

图书在版编目(CIP)数据

分析化学学习指导与实验教程/任丽英,吴新主编. —北京:中国协和医科大学出版社,2015.9

ISBN 978-7-5679-0372-2

I. ①分… II. ①任… ②吴… III. ①分析化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①0652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 142446 号

分析化学学习指导与实验教程

主 编 任丽英 吴 新

责任编辑 向 前 邓明俊

出版发行 中国协和医科大学出版社

社 址 北京东单三条 9 号

网 址 www.pumcp.com

印 刷 成都市海翔印务有限公司

开 本 1/16 787×1092

印 张 7.25

字 数 160 千字

版 次 2015 年 9 月第 1 版

印 次 2015 年 9 月第 1 次

书 号 ISBN 978-7-5679-0372-2

定 价 21.00 元

目 录

第一部分 学习指导

第一章 绪论	1
第二章 误差和分析数据的处理	4
第三章 滴定分析概述	10
第四章 酸碱滴定法	15
第五章 配位滴定法	20
第六章 重量分析法与沉淀滴定法	24
第七章 氧化还原滴定法	30
第八章 电位法及永停滴定法	35
第九章 紫外-可见分光光度法	39
第十章 分子荧光分析法	46
第十一章 红外分光光度法	50
第十二章 原子吸收分光光度法	55
第十三章 经典液相色谱法	59
第十四章 气相色谱法	63
第十五章 高效液相色谱法	68

第二部分 实训教程

实训一 称量练习	72
实训二 滴定分析基本操作练习	74
实训三 盐酸标准溶液的配制和标定	76
实训四 药用硼砂的含量测定	78
实训五 药用氢氧化钠的含量测定	80
实训六 EDTA 标准溶液的配制与标定	83
实训七 自来水总硬度的测定	85

分析化学学习指导与实验教程

实训八 葡萄糖酸锌的含量测定	87
实训九 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定	89
实训十 I_2 标准溶液的配制与标定	92
实训十一 维生素 C 含量的测定	94
实训十二 莫尔法测定食盐中氯含量	96
实训十三 自来水的 pH 测定	99
实训十四 维生素 B_{12} 注射液的含量测定	102
实训十五 硅胶粘合薄层活度的测定	104
参考文献	107

第一部分 学习指导

第一章 绪论

【考试大纲要求】

1. 熟悉分析化学的任务、分析方法分类及各方法的特点。
2. 熟悉分析化学在药学中的作用，定量分析的一般步骤。
3. 了解分析化学的发展趋势。

【内容提要】

1. 分析化学及其任务、作用、发展趋势。
2. 分析化学的分类方法。
3. 分析过程和步骤：明确任务，制订计划，进行分析实验（包括取样、试样制备和分析测定），结果的计算和表达。
4. 分析化学的学习方法。

【配套习题】

一、名词解释

1. 仪器分析
2. 定性分析
3. 定量分析
4. 化学分析
5. 结构分析

二、填空题

1. 化学分析法的主要特点是_____、_____、_____、_____。
2. 有机化学分析不仅有元素分析，还有_____和_____分析。
3. 分析化学是研究物质的组成、_____、_____和_____等化学信息
的分析方法及理论的一门科学。

三、选择题

1. 按任务分类的分析方法是()
A. 无机分析与有机分析 B. 定性分析、定量分析和结构分析
C. 常量分析与微量分析 D. 化学分析与仪器分析
2. 在半微量分析中对固体物质称量范围的要求是()
A. 0.01~0.1g B. 0.1~1g
C. 0.001~0.01g D. 0.00001~0.0001g
3. 滴定分析属于()
A. 重量分析 B. 电化学分析
C. 化学分析 D. 光学分析
4. 鉴定物质的组成属于()
A. 定性分析 B. 定量分析
C. 重量分析 D. 化学分析
5. 测定 0.2mg 样品中被测组分的含量, 按取样量的范围应为()
A. 常量分析 B. 半微量分析
C. 超微量分析 D. 微量分析
6. 用 pH 计测定溶液的 pH, 属于()
A. 定性分析 B. 滴定分析
C. 结构分析 D. 仪器分析
7. 测定食盐中氯化钠含量应选用()
A. 定性分析 B. 定量分析
C. 结构分析 D. 仪器分析
8. 下列分析方法按对象分类的是()
A. 结构分析 B. 化学分析
C. 仪器分析 D. 有机分析
9. 下列分析方法称为经典分析法的是()
A. 光学分析 B. 重量分析
C. 电位分析 D. 色谱分析

四、简答题

1. 随着科学技术的发展, 仪器分析是否会完全取代化学分析, 为什么?
2. 阐述分析化学的分类方法。

参考答案

一、名词解释

1. 仪器分析: 以物质的物理或物理化学性质为基础建立起来的分析方法。
2. 定性分析: 鉴定物质化学组成 (化合物、元素、离子、基团)。

3. 定量分析：测定物质各组分相对含量或纯度。
4. 化学分析：以物质的化学反应为基础的一种分析方法。
5. 结构分析：确定物质化学结构（价态、晶态、平面与立体结构）。

二、填空题

1. 仪器简单；结果准确；灵敏度较低；分析速度较慢
2. 官能团；分子
3. 组成；含量；结构；形态

三、选择题

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

四、简答题

1. 答：仪器分析和化学分析的适用范围不同。化学分析主要适用于被分析物含量在常量或半微量的组分，而仪器分析主要用于微量甚至是痕量组分的分析。化学分析的准确度很好，但是精密度不好，即对常量或半微量组分可以准确测出其含量，但是对于微量组分效果较差甚至不能检出，其误差范围较小，通常要求控制在 $\pm 0.1\%$ 以内；仪器分析准确度较差但精密度很好，可以定性或定量地测出微量组分，但误差范围较大， $\pm 1\%$ 或更大。化学分析和仪器分析是分析化学中的两大重要分支，两者缺一不可，互为补充。

2. 答：按照分析化学的任务分为定性分析、定量分析、结构分析；根据试样的用量及操作方法不同，可分为常量、半微量和微量分析；按分析方法的作用分类，可分为例行分析、快速分析和仲裁分析；按测定原理可分为化学分析和仪器分析；按分析对象可分为无机分析和有机分析。

第二章 误差和分析数据的处理

【考试大纲要求】

1. 掌握误差的产生、种类、表示方法及相互关系。
2. 熟练运用有效数字知识进行数据处理及分析结果的表示。
3. 了解数据的统计处理基本知识，会对分析结果做出正确、科学的评价。
4. 熟悉偶然误差的正态分布和 t 分布、置信区间的含义及表示方法、显著性检验的目的和方法、可疑值的取舍方法、分析数据统计处理的基本程序。

【内容提要】

1. 误差的基本概念。
2. 准确度与误差。
3. 精密度与偏差。
4. 系统误差与偶然误差。
5. 准确度与精密度的关系。
6. 误差的传递和提高分析结果准确度的方法。
7. 有效数字保留、修约及运算规则。
8. 偶然误差的正态分布和 t 分布。
9. 置信水平与显著性水平；置信区间与置信限；显著性检验： t 检验和 F 检验。

【配套习题】

一、名词解释

1. 系统误差
2. 偶然误差
3. 精密度
4. 准确度
5. 空白试验
6. 对照试验
7. 有效数字

二、填空题

1. 准确度是指测量值与_____接近的程度，用_____来衡量。
2. 偏差的大小是衡量_____高低的尺度。

3. 系统误差可分为_____、_____、_____、_____。

4. 分析过程中, 下列情况各造成什么误差: 天平的砝码受腐蚀_____; 指示剂的变色范围没有跨过计量点_____; 用含量为 97% 的硼砂作为基准物质标定盐酸的浓度_____; 试样为未混合均匀_____。

5. 有效数字的修约采用_____规则。

6. Q 检验与_____常用于_____取舍。

7. 分析数据的显著性检验常用_____和_____。

三、选择题

1. 砝码被腐蚀引起的误差属于()

- A. 方法误差
- B. 试剂误差
- C. 仪器误差
- D. 操作误差

2. 空白试验能减小()

- A. 偶然误差
- B. 仪器误差
- C. 方法误差
- D. 试剂误差

3. 由滴定终点与计量点不吻合造成的误差属于()

- A. 偶然误差
- B. 仪器误差
- C. 操作误差
- D. 方法误差

4. 下列情况不属于系统误差的是()

- A. 滴定时消耗标准溶液的体积超出滴定管的容量
- B. 砝码被磨损
- C. 试剂含有被测组分或干扰物
- D. 标准溶液未充分摇匀

5. 下列属于减小偶然误差的方法是()

- A. 回收试验
- B. 多次测定取平均值
- C. 空白试验
- D. 对照试验

6. 在标定 HCl 溶液浓度时, 某同学的 4 次测定结果分别为 0.1018mol/L、0.1017mol/L、0.1018mol/L、0.1019mol/L, 而准确浓度为 0.1036mol/L, 该同学的测量结果为()

- A. 准确度较好, 但精密度较差
- B. 准确度较好, 精密度也较好
- C. 准确度较差, 但精密度较好
- D. 准确度较差, 精密度也较差

7. 精密度表示方法不包括()

- A. 绝对偏差
- B. 相对误差
- C. 相对平均偏差
- D. 标准偏差

8. 下列叙述中, 错误的是()

- A. 偶然误差的分布规律为正态分布
- B. 仪器分析准确度高于常量分析

- C. 误差和偏差分别表示准确度与精密度的高低
D. 分析化学从方法原理可分为化学分析法和仪器分析法
9. 2.0L 溶液用毫升表示, 正确的表示方法是()
A. 2000ml B. 2000.0ml
C. 2.0×10^3 ml D. 20×10^2 ml
10. 对定量分析结果的相对平均偏差的要求, 通常是()
A. $\geq 0.2\%$ B. $\geq 0.02\%$
C. $\leq 0.2\%$ D. $\leq 0.02\%$
11. 用两种方法分析某试样中 NaOH 的含量, 得到两组分析数据, 欲判断两种方法之间是否存在显著性差异, 应该选择下列哪种方法()
A. t 检验法 B. F 检验法和 t 检验法
C. F 检验法 D. Q 检验法
12. 下列有关置信区间的定义, 正确的是()
A. 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的概率
B. 在一定置信度时, 以测量值的平均值为中心包括总体平均值的范围
C. 真值落在某一可靠区间的概率
D. 以测量值的平均值为中心的区间范围
13. 某同学用 Q 检验法判断可疑值的取舍, 分以下几步进行, 其中错误的是()
A. 将测量数据按大小顺序排列 B. 计算出可疑值与邻近值之差
C. 计算舍弃商 $Q_{\text{计}}$ D. 查表得 $Q_{\text{表}}$, $Q_{\text{表}} \geq Q_{\text{计}}$ 舍弃可疑值
14. 某试样中 Ca^{2+} 含量平均值的置信区间为 $42.26\% \pm 0.10\%$ (置信度为 95%), 对此结果()
A. 在 95% 的置信度下, 试样中 Ca^{2+} 的含量在 42.16%~42.36% 之间
B. 总体平均值落在此区间的概率为 10%
C. 在此区间内的测量值不存在误差
D. 有 95% 的把握, 试样中 Ca^{2+} 的含量为 42.26%
15. 按有效数字运算规则, 算式 $\frac{(25.42 - 20.7) \times 40.00}{0.1025 \times 1000}$ 的计算结果应为()位有效数字
A. 一 B. 二 C. 三 D. 四
16. 滴定管的初读数为 (5.00 ± 0.02) ml, 终读数为 (10.00 ± 0.02) ml, 测量体积的相对误差是()
A. 0.8% B. 0.4% C. 0.2% D. 0.1%
17. 某四次平行测量的结果为 19.96%、20.05%、20.07% 和 20.24%, 用 Q 检验法判断, 应舍弃的可疑值是() ($Q_{0.90} = 0.76$)
A. 19.96% B. 20.24% C. 19.96% 和 20.24% D. 没有

18. 用 20ml 移液管移出的溶液体积应记录为()
A. 20ml B. 20.0ml C. 20.00ml D. 20.000ml
19. 以下不属于偶然误差规律的是()
A. 数值随机可变
B. 对测量结果的影响固定
C. 大误差出现的概率小, 小误差出现的概率大
D. 数值相等的正、负误差出现的概率均等
20. 按 Q 检验法 ($n=4$ 时, $Q_{0.90}=0.76$) 舍弃可疑值, 下列数据中有可疑值并应予以舍弃的是()
A. 4.03、4.04、4.05、4.13
B. 97.50%、98.50%、99.00%、99.50%
C. 0.1002、0.1010、0.1018、0.1020
D. 0.2204、0.2206、0.2212、0.2216

四、综合题

1. 在下列情况下, 会分别引起哪种误差? 如果是系统误差, 应该采用什么方法减免?
- (1) 砝码被腐蚀。
 - (2) 天平的两臂不等长。
 - (3) 容量瓶和移液管不配套。
 - (4) 试剂中含有微量的被测组分。
 - (5) 天平的零点有微小变动。
 - (6) 读取滴定体积时最后一位数字估计不准。
 - (7) 滴定时不慎从锥形瓶中溅出一滴溶液。
 - (8) 标定 HCl 溶液用的 NaOH 标准溶液中吸收了 CO_2 。
2. 滴定管的读数误差为 $\pm 0.02\text{ml}$ 。如果滴定中用去标准溶液的体积分别为 2ml 和 20ml 左右, 读数的相对误差各是多少? 相对误差的大小说明了什么问题?
3. 某药厂生产铁剂, 要求每克药剂中含铁 48.00mg。对一批药品测定 5 次, 结果为 (单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$): 47.44、48.15、47.90、47.93 和 48.03。这批产品含铁量是否合格 ($P=0.95$)?

参考答案

一、名词解释

1. 系统误差: 由某种确定的原因所引起的误差, 一般有固定的方向 (正负) 和大小, 重复测定时重复出现。
2. 偶然误差: 是由某些偶然因素所引起的误差, 其大小和正负均不固定。
3. 精密度: 平行测量的各测量值之间互相接近的程度, 其大小可用偏差表示。

4. 准确度：分析结果与真实值接近的程度，其大小可用误差表示。

5. 空白试验：在不加试样的情况下，按试样分析步骤和条件进行分析实验，所得结果为空白值，从试样测定结果中扣除即可以消除试剂、蒸馏水和容器引入的杂质。

6. 对照试验：选用组成与试样相近的标准试样，在相同条件下进行测定，测定结果与标准值对照，判断有无系统误差，又可用此差值对测定结果进行校正。

7. 有效数字：实际能测到的数字，其最后一位为可疑值，无说明时表示有正负一单位的误差。

二、填空题

1. 真实值；误差
2. 精密度
3. 仪器误差；方法误差；试剂误差；操作误差
4. 仪器误差；方法误差；方法误差；试剂误差
5. 四舍六入五留双
6. Q 检验法；可疑值
7. F 检验；t 检验

三、选择题

1. C；2. D；3. D；4. D；5. B；6. C；7. B；8. B；9. C；10. C；
11. A；12. B；13. D；14. A；15. C；16. C；17. D；18. D；19. B；20. A

四、综合题

1. (1) 系统误差中的仪器误差。减免的方法：校准仪器或更换仪器。
(2) 系统误差中的仪器误差。减免的方法：校准仪器或更换仪器。
(3) 系统误差中的仪器误差。减免的方法：校准仪器或更换仪器。
(4) 系统误差中的试剂误差。减免的方法：做空白实验。
(5) 随机误差。
(6) 随机误差。
(7) 过失误差。
(8) 系统误差中的试剂误差。减免的方法：做空白实验。
2. 解：因滴定管的读数误差为 $\pm 0.02\text{ml}$ ，故读数的绝对误差 $E_a = \pm 0.02\text{ml}$

根据 $E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$ 可得：

$$E_{r2\text{ml}} = \frac{\pm 0.02\text{ml}}{2\text{ml}} \times 100\% = \pm 1\%$$

$$E_{r20\text{ml}} = \frac{\pm 0.02\text{ml}}{20\text{ml}} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

这说明，量取两溶液的绝对误差相等，但它们的相对误差并不相同。也就是说，当被测定的量较大时，测量的相对误差较小，测定的准确程度也较高。

3. 解： $\bar{x} = \sum \frac{x}{n} = \frac{47.44 + 48.15 + 47.90 + 47.93 + 48.03}{5} = 47.89$

$$s = \sqrt{\frac{(0.45)^2 + (0.26)^2 + (0.01)^2 + (0.04)^2 + (0.14)^2}{5-1}} = 0.27$$

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} = \frac{|47.89 - 48.00|}{0.27} = 0.41$$

查表, $t_{0.95,4} = 2.78$, $t < t_{0.95,4}$, 说明这批产品含铁量合格。

第三章 滴定分析概述

【考试大纲要求】

1. 掌握滴定分析法的基本术语及条件、滴定液浓度的表示、滴定液的配制和标定方法、滴定分析的有关计算。
2. 熟悉滴定分析法的分类和滴定方式以及基准物质的条件。
3. 了解滴定分析的一般过程和滴定曲线，一般指示剂的变色原理和指示终点的原理及常用的滴定方式。

【内容提要】

1. 滴定分析法：滴定曲线的特点和滴定突跃，选择指示剂的一般原则。
2. 滴定分析法：各种滴定方式及其适用条件。
3. 标准溶液和基准物质。
4. 标准溶液浓度的表示方法。
5. 滴定分析的有关计算。
6. 标准溶液浓度的有关计算，物质的量浓度与滴定度有关计算。
7. 滴定分析各个化学平衡。

【配套习题】

一、名词解释

1. 化学计量点
2. 滴定度
3. 基准物质
4. 标定
5. 标准溶液
6. 指示剂
7. 指示剂的理论变色点

二、填空题

1. 滴定分析的滴定方式包括_____、_____、_____和_____。
2. 不符合基准物质条件的试剂，可用_____法来配制其标准溶液。
3. 当加入的滴定剂不能与被测物质立即定量完成的滴定反应可采用_____法进行滴定。

4. 测定卤化物、硫氰酸盐、银盐等物质的含量常用_____法；滴定多种金属离子常用_____法；测定还原性或氧化性物质常用_____法。

5. 滴定分析中，当加入的滴定剂的量与物质的量恰好符合化学计量关系时，称为_____。

三、选择题

1. 滴定分析法是()中的一种分析方法。
A. 化学分析法
B. 重量分析法
C. 仪器分析法
D. 中和分析法
2. 滴定分析法主要用于()
A. 仪器分析
B. 常量分析
C. 定性分析
D. 重量分析
3. 对于滴定分析法，下述错误的是()
A. 以化学反应为基础的分析方法
B. 是药物分析中常用的一种含量测定方法
C. 所有化学反应都可以用于滴定分析
D. 要有合适的方法指示滴定终点
4. 测定 CaCO_3 的含量时，加入一定量过量的 HCl 滴定液与其完全反应，剩余的 HCl 用 NaOH 溶液滴定，此滴定方式属于()
A. 直接滴定方式
B. 返滴定方式
C. 置换滴定方式
D. 间接滴定方式
5. 下列哪项不是基准物质必须具备的条件()
A. 物质具有足够的纯度
B. 物质的组成与化学式完全符合
C. 物质的性质稳定
D. 物质易溶于水
6. 下列可以作为基准物质的是()
A. NaOH
B. HCl
C. H_2SO_4
D. 无水碳酸钠
7. 下列说法正确的是()
A. 指示剂的变色点即为化学计量点
B. 分析纯的试剂均可作基准物质
C. 定量完成的反应均可作为滴定反应
D. 已知准确浓度的溶液称为标准溶液
8. 用基准物质配制滴定液应选用的方法为()
A. 多次称量配制法
B. 移液管配制法
C. 直接配制法
D. 间接配制法
9. 用基准物质配制滴定液，应选用的量器是()
A. 容量瓶
B. 量杯
C. 量筒
D. 滴定管

2. 简述滴定度的概念。
3. 滴定分析对化学反应有什么要求？能用于直接配制标准溶液的物质需具备什么条件？
4. 称取含铝试样 0.5300g，溶解后定容为 100.0ml 的溶液。精密吸取 20.00ml 上述溶液于锥形瓶中，准确加入 EDTA ($0.05012\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 标准溶液 20.00ml，控制条件使 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全，然后用 ZnSO_4 ($0.05035\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 标准溶液滴定剩余的 EDTA，消耗 ZnSO_4 标准溶液 15.20ml，计算试样中 Al_2O_3 的含量（已知 $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

参考答案

一、名词解释

1. 化学计量点：滴定剂的量与被测物质的量正好符合化学反应式所表示的计量关系的一点。
2. 滴定度：每 1ml 某摩尔浓度的滴定液所相当的被测药物的质量 (g/ml)。
3. 基准物质：能用于直接配制或标定标准溶液的物质。
4. 标定：通过滴定来确定试剂准确浓度的操作。
5. 标准溶液：已知准确浓度的试剂溶液。
6. 指示剂：能在计量点附近发生颜色变化的试剂。
7. 指示剂的理论变色点：指示剂具有不同颜色的两种型体浓度相等时，即 $[\text{In}] = [\text{XIn}]$ 时，溶液呈两型体的中间过渡颜色，该点为理论变色点。

二、填空题

1. 直接滴定；返滴定；间接滴定；置换滴定
2. 间接法
3. 返滴定法
4. 沉淀滴定法；配位滴定法；氧化还原滴定法
5. 反应达到化学计量点

三、选择题

1. A；2. B；3. C；4. B；5. D；6. D；7. D；8. C；9. A；10. D；
11. A；12. C；13. B；14. C；15. B；16. C；17. D；18. D

四、综合题

1. 答：方法有：①直接法：用分析天平称量基准物质，用容量瓶配制，定容。步骤：称量→溶解→转移→定容→计算，根据称量的质量和体积计算标准溶液的准确浓度。公式： $cV=m/M$ 。②间接法（标定法）：标准溶液的浓度通过基准物质来确定或用另一种标准溶液来确定的方法。先配成近似浓度的溶液，再用基准物质或另一种标准溶液来确定它的准确浓度。

2. 答：滴定度有两种表示方法：

(1) 每毫升滴定液中所含溶质的质量 (g/ml), 以 T_B 表示。 $m_B = T_B \cdot V$ 。

(2) 每毫升滴定液相当于被测物质的质量 (g/ml), 以 $T_{B/A}$ 表示。 $m_A = T_{B/A} \cdot V$ 。

3. 答: 用于滴定分析的化学反应必须具备下列几个条件:

(1) 反应必须定量完全, 即被测物质与标准溶液之间必须按一定的反应方程式进行, 有确定的化学计量关系; 无副反应发生; 反应完全程度达 99.9% 以上; 这是定量计算的依据。

(2) 反应必须快速。最好瞬间完成。对于速率较慢的反应, 有时可通过控制适当条件 (如加热、催化剂等) 来提高反应速率。

(3) 必须有适宜方法确定终点, 如指示剂、仪器分析法等。

只有基准物质才能用直接法配制标准溶液。基准物质应具备如下条件:

1) 组成和化学式完全相同。

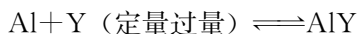
2) 纯度足够高 (一般在 99.9% 以上)。

3) 性质稳定, 如不吸空气中的水分和 CO_2 , 不易被空气中的 O_2 氧化等。

4) 按一定的反应式反应完全, 不发生副反应。

5) 最好有较大的相对分子质量, 可减小称量误差。

4. 解: 相关化学反应为:



1mol EDTA (即 Y) 相当于 1mol Al^{3+} , 相当于 $\frac{1}{2}$ mol Al_2O_3 , 即 $n_{Al_2O_3} = \frac{1}{2} n_{EDTA}$,

1mol EDTA (即 Y) 相当于 1mol Zn^{2+} , 即 $n_{ZnSO_4} = n_{EDTA}$ 。

总的 EDTA 的物质的量: $c_{EDTA} V_{EDTA} = 0.05012 \times 20.00$ (mol)

剩余的 EDTA 的物质的量: $c_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4} = 0.05035 \times 15.20$ (mol)

消耗掉的 EDTA 的物质的量:

$c_{EDTA} V_{EDTA} - c_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4} = 0.05012 \times 20.00 - 0.05035 \times 15.20$ (mol)

试样中 Al_2O_3 的含量:

$$\begin{aligned} Al_2O_3 \% &= \frac{\frac{1}{2} (c_{EDTA} V_{EDTA} - c_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4}) \times \frac{M_{Al_2O_3}}{1000}}{m_s \times \frac{20.00}{100.0}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times (0.05012 \times 20.00 - 0.05035 \times 15.20) \times \frac{101.96}{2000}}{0.5300 \times \frac{20.00}{100.0}} \times 100\% \\ &= 11.4(\%) \end{aligned}$$

第四章 酸碱滴定法

【考试大纲要求】

1. 掌握常用几种滴定分析方法的原理与应用范围。
2. 掌握常用几种滴定分析方法的条件。
3. 掌握常用几种滴定分析方法指示剂的选择。
4. 了解滴定突跃与滴定突跃范围的概念。
5. 熟悉条件电位、条件平衡常数、酸效应系数、最低 pH、最佳酸度条件的计算。

【内容提要】

1. 酸碱指示剂变色原理和变色范围及其影响因素，常用酸碱指示剂及混合指示剂。
2. 强酸（碱）、一元弱酸（碱）、多元酸（碱）的滴定曲线特征，影响其滴定突跃范围的因素及指示剂的选择。
3. 一元弱酸（碱）、多元酸（碱）准确滴定可行性的判断。
4. 强酸（碱）、一元弱酸（碱）滴定终点误差的计算。
5. 酸碱标准溶液的配制与标定。
6. 非水溶液中酸碱滴定法基本原理：溶剂的分类，溶剂的性质（离解性、酸碱性、极性、均化效应和区分效应），溶剂的选择。
7. 非水溶液中酸的滴定和碱的滴定。

【配套习题】

一、名词解释

1. 质量平衡式
2. 均化效应
3. 区分效应
4. 质子溶剂
5. 缓冲溶液
6. 质子条件式
7. 质子自递反应
8. 惰性溶剂

二、填空题

1. 酸碱指示剂的选择原则是_____。

2. 某人用 HCl 标准溶液来标定含 CO_3^{2-} 的 NaOH 溶液 (以甲基橙作指示剂), 然后用 NaOH 溶液去测定某试样中 HAc, 得到的 $w_{(\text{HAc})}$ 将会_____。又若用以测定 HCl-NH₄Cl 溶液中的 $w_{(\text{HCl})}$, 其结果会_____ (填偏高、偏低或无影响)。

3. 用 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₃PO₄ 的混合溶液时, 在滴定曲线上可以出现_____个突跃范围。

4. 列出溶液的质子平衡方程:

浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ _____。

浓度为 $c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ _____。

5. 用双指示剂法 (酚酞、甲基橙) 测定混合碱样时, 设酚酞变色时消耗 HCl 的体积为 V_1 , 甲基橙变色时, 消耗 HCl 的体积为 V_2 , 则:

(1) $V_1 > 0, V_2 = 0$ 时, 为_____。

(2) $V_1 = 0, V_2 > 0$ 时, 为_____。

(3) $V_1 = V_2 = 0$ 时, 为_____。

(4) $V_1 > V_2 > 0$ 时, 为_____。

(5) $V_2 > V_1 > 0$ 时, 为_____。

6. 用 NaOH 滴定 HAc, 以下几种情况下造成的误差属于哪一类?

(1) 选酚酞为指示剂滴定至 $\text{pH} = 9.0$ _____。

(2) 选酚酞为指示剂, 确定终点颜色时稍有出入_____。

(3) 选甲基橙为指示剂滴定至 $\text{pH} = 4.4$ _____。

(4) 碱式滴定管中气泡未赶出_____。

三、选择题

1. 酸碱指示剂一般属于()

A. 无机物

B. 有机物

C. 有机酸

D. 有机弱酸或弱碱

2. 导致酸碱指示剂发生颜色变化的外因条件是()

A. 溶液的温度

B. 溶液的湿度

C. 溶液的电离度

D. 溶液的酸碱度

3. 标定 HCl 滴定液的基准物质是()

A. NaOH

B. Na₂CO₃

C. HAc

D. NH₃ · H₂O

4. 标定 NaOH 溶液的基准物质是()

A. HAc

B. Na₂CO₃

C. KHC₈H₄O₄

D. NH₃ · H₂O

5. 用氢氧化钠滴定液滴定 HAc 选择的指示剂是()

A. 石蕊

B. 甲基橙

C. 酚酞

D. 甲基红

6. 以甲基橙为指示剂, 用盐酸滴定液滴定 Na₂CO₃, 滴至溶液从黄色变到橙色, 即

为终点, 此时 HCl 与 Na_2CO_3 反应的物质的量之比为()

- A. 2 : 1
B. 1 : 2
C. 1 : 1
D. 3 : 1

7. HCl 滴定液滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 应选择的指示剂是()

- A. 甲基橙
B. 酚酞
C. 百里酚酞
D. 中性红

8. 影响强酸滴定弱碱滴定曲线突跃范围的主要因素是()

- A. K_b 和 C_a、C_b
B. C_a 和 C_b
C. K_b 和 C_a
D. K_b 和 C_b

9. 强酸滴定弱碱, 化学计量点酸碱性是()

- A. pH<7
B. pH>7
C. pH=7
D. 强酸性

10. 非水碱量法常用的溶剂是()

- A. 冰醋酸 B. 无水乙醇
C. 醋酐 D. 稀醋酸

11. 非水碱量法常用的滴定液是()

- A. 盐酸
B. 高氯酸
C. 醋酐
D. 冰醋酸

12. HPO_4^{2-} 的共轭碱是()

- A. H_2PO_4^-
C. PO_4^{3-}
- B. H_3PO_4
D. OH^-

13. 在水溶液中共轭酸碱对 K_a 与 K_b 的关系是()

- A. $K_a \cdot K_b = 1$
 B. $K_a \cdot K_b = K_w$
 C. $K_a/K_b = K_w$
 D. $K_b/K_a = K_w$

14. 欲配制 $\text{pH}=5.1$ 的缓冲溶液, 最好选择()

- A. 一氯乙酸 ($\text{pK}_a = 2.86$) B. 氨水 ($\text{pK}_b = 4.74$)
C. 六次甲基四胺 ($\text{pK}_b = 8.85$) D. 甲酸 ($\text{pK}_a = 3.74$)

四、综合题

1. 某学生按如下步骤配制 NaOH 标准溶液, 请指出其错误并加以改正。

准确称取分析纯 NaOH 2.000g, 溶于水中, 为除去其中 CO₂ 加热煮沸, 冷却后定容并保存于 500ml 容量瓶中备用。

2. 当下列溶液各加水稀释 10 倍时, 其 pH 有何变化? 计算变化前后的 pH。

- (1) 0.1mol/L HCl。
- (2) 0.1mol/L NaOH。
- (3) 0.1mol/L HAc。
- (4) 0.1mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ +0.1mol/L NH_4Cl 。

3. 配制高氯酸冰醋酸溶液 (0.05000mol/L) 1000ml, 需用 70% HClO_4 2ml, 所用

的冰醋酸含量为 99.8%，相对密度为 1.05，应加含量为 98%、相对密度 1.087 的醋酐多少毫升，才能完全除去其中的水分？

参考答案

一、名词解释

1. 质量平衡式：在一个化学平衡体系中，某一组分的分析浓度等于该组分各种存在形式的平衡浓度之和的数学表达式。
2. 均化效应：指当不同的酸或碱在同一溶剂中显示相同的酸碱强度水平。
3. 区分效应：指不同的酸或碱在同一溶剂中显示不同的酸碱强度水平。
4. 质子溶剂：能给出质子或接受质子的溶剂。
5. 缓冲溶液：由弱酸及其共轭碱，或由弱碱及其共轭酸所组成的具有一定 pH 范围缓冲能力的溶液。
6. 质子条件式：溶液中酸碱反应的结果，有些物质失去质子，有些物质得到质子，显然，得质子产物的得质子数与失质子产物的失质子数应该相等，它的数学表达式就是质子平衡方程，或质子条件式。
7. 质子自递反应：溶剂分子间产生质子相互转移的反应。
8. 惰性溶剂：当溶质的酸和碱在溶剂中起反应时，溶剂分子不参与反应的溶剂。

二、填空题

1. 理论变色范围部分或全部位于突越范围内
2. 偏高；无影响
3. 2
4. $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$
 $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$
5. NaOH；NaHCO₃；Na₂CO₃；NaOH + Na₂CO₃；NaHCO₃ + Na₂CO₃
6. 系统误差；随机误差；过失；过失

三、选择题

1. D；2. D；3. B；4. C；5. D；6. C；7. A；8. A；9. A；10. A；11. B；12. C；13. B；14. B

四、综合题

1. (1) NaOH 试剂中会含有水分及 CO₃²⁻，其标准溶液须采用间接法配制，因此不必准确称量，亦不必定容至 500ml，而是在台秤上称取约 2g NaOH，最后定容亦约 500ml。
(2) 加热煮沸是为除去其中 CO₂，然而在碱性中是以 CO₃²⁻ 存在，加热不会除去，应当先将水煮沸冷却除去 CO₂ 后加入饱和的 NaOH 溶液（此时 Na₂CO₃ 不溶于其中）。
(3) 碱液不能保持在容量瓶中，否则碱腐蚀，瓶塞会打不开，应置于具有橡皮塞的试剂瓶中。

2. (1) 0.1mol/L HCl: 强酸, $\text{pH} = -\lg 0.10 = 1.00$, 稀释后 $\text{pH} = -\lg 0.01 = 2.00$

(2) 0.1mol/L NaOH: 强碱, $\text{pOH} = -\lg 0.10 = 1.00$, $\text{pH} = 13.00$, 稀释后 $\text{pOH} = -\lg 0.01 = 2.00$, $\text{pH} = 12.00$

(3) 0.1mol/L HAc: 弱酸

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.7 \times 10^{-5}} = 1.3 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2.88$$

稀释后:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.010 \times 1.7 \times 10^{-5}} = 4.1 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.38$$

(4) 0.1mol/L $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ + 0.1mol/L NH_4Cl : 缓冲体系

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.25 + \lg \frac{0.1}{0.1} = 9.25$$

稀释后:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.25 + \lg \frac{0.01}{0.01} = 9.25$$

3. 解: 除去 HClO_4 中的水所需酸酐:

$$V_1 = \frac{102.09 \times 4.2 \times 30\% \times 1.75}{18.02 \times 1.087 \times 98\%} = 11.72 \text{ (ml)}$$

除去冰醋酸中的水所需酸酐:

$$V_2 = \frac{102.09 \times 1000 \times 0.2\% \times 1.05}{18.02 \times 1.087 \times 98\%} = 11.16 \text{ (ml)}$$

$$V = V_1 + V_2 = 11.72 + 11.16 = 22.88 \text{ (ml)}$$

第五章 配位滴定法

【考试大纲要求】

1. 掌握 EDTA 的性质和与金属离子配位反应的特点；金属指示剂的变色原理、具备条件和常用金属指示剂；EDTA 滴定液的配制和标定。
2. 熟悉影响配位反应平衡的因素；配位滴定酸度条件的选择及配位滴定法在药物分析中的应用。
3. 了解副反应和副反应系数及条件稳定常数的意义。

【内容提要】

1. 配合平衡，配位滴定曲线。
2. EDTA 及其配合物。
3. 金属指示剂。
4. 标准溶液的配制和标定。
5. 配位的滴定误差。
6. 配位滴定中酸度的选择与提高滴定的选择性。
7. 配位的滴定方式。

【配套练习】

一、填空题

1. 配位滴定法中使用的最多的氨羧配位剂是_____。
2. 在 EDTA 七种形式中，只有_____才能与金属离子直接生成稳定的配合物。
3. 一般情况下 EDTA 与大多数金属离子反应的配位比都是_____。
4. 影响配位滴定突跃的主要因素是_____和_____。
5. EDTA 与金属离子配位化合物的稳定性受酸效应、_____效应、辅助配位效应和_____效应等外界条件影响。
6. 直接法配位滴定过程中，滴定终点前溶液所呈现的颜色是_____，终点时的颜色是_____。
7. 酸效应随溶液酸度的增大而_____，酸效应的大小用_____表示。
8. 通常将_____或_____作为判断配位滴定法能否进行准确滴定的条件。