D}{D + V_w/V_o}$$

当 $V_o = V_w$ 时

$$E = \frac{D}{D + 1}$$

④ 多次萃取。

设体积为 V_w 的水相中含有被萃物的质量为 m_o ,用体积为 V_o 的有机溶剂萃取一次,水相中剩余的被萃物的质量为 m_1 ,若每次都用体积为 V_o 的有机溶剂萃取, n 次萃取后,水相中剩余的被萃物的质量 m_n 为

$$m_n = m_o \left(\frac{V_w}{D V_o + V_w} \right)^n$$

用同样体积的有机相进行萃取,分多次萃取比一次萃取的效率 high。

(2) 萃取条件的选择

不同萃取体系对萃取条件的要求不同。以螯合萃取体系为例,讨论萃取条件对萃取的影响。

设金属离子 M^{n+} 与螯合剂 HR 作用生成的螯合物 MR_n 被有机溶剂所萃取。如果 HR 易溶于有机相而难溶于水相, 则总的萃取反应为



萃取平衡常数
$$K_{ex} = \frac{[MR_n]_o [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [HR]_o^n}$$

将各平衡常数代入上式得 $K_{ex} = K_D(MR_n) \cdot K_f \cdot \left[\frac{K_a}{K_D(HR)} \right]^n$

式中: $K_D(MR_n)$ 为螯合物的分配系数; K_a 为 HR 在水相中的离解常数; K_f 为螯合物的形成常数; $K_D(HR)$ 为 HR 的分配系数。

因为
$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_w}$$

所以
$$D = K_{ex} \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_w^n}$$

可见, 萃取体系的分配比与 K_{ex} 有关, 即与 $K_D(MR_n)$ 、 K_a 、 K_f 和 $K_D(HR)$ 有关, 与水相中 pH 值有关, 与螯合剂在有机相中的浓度有关。

① 螯合剂的选择。螯合剂与金属离子生成的螯合物越稳定, K_f 越大, 萃取效率越高; 螯合剂的疏水性越强, $K_D(HR)$ 越小, 萃取效率越高。

② 溶液的酸度。溶液的酸度越低, D 越大, 越有利于萃取。

③ 萃取溶剂的选择。金属螯合物的 $K_D(MR_n)$ 越大, 越有利于萃取。根据螯合物的结构, 按结构相似的原则, 选择合适的萃取剂。例如, 含烷基的螯合物用卤代烷烃 (如 CCl_4 、 $CHCl_3$) 作萃取溶剂, 含芳香基的螯合物用芳香烃 (如苯、甲苯等) 作萃取溶剂, 等等。

5. 离子交换分离法

离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应而进行分离的方法。它可用于分离、富集微量物质及除去杂质、制备高纯物质等。

$$\text{交换容量} = \frac{\text{被交换离子的物质的量 (mmol)}}{\text{干树脂重 (g)}}$$

交换容量是表征离子交换树脂活性基团的重要性质参数, 一般树脂的交换容量为 $3 \sim 6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

6. 经典色谱分离法

色谱法又称层析法, 是利用各组分的物理化学性质的差异, 使各组分不同程度地分配在两相 (一相是固定相, 另一相是流动相) 中。

根据流动相的状态, 色谱法又可分为液相色谱法和气相色谱法。这里只简单介绍属于经典色谱法的纸色谱分离法、薄层色谱分离法和萃取色谱分离法。

(1) 纸色谱分离法

纸色谱分离法是根据不同物质在固定相和流动相间的分配比不同而进行分离的方法。该法以层析滤纸为载体,滤纸纤维素吸附的水分构成纸色谱的固定相,由有机溶剂等组成的展开剂为流动相。样品组分在两相中作反复多次分配达到分离。

通常用比移值来衡量各组分的分离情况。比移值等于展开后,组分斑点中心到原点的距离 a 与溶剂前沿到原点的距离 b 之比。比移值相差越大的组分,分离效果越好。

(2) 薄层色谱分离法

薄层色谱分离法是把吸附剂铺在支撑体上,制成薄层作为固定相,以一定组成的溶剂作为流动相进行色谱分离的方法。其吸附剂常为纤维素、硅胶、活性氧化铝等,支撑体常为铝板、塑料板、玻璃板等。它利用吸附剂对不同组分的吸附力的差异,试样沿着吸附层不断地发生“溶解—吸附—再溶解—再吸附”的过程,使它们在薄层上迁移速度不同,从而得到分离。各组分比移值的计算同纸色谱分离法。

(3) 萃取色谱分离法

以有机相作为固定相,水相为流动相的萃取色谱分离法称为反相分配色谱分离法或反相萃取色谱分离法。

反相分配色谱分离法通常在柱上进行,以涂渍或吸留于多孔、疏水的惰性载体的有机萃取剂作为固定相。将负载有固定相的载体装入柱中,把试液引入色谱柱时,各组分先集中在柱上层。当加入洗脱剂时,各组分就在两相之间进行“萃取—反萃取—萃取”多次重复的分配过程,特别是用含有络合剂的洗液,会使一些组分易于被反萃取而实现分离。反相分配色谱分离法将液-液萃取的高选择性与色谱的高效率性结合在一起,大大提高了分离效果,是一种有广泛应用的分离方法。

基础知识测试题

一、选择题

1. 用 PbS 作共沉淀载体,可从海水中富集 Au 。现配制了每升含 $0.2 \mu\text{g Au}^{3+}$ 的溶液 10 L ,加入足量的 Pb^{2+} ,分离后在一定条件下经处理得 $1.7 \mu\text{g Au}$ 。 Au 的回收率为 ()
(A) 80%。 (B) 85%。 (C) 90%。 (D) 95%。
2. 能将 Pb^{2+} - Al^{3+} 混合溶液中两种金属离子分离的沉淀剂是 ()
(A) 过量 NaOH 溶液。 (B) $\text{pH}=9$ 的氨性缓冲溶液。
(C) 稀 H_2SO_4 溶液。 (D) $\text{pH}\approx 9$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液。
3. 下面各组混合溶液中,能用 $\text{pH}\approx 9$ 的氨性缓冲溶液分离的是 ()
(A) Ag^+ - Co^{2+} 。 (B) Fe^{3+} - Ag^+ 。 (C) Cd^{2+} - Ag^+ 。 (D) Ag^+ - Mg^{2+} 。

4. 在有过量 I^- 时, 碘在水溶液中的存在形式主要是 I_3^- , 亦有少量 I_2 , 而被有机溶剂萃取的是 I_2 , 分配比 D 可表示成 ()

$$(A) D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w}$$

$$(B) D = \frac{[I_2]_w}{[I_2]_o}$$

$$(C) D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w + [I_3^-]_w}$$

$$(D) D = \frac{[I_2]_w + [I_3^-]_w}{[I_2]_o}$$

5. 含有 0.125 0 g I_2 的 KI 溶液 25 mL, 用 25 mL CCl_4 与之一起振荡。 I_2 在 CCl_4 和 KI 溶液之间的分配达到平衡后, 在水相中测得 0.005 0 g I_2 , 若每次用 25 mL CCl_4 萃取 25 mL 该溶液, 共萃取两次, 萃取率是 ()

(A) 86.0%。 (B) 96.0%。 (C) 99.0%。 (D) 99.8%。

6. Fe^{3+} 在某有机相与水相的分配比是 99, 今有含 10 mg Fe^{3+} 的水溶液, 若用等体积该有机溶剂萃取两次, 则水相中剩余 Fe^{3+} 的质量是 ()

(A) 0.03 mg。 (B) 0.01 mg。 (C) 0.003 mg。 (D) 0.001 mg。

7. 水溶液中的 Ni^{2+} 之所以能被丁二酮肟- $CHCl_3$ 萃取, 是因为在萃取过程中发生了下述何种变化? ()

- (A) Ni^{2+} 形成了离子缔合物。
 (B) 溶液酸度降低了。
 (C) Ni^{2+} 形成的产物的质量增大了。
 (D) Ni^{2+} 形成的产物中引入了疏水基团。

8. 含 Fe^{3+} 的 HCl 溶液, 用 3 倍体积的含 HCl 的乙醚溶液萃取, 已知 Fe^{3+} 有 99% 被萃取, 则分配比约为 ()

(A) 3.3。 (B) 33。 (C) 300。 (D) 30。

二、填空题

1. 某矿样含 Fe、Al、Mn、Mg、Cu 等元素。经 Na_2O_2 熔融, 热水浸取后, 溶液中有 _____ 等离子, 沉淀中有 _____ 等。

2. 取 $FeCl_3$ 的 HCl 溶液 20.0 mL, 加入 10.0 mL 含 HCl 的乙醚溶液一起振荡, 已知分配比为 48, 则 $FeCl_3$ 的萃取百分率为 _____。

3. 用强酸型阳离子交换树脂分离 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 。先将含有这三种离子的溶液吸附到树脂上, 然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液淋洗, 三种离子中最先被洗脱的是 _____, 最后被洗脱的是 _____。

4. 图 11-1 为双硫脲- CCl_4 萃取金属离子的酸度曲线, 现有 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 三种离子的混合溶液, 将它们彼此分离的方法是 _____。

5. 指出下列萃取过程属于何种萃取体系(填 A, B, C, D)。

(1) 用苯从含甲基紫的 HCl 溶液中萃取 Tl^{3+} : _____。

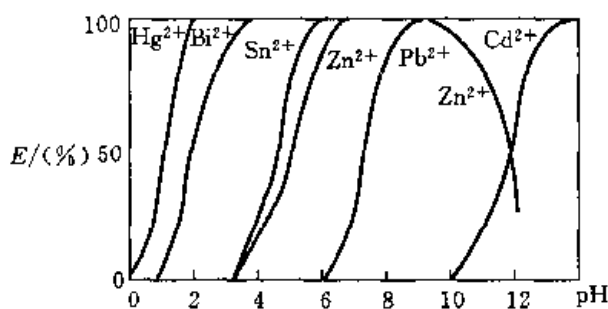


图 11-1 酸度曲线

(2) 用 CHCl_3 从 $\text{pH} \approx 9$ 的氨性缓冲溶液中萃取 DDTC-Cu : _____。

(3) 用磷酸三丁酯(TBP)萃取 FeCl_3 : _____。

(4) 用 CCl_4 萃取 I_2 : _____。

(A) 无机共价化合物萃取体系

(B) 溶剂化合物萃取体系

(C) 螯合物萃取体系

(D) 离子缔合物萃取体系

6. 某有机弱碱 A^+ 的 $\text{pK}_b = 5.0$, 在 $\text{pH} = 9.3$ 时将其水溶液与等体积的有机溶剂一起振荡, 其共轭酸 HA 的萃取率达 95%, 则 HA 在两相中的分配系数 $K_D =$ _____。

基础知识测试题参考答案

一、选择题

1. B 2. C 3. B 4. C

5. D 6. D 7. D 8. B

二、填空题

1. AlO_2^- 、 MnO_4^{2-} ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

2. 96%

3. Li^+ ; K^+

4. 调节水相 pH 值为 2, 先萃取 Hg^{2+} , 分离有机相, 再将水相 pH 值调节为 6, 萃取 Sn^{2+} , 水相中余下 Pb^{2+}

5. (1) D (2) C (3) B (4) A

6. 57