

第 1 章 分析化学概论

2. 有 0.0982mol/L 的 H_2SO_4 溶液 480mL , 现欲使其浓度增至 0.1000mol/L 。问应加入 0.5000mol/L H_2SO_4 的溶液多少毫升?

解: $c_1V_1 + c_2V_2 = c(V_1 + V_2)$

$$0.0982\text{mol/L} \times 0.480\text{L} + 0.5000\text{mol/L} \times V_2 = 0.1000\text{mol/L} \times (0.480\text{L} + V_2), V_2 = 2.16\text{mL}$$

4. 要求在滴定时消耗 0.2mol/L NaOH 溶液 $25 \sim 30\text{mL}$ 。问应称取基准试剂邻

苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 多少克? 如果改用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 做基准物质, 又应称取多少克?

解: $n_{\text{NaOH}} : n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = 1:1$

$$m_1 = n_1M = cV_1M$$

$$= 0.2\text{mol/L} \times 0.025\text{L} \times 204.22\text{g/mol} = 1.0\text{g}$$

$$m_2 = n_2M = cV_2M$$

$$= 0.2\text{mol/L} \times 0.030\text{L} \times 204.22\text{g/mol} = 1.2\text{g}$$

应称取邻苯二甲酸氢钾 $1.0 \sim 1.2\text{g}$

$$n_{\text{NaOH}} : n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2:1$$

$$m_1 = n_1M = \frac{1}{2}cV_1M$$

$$= \frac{1}{2} \times 0.2\text{mol/L} \times 0.025\text{L} \times 126.07\text{g/mol} = 0.3\text{g}$$

$$m_2 = n_2M = \frac{1}{2}cV_2M$$

$$= \frac{1}{2} \times 0.2\text{mol/L} \times 0.030\text{L} \times 126.07\text{g/mol} = 0.4\text{g}$$

应称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.3 \sim 0.4\text{g}$

6. 含 S 有机试样 0.471g , 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 0.108mol/L KOH 标准溶液滴定至化学计量点, 消耗 28.2mL 。求试样中 S 的质量分数。

解: $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KOH}$

$$w = \frac{nM}{m_0} \times 100\% \\ = \frac{\frac{1}{2} \times 0.108 \text{ mol/L} \times 0.0282 \text{ L} \times 32.066 \text{ g/mol}}{0.471 \text{ g}} \times 100\% \\ = 10.3\%$$

8. 0.2500g 不纯 CaCO_3 试样中不含干扰测定的组分。加入 25.00mL 0.2600mol/L HCl 溶解，煮沸除去 CO_2 ，用 0.2450mol/L NaOH 溶液反滴定过量酸，消耗 6.50mL，计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

解： CaCO_3 □ , NaOH □

$$w = \frac{nM}{m_0} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2}(cV - c'V')M}{m_0} \times 100\% \\ = \frac{\frac{1}{2}(0.2600 \text{ mol/L} \times 0.025 \text{ L} - 0.2450 \text{ mol/L} \times 0.0065 \text{ L}) \times 100.09 \text{ g/mol}}{0.2500 \text{ g}} \times 100\% \\ = 98.24\%$$

10. 不纯 Sb_2S_3 0.2513g，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+} 还原至 Fe^{2+} ，然后用 0.02000mol/L KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} ，消耗溶液 31.80mL。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： Sb_2S_3 □ □ □ □ $\frac{6}{5}$ □

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{5}{6}cV = \frac{5}{6} \times 0.02000 \text{ mol/L} \times 0.03180 \text{ L} = 0.00053 \text{ mol} \\ n_{\text{Sb}} = 2n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 2 \times 0.00053 \text{ mol} = 0.00106 \text{ mol} \\ w_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{0.00053 \text{ mol} \times 339.68 \text{ g/mol}}{0.2513 \text{ g}} \times 100\% = 71.64\% \\ w_{\text{Sb}} = \frac{0.00106 \text{ mol} \times 121.76 \text{ g/mol}}{0.2513 \text{ g}} \times 100\% = 51.36\%$$

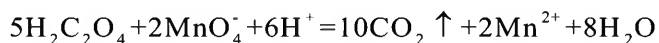
12. 用纯 As_2O_3 标定 KMnO_4 溶液的浓度。若 0.2112 g As_2O_3 在酸性溶液中恰好与 36.42 mL KMnO_4 反应。求该 KMnO_4 溶液的浓度。

解： ∵ □ □ □ □ □ 故

$$cV_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{5} \times \frac{m}{M} \times 1000$$

$$c_{KMnO_4} = \frac{\frac{4}{5} \times 0.2112 \times 1000}{36.42 \times 197.8} = 0.02345 (mol/L)$$

14. $H_2C_2O_4$ 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 $0.100 mol \cdot L^{-1} NaOH$ 和 $0.100 mol \cdot L^{-1} KMnO_4$ 溶液与 $500mg H_2C_2O_4$ 完全反应所消耗的体积 (mL)。

解:
$$n_{H_2C_2O_4} = \frac{m_{H_2C_2O_4}}{M_{H_2C_2O_4}} = \frac{500}{90.035} = 5.553 \times 10^{-3} (mol)$$

$\therefore$

$$n_{NaOH} = 2n_{H_2C_2O_4} = 2 \times 5.553 \times 10^{-3} = 11.106 \times 10^{-3} (mol)$$

$$V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{c_{NaOH}} = \frac{11.106 \times 10^{-3}}{0.100} = 0.111 (L) = 111 (mL)$$

$\therefore$

$$n_{KMnO_4} = \frac{2}{5} n_{H_2C_2O_4} = \frac{2}{5} \times 5.553 \times 10^{-3} = 2.221 \times 10^{-3} (mol)$$

$$V_{KMnO_4} = \frac{n_{KMnO_4}}{c_{KMnO_4}} = \frac{2.221 \times 10^{-3}}{0.100} = 0.0222 (L) = 22.2 (mL)$$

16. 含 $K_2Cr_2O_7$ $5.442g \cdot L^{-1}$ 的标准溶液。求其浓度以及对于 Fe_3O_4 ($M=231.54g \cdot mol^{-1}$) 的滴定度 (mg/mL)。

解:
$$c_{K_2Cr_2O_7} = \frac{n_{K_2Cr_2O_7}}{V_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{5.442}{294.18} = 0.01850 (mol/L)$$

$$T_{Fe_3O_4 / K_2Cr_2O_7} = c_{K_2Cr_2O_7} \times M_{Fe_3O_4} \times 2 = 0.01850 \times 231.54 \times 2 = 8.567 (mg/mL)$$

18. 按国家标准规定, 化学试剂 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($M=278.04g \cdot mol^{-1}$) 的含量: 99.50%~100.5%为一级 (G.R); 99.00%~100.5%为二级 (A.R); 98.00%~101.0%为三级 (C.P)。现以 $KMnO_4$ 法测定, 称取试样 1.012g, 在酸性介质中用 $0.02034 mol \cdot L^{-1} KMnO_4$ 溶液滴定, 至终点时消耗 35.70mL。计算此产品中 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的质量分数, 并判断此产品符合哪一级化学试剂标准。

解:

$$\therefore n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 5n_{\text{MnO}_4} = 5 \times \frac{35.70}{1000} \times 0.02034 = 3.631 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\omega_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{m} = \frac{n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{m}$$

$$= \frac{3.631 \times 10^{-3} \times 278.04}{1.012} = 99.76\%$$

故为一级化学试剂。

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 12.7mL 含 CN^- 的试液, 加入 25.00mL 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 10.1mL $0.0130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 完全反应。已知 39.3mL $0.0130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 与上述 Ni^{2+} 标准溶液 30.0mL 完全反应。计算含 CN^- 试液中 CN^- 的物质的量浓度。

解:

$$\therefore c_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{V_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{n_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{\frac{39.3}{1000} \times 0.0130}{\frac{30.0}{1000}} = 0.01703 (\text{mol} / \text{L})$$

$$n'_{\text{Ni}^{2+}} = c_{\text{Ni}^{2+}} V'_{\text{Ni}^{2+}} = 0.01703 \times \frac{25.00}{1000} = 4.2575 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

$$n'_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \times V'_{\text{EDTA}} = 0.0130 \times \frac{10.1}{1000} = 1.313 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

$$n_{\text{CN}^-} = 4(n'_{\text{Ni}^{2+}} - n'_{\text{EDTA}}) = 1.1778 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{n_{\text{CN}^-}}{V_{\text{CN}^-}} = \frac{1.1778 \times 10^{-3}}{\frac{12.7}{1000}} = 0.0927 (\text{mol} / \text{L})$$

第 2 章 分析试样的采集与制备

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, 置信水平选定为 90%, 则采样单元数应为多少?

解: $f=7$ $P=90\%$ 查表可知 $t=1.90$

$$n = \left(\frac{t\sigma}{E} \right)^2 = \left(\frac{1.90 \times 0.61}{0.48} \right)^2 = 5.8 \approx 6$$

2. 某物料取得 8 份试样, 经分别处理后测得其中硫酸钙量分别为 81.65%、81.48%、81.34%、81.40%、80.98%、81.08%、81.17%、81.24%, 求各个采样单元间的标准偏差. 如果允许的误差为 0.20%, 置信水平选定为 95%, 则在分析同样的物料时, 应选取多少个采样单元?

解: $f=7$ $P=85\%$ 查表可知 $t=2.36$

$$n = \left(\frac{t\sigma}{E} \right)^2 = \left(\frac{2.36 \times 0.13}{0.20} \right)^2 = 2.4 \approx 3$$

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, 问最少应采取试样多少千克才有代表性?

解: $Q \geq Kd^2 = 0.1 \times 30^2 = 90(kg)$

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

解: $Q \geq Kd^2 = 0.3 \times 2^2 = 1.2(kg)$

设缩分 n 次, 则 $Q \times \left(\frac{1}{2}\right)^n \geq 1.2(kg)$, $15 \times \left(\frac{1}{2}\right)^n \geq 1.2(kg)$, $\ln 15 + n \ln \frac{1}{2} \geq \ln 1.2$

解得 $n \leq 3.6$, 所以 $n=3$, $m = 15 \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 1.875(kg)$

第 3 章 分析化学中的误差与数据处理

1. 根据有效数字运算规则, 计算下列算式:

$$(1) 19.469 + 1.537 - 0.0386 + 2.54 \quad (2)$$

$$3.6 \quad 0.0323 \quad 20.59 \quad 2.12345$$

$$(3) \frac{45.00 \times (24.00 - 1.32) \times 0.1245}{1.0000 \times 1000} \quad (4) \quad \text{pH}=0.06, \text{ 求}$$

$[H^+]=?$

解：a. 原式=19.47+1.54-0.04+2.54=23.51

b. 原式=3.6

$$\times 0.032 \times 21 \times 2.1 = 5.1$$

c. 原式= $\frac{45.00 \times 22.68 \times 0.1245}{1.000 \times 1000} = 0.1271$

d. $[\text{H}^+] = 10^{-0.06} = 0.87 (\text{mol/L})$

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： $\frac{s_x^2}{x^2} = \frac{s_{(A-C)}^2}{(A-C)^2} + \frac{s_m^2}{m^2} = \frac{s_A^2 + s_C^2}{(A-C)^2} + \frac{s_m^2}{m^2} = \frac{0.1^2 + 0.1^2}{(8.0-1.0)^2} + \frac{0.001^2}{1.0^2} = 4.09 \times 10^{-4}$

且 $x = \frac{8.0-1.0}{1.0} = 7.0$ 故 $s_x = \sqrt{4.09 \times 10^{-4} \times 7.0^2} = 0.14$

5. 反复称量一个质量为 1.0000g 的物体，若标准偏差为 0.4mg，那么测得值为 1.0000 1.0008g 的概率为多少？

解：由 $\sigma = 0.4 \text{mg}$ $\mu = 1.0000 \text{g}$

故有 $\frac{1.0000-1.0000}{0.0004} \leq u \leq \frac{1.0008-1.0000}{0.0004}$ ，即 $0 \leq u \leq 2$ ，查表得 $P=47.73\%$

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： $\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_x = \bar{x} \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ 查表，得：

$f = 5$ 时， $t = 2.57$ ，故 $\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.57}{\sqrt{6}} = 1.049 > 1$

$f = 6$ 时， $t = 2.45$ ，故 $\frac{t}{\sqrt{n}} = \frac{2.45}{\sqrt{7}} = 0.926 < 1$

故至少应平行测定 5 次

9. 测定黄铁矿中硫的质量分数，六次测定结果分别为 30.48%，30.42%，30.59%，30.51%，30.56%，30.49%，计算置信水平 95% 时总体平均值的置信区间。

解： $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^6 x_i = \frac{30.48\% + 30.42\% + 30.59\% + 30.51\% + 30.56\% + 30.49\%}{6} = 30.51\%$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.06\%$$

置信度为 95% 时: $t_{0.05,5} = 2.57, \mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = 30.51\% \pm 2.57 \times \frac{0.06\%}{\sqrt{6}} = 30.51\% \pm 0.06\%$

11. 下列两组实验数据的精密度有无显著性差异 (置信度 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: a. $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^6 x_i = 9.57$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 5.71\% \quad \text{故 } s^2 = 32.6 \times 10^{-4}$$

b. $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^6 x_i = 9.47$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 8.51\% \quad \text{故 } s^2 = 72.4 \times 10^{-4}$$

所以 $F = \frac{s_b^2}{s_a^2} = \frac{72.4 \times 10^{-4}}{32.6 \times 10^{-4}} = 2.221$ 查表得 $F_{\text{表}} = 5.05 > 2.221$

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. 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) $s_1^2 = 0.0010^2, s_2^2 = 0.0012^2$ $F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = 1.44 < F_{\text{表}} = 2.97$, 所以两组数据的标准偏差无显著性差异。

$$(b) \text{ 由 } s^2 = \frac{\sum d_i^2}{10} \text{ 得, } \sum d_1^2 = 0.01, \sum d_2^2 = 0.012$$

$$\therefore S = \sqrt{\frac{\sum d_1^2 + \sum d_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{0.01 + 0.012}{11 + 11 - 2}} = 0.0332 = 3.32\%$$

$$\therefore t = \frac{|\bar{X}_2 - \bar{X}_1|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|15.34 - 15.43|}{3.32} \sqrt{\frac{11 \times 11}{11 + 11}} = 0.063$$

查表得：当置信度为 90% 时， $t_{0.10,20} = 1.72 > 0.063$ ，查表得：当置信度为 95% 时， $t_{0.05,20} = 2.09 > 0.063$

查表得：当置信度为 99% 时， $t_{0.01,20} = 2.84 > 0.063$ ，所以两组分析结果的平均值不存在显著性差异。

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， ω_{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？

解：用 F 检验法：

$$\bar{X}_A = \frac{\sum x_i}{n} = 60.45\%, \quad s_A^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} = 2.3 \times 10^{-3}, \quad \bar{X}_B = \frac{\sum x_i}{n} = 60.11\%,$$

$$s_B^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} = 2.6 \times 10^{-3}$$

$$F = \frac{s_B^2}{s_A^2} = 1.13, \quad \text{查表得 } F_{\text{表}} = 9.28 > 1.13, \quad \text{因此没有差异。}$$

用 t 检验法：

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_A^2 + \sum d_B^2}{n_A + n_B - 2}} = 5.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{所以 } t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s} \sqrt{\frac{n_A n_B}{n_A + n_B}} = 9.6, \text{ 而查表得 } t_{\text{表}} = 1.94 < 9.6, \text{ 所以}$$

存在显著性差异。

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%)

解: 用 F 检验法:

$$\bar{X}_A = \frac{\sum X_i}{n} = 0.127, \quad s_A^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$\bar{X}_B = \frac{\sum X_i}{n} = 0.135, \quad s_B^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} = 1.9 \times 10^{-5}$$

$$F = \frac{s_B^2}{s_A^2} = 1.46, \quad \text{查表得 } F_{\text{表}} = 9.28 > 1.46, \text{ 因此没有显著性差异。}$$

用 t 检验法:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_A^2 + \sum d_B^2}{n_A + n_B - 2}} = 4.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{所以 } t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s} \sqrt{\frac{n_A n_B}{n_A + n_B}} = 2.8$$

而查表得 $t_{\text{表}} = 2.45 < 2.8$

所以存在显著性差异。

21. 某荧光物质的含量 () 及其荧光相对强度 (y) 的关系如下:

含量 / 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：由题意可得， $\bar{x}=6.0$ ， $\bar{y}=13.1$ ，

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

$$\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2 = 112.0, \quad \sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2 = 418.28,$$

$$\text{所以 } b = \frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2} = \frac{216.2}{112.0} = 1.93,$$

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

所以一元回归方程为： $y = 1.52 + 1.93x$

$$(b) \text{ 因为 } r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}} = 0.9987$$

比较接近于 1，所以 y 与 x 的线性关系很好。

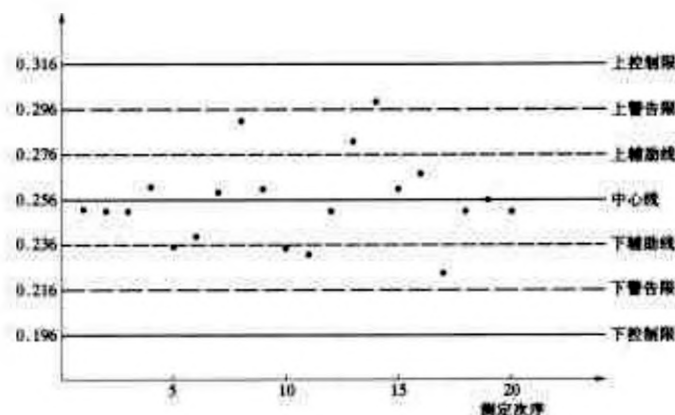
第 4 章 分析质量的控制与保证

[16] 解：平均值 $\bar{x} = 0.256 \text{ mg/L}$ 标准偏差 $s = 0.020 \text{ mg/L}$

标准物质标准值 $\mu = 0.250 \text{ mg/L}$ 控制限 $\bar{x} \pm 3s = (0.256 \pm 0.060) \text{ mg/L}$

警戒限 $\bar{x} \pm 2s = (0.256 \pm 0.040) \text{ mg/L}$

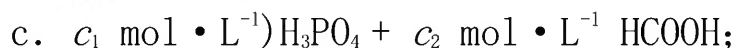
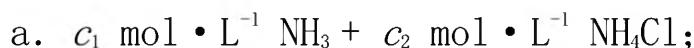
绘制分析数据的质控图如下图。



还原糖分析的质量控制图

第 5 章 酸碱平衡和酸碱滴定法

1. 写出下列溶液的质子条件式。



解:

a. 对于共轭体系, 由于构成了缓冲溶液, 所以可以将其视为由强酸 (HCl 和弱碱 (NH_3) 反应而来, 所以参考水准选为 HCl, NH_3 和 H_2O

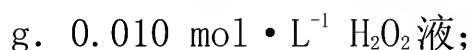
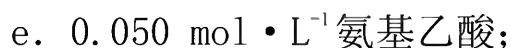
质子条件式为: $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

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

c. 直接取参考水平: H_3PO_4 , HCOOH , H_2O

质子条件式: $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$

3. 计算下列各溶液的 pH。



i. $0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯乙酸钠 ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) 混合溶液。

解:

a. 对于醋酸而言, $K_b = K_w / K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

应为 $cK_b = 5.6 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{-2} = 2.8 \times 10^{-11} > 10K_w$

$c/K_b > 100$

故使用最简式;

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.05} = 5.29 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.72$$

c. $\text{NH}_4^+ \quad K_a' = 5.6 \times 10^{-10}$

$\text{HCN} \quad K_a = 6.2 \times 10^{-10}$

$cK_a' > 10K_w \quad c > 10 K_a$

由近似公式可以得到:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K_a'} = \sqrt{6.2 \times 5.6 \times 10^{-20}} = 5.89 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 10 - 0.77 = 9.23$$

e. 氨基乙酸一端羧基显酸性, 一端氨基显碱性, $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-10}$

$c/K_{a2} > 100$ 且 $c > 10 K_{a1}$

$$\text{所以} [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} = \sqrt{4.2 \times 2.5 \times 10^{-13}} = 1.06 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 6 - 0.03 = 5.97$$

g. 对于双氧水而言, $K_a = 1.8 \times 10^{-12}$

$cK_a < 10K_w \quad c/K_a > 100$

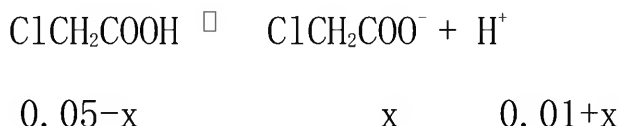
所以可以计算氢离子浓度

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a + K_w} = \sqrt{1.8 \times 10^{-14} + 1 \times 10^{-14}} = 1.67 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7 - 0.22 = 6.78$$

i. 由于 $\text{ClCH}_2\text{COONa} + \text{HCl} = \text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaCl}$

所以原溶液可以看成 0.050mol/L 的 ClCH_2COOH 和 0.010mol/L 的 HCl 的混合溶液设有 $x\text{ mol/L}$ 的 ClCH_2COOH 发生离解, 则



$$\text{所以有 } \frac{(0.01+x)x}{0.05-x} = K_a = 1.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{解得 } x = 4.4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

$$\text{那么 } [\text{H}^+] = 0.0144\text{mol/L} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1.84$$

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 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 。

a. 计算此混合溶液的 pH。

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

解: a. $\text{HSO}_4^- K_{a2}=1.0 \times 10^{-2} \quad \text{HAc } K_a=1.8 \times 10^{-5}$

均为弱酸, 且浓度远低于 HCl 的浓度, 所以此体系中的 HSO_4^- 和 HAc 在计算 pH 值时刻忽略。故 $\text{pH}=1.00$ 。

b. 加入等体积 0.1mol/LNaOH 溶液, HCl 被中和, 体系变为 HSO_4^- 和

$$\text{HAc 的混酸体系, } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HSO}_4^-} [\text{HSO}_4^-] + K_{\text{HA}} [\text{HA}] + K_w}$$

忽略 K_w 及 $K_{\text{HA}} [\text{HA}]$,

$$[\text{H}^+]^2 = K_{\text{HSO}_4^-} (C_{\text{HSO}_4^-} - [\text{H}^+])$$

$$\text{解得 } [\text{H}^+] = 9.90 \times 10^{-5} \quad \text{故 } \text{pH}=4.00$$

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 为多少? 此时溶液中 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 的分布分数是多大?

解: 1) $K_a \cdot c = 10^{-3.8} \times 10^{-2} = 10^{-5.8}$ □

$$\frac{c}{K_a} = 10^{1.8} < 100$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} = 1.182 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

故 pH=2.93

$$2) \delta_{Cr(OH)^{2+}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-3.8}}{10^{-3.8} + 10^{-2.93}} = 0.12$$

9. 今用某弱酸 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 100mL 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 为 5.60。问原来所配制的缓冲溶液的 pH 为多少？(已知 HB 的 $K_a = 5.0 \times 10^{-6}$)

解： $C_{NaOH} = \frac{200}{40 \times 100} = 0.05 \text{ (mol/L)}$

已知 $p K_a = 5.30$, $pH = 5.60$

设原缓冲溶液中盐的浓度为 $x \text{ mol/L}$ ，故 $5.60 = 5.30 + \lg \frac{0.05 + x}{0.25 - x}$

得 $x = 0.35$

则原缓冲溶液 $pH = 5.30 + \lg \frac{0.35}{0.25} = 5.44$

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

解：设酸以 HA 表示， $p K_{a1} = 2.35$ $p K_{a2} = 9.60$

1) 需 HA 质量 $m = 0.10 \times 100 \times 75.0 \times 10^{-3} = 0.75 \text{ (g)}$

2) 因为氨基乙酸及质子化氨基乙酸构成缓冲溶液, 设 pH=2 时,

$$pH = pK_{a1} + \lg \frac{c_{HA^-} + [H^+]}{c_{HA} - [H^+]}$$

质子化氨基乙酸浓度为 x mol/L, 则

$$2.00 = 2.35 - \lg \frac{0.1 - x + [H^+]}{x - [H^+]}, \text{ 解得 } x = 0.079$$

生成 0.079 mol/L 的质子化氨基乙酸, 需加酸为 $0.079 \times$

$$100 = 7.9 \text{ ml}$$

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

a. 饱和酒石酸氢钾 ($0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

c. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂。

解: a. $pK_{a1} = 3.04$, $pK_{a2} = 4.37$

$$I = \frac{1}{2} (1 \times 0.034 + 1 \times 0.034) = 0.034 \quad (\text{mol/L}),$$

查表得, $a_{H^+} = 900$, $a_{HB^-} = 400$, $a_{B^{2-}} = 500$

$$\text{故 } \lg \gamma_{H^+} = 0.512 \times 1 \times \frac{0.034}{1 + 0.00328 \times 900 \times \sqrt{0.034}} = -0.06, \text{ 得 } \gamma_{H^+} = 0.871$$

同理可得 $\gamma_{HB^-} = 0.84$, $\gamma_{B^{2-}} = 0.51$

$$\text{又 } K_{a2} \cdot c > 20K_w \quad \frac{c}{K_{a1}} > 20$$

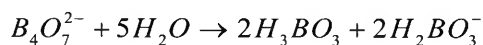
$$\text{最简式 } [H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0 \frac{1}{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{B^{2-}}}}$$

$$a_{H^+} = [H^+] \gamma_{H^+} = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 \cdot K_{a2}^0}{\gamma_{B^{2-}}}} = \sqrt{\frac{9.1 \times 10^{-4} \times 4.3 \times 10^{-5}}{0.514}} = 2.76 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.56$$

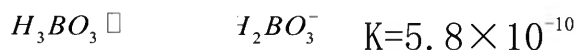
c. $c = 0.0100 \text{ mol/L}$, $pK_{a1} = 4$, $pK_{a2} = 9$

$$I = \frac{1}{2} (0.0200 \times 1 + 0.0200 \times 1) = 0.02$$



查表 $a_{H_2BO_3^-} = 400$

$$\lg \gamma_{H_2BO_3^-} = 0.512 \times 1 \times \frac{0.02}{1 + 0.00328 \times 400 \times \sqrt{0.02}} \quad \text{故 } \gamma_{H_2BO_3^-} = 0.869$$



$$a_{H^+} = \frac{5.8 \times 10^{-10}}{\gamma_{H_2BO_3^-} \cdot c_{H_2BO_3^-}} = \frac{5.8 \times 10^{-10}}{0.02 \times 0.869} = 6.67 \times 10^{-10}$$

故 pH=9.18

16. 解： 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸 HB 的 $pH = 3.0$ ，问其等浓度的共轭碱 NaB 的 pH 为多少？（已知： $K_a c > 10K_w$ ，且 $c / K_a > 100$ ）

解： 据题意：

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \quad K_a = (10^{-3})^2 / c = 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-9} \quad K_a c > 10K_w \quad c / K_a > 100$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c} = \sqrt{10^{-9} \times 10^{-1}} = 10^{-5}$$

$$pH = 14.0 - 5.0 = 9.0$$

19. 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaOH$ 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 至 $pH = 8.00$ 。计算终点误差。

解： SP 时 $c_{NaOH} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5.6 \times 10^{-10}$

$$K_b c > 20K_w \quad \frac{c}{K_b} > 500$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c} = 5.29 \times 10^{-6}$$

$$pH_{sp} = 14 - 6 + 0.72 = 8.72$$

$$\Delta pH = pH_{ep} - pH_{sp} = 8.00 - 8.72 = -0.72$$

$$TE\% = \frac{10^{-0.72} - 10^{0.72}}{\sqrt{\frac{K_a}{K_w} c_{HB}^{ep}}} \times 100$$

$$= \frac{0.19 - 5.25}{\sqrt{1.8 \times 10^{-8} \times 0.05}} \times 100 = -0.05$$

22. 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 羟胺盐酸盐 ($\text{NH}_3^+\text{OH} \cdot \text{Cl}^-$) 和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液。问 a. 化学计量点时溶液的 pH 为多少? b. 在化学计量点有百分之几的 NH_4Cl 参加了反应?

解: (1) 已知 $\text{NH}_3^+\text{OH} \cdot \text{Cl}^-$ $K_a = \frac{K_w}{K} = 1.1 \times 10^{-6}$

SP 时, 产物为 NH_2OH 和 NH_4^+

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_3^+\text{OH} \cdot \text{Cl}^-} \cdot K_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{NH}_4^+} / c_{\text{NH}_2\text{OH}}}$$

$$= \sqrt{1.1 \times 10^{-6} \times 5.6 \times 10^{-10} \times 0.0500 / 0.050}$$

$$= 2.5 \times 10^{-8} (\text{mol} / \text{L})$$

$$\text{pH} = 7.61$$

(2) SP 时, $[\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{L}$

$$[\text{NH}_3] = \delta_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_4^+} = \frac{5.6 \times 10^{-10}}{2.5 \times 10^{-8} + 5.6 \times 10^{-10}} \times 0.0500 = 1.1 \times 10^{-3} (\text{mol} / \text{L})$$

$\therefore$ 参加反应的 NH_4Cl 百分数为:

$$\frac{1.1 \times 10^{-3}}{0.0500} \times 100\% = 2.2\%$$

25. 称取钢样 1.000 g , 溶解后, 将其中的磷沉淀为磷钼酸铵。用

$20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶解沉淀, 过量的 NaOH 用 HNO_3 返滴定至酚酞刚好褪色, 耗去 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 7.50 mL 。计算钢中 P 和 P_2O_5 的质量分数。

解: $\text{P} \square (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \square 12\text{MoO}_7 \square 24\text{NaOH} \square \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/436223044151010032>