

北京化工大学 2012——2013 学年第二学期

《分析化学》期末考试试卷

课程代码	C	H	M	3	2	2	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---

班级：\_\_\_\_\_ 姓名：\_\_\_\_\_ 学号：\_\_\_\_\_ 分数：\_\_\_\_\_

题号	一	二	三	总分
得分				

一、 填空：（每空 0.5 分，共 20 分）

- 1、检验两组数据是否存在显著性差异先采用 F 检验，再进行 t 检验。
- 2、某溶液  $\text{pH}=4.35$ ，则  $[\text{H}^+]=$   $4.5 \times 10^{-5}$  mol/L。
- 3、测定一物质中某组分的含量，测定结果为（%）：49.82，50.06，49.86，50.24，则平均偏差为 0.16%；标准偏差为 0.19%。
- 4、写出  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  水溶液的质子条件  $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$
- 5、标定下列标准溶液的浓度，应在什么条件下采用什么基准物质和指示剂。

标准溶液	基准物质	指示剂
EDTA	ZnO、Zn	铬黑 T、二甲酚橙
KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	自身指示剂
HCl	无水碳酸钠、硼砂	酚酞、甲基红

- 6、浓度一定时，酸碱滴定的  $\text{pH}$  突跃的大小与  $K_a$  ( $K_b$ )，滴定剂浓度有关；络合滴定的  $\text{pM}$  突跃的大小与  $K_{MY}$  和浓度 有关。
- 7、下列物质  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ac}^-$  中，属于质子酸的有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ，其共轭碱是  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NH}_3$ ，属于质子碱的有  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ac}^-$ ，其共轭酸是  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HAc}$ 。
- 8、相同温度下， $\text{PbSO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度比在水中的溶解度大       ，这种现象称 盐效应；而  $\text{PbSO}_4$  在稀  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度比在水中的溶解度 变小，这种现象称 同离子效应。
- 9、定量分析过程包括 问题提出，样品采集，样品制备，样品测定，数据分析和结果报告。

- 10、沉淀滴定法最常用的方法称为 银量法 法，其中莫尔法与佛尔哈德法的指示剂分别为 铬酸钾 ( $K_2CrO_4$ ) 和 铁铵矾 ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ )。
- 11、某基准物质 A 的摩尔质量为  $50g/mol$ ，用来标定  $0.2mol/L$  的 B 溶液，设反应  $A+2B=P$ ，每份基准物的称量范围应为  $0.10-0.15$  克。
- 12、 $BaSO_4$  法测定钡的含量，下述情况使测定结果偏高或偏低，还是无影响？
- (1) 沉淀中包藏了  $BaCl_2$  低
- (2) 灼烧过程中部分  $BaSO_4$  被还原为  $BaS$  低
- 13、基准物质必须符合的条件是 物质的组成与化学式相符，试剂的纯度足够高 ( $99.9\%$ 以上)，和 试剂稳定。
- 14、沉淀形和称量形可能相同，也可能不同。如水泥中  $SO_3$  的测定，沉淀形为  $BaSO_4$ ，称量形为  $BaSO_4$ ；重量法测定  $Ca^{2+}$ ，沉淀形为  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ，称量形为  $CaO$ 。

## 二、简答题(共 30 分)

- 1、简述系统误差的分类和产生的主要原因及减免系统误差的方法。(6 分)

答：系统误差分为：仪器误差、方法误差、试剂误差、操作误差 (2 分)

仪器误差：由于仪器不准造成的，可校正；(1 分)

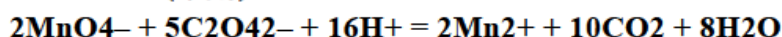
方法误差：由于方法不完善造成的，可做对照实验或用其他方法；(1 分)

试剂误差：由于试剂不纯造成的，可做空白实验或用更纯的试剂；(1 分)

操作误差：由于个人偏见造成的，可加强训练。(1 分)

- 2、写出高锰酸钾法滴定的原理；标定高锰酸钾标准溶液如果采用草酸钠作为基准物，写出标定反应式，描述标定反应条件。(12 分)

**基准物：**  $Na_2C_2O_4$ (常用)



**温度：**  $75 \sim 85^\circ C$

**酸度：**  $0.5 \sim 1 mol \cdot dm^{-3}$  的  $H_2SO_4$  介质

**速度：** 滴定开始时速度要缓慢

- 3、写出沉淀形成过程、类型及各自的沉淀条件。(12 分)

答：沉淀的类型大致分两种：晶型沉淀和无定型沉淀 (2 分)

沉淀形成过程：（略）

形成晶型沉淀的条件：

- (1) 沉淀应在适当稀的溶液中进行；
  - (2) 应在不断搅拌下，缓慢地加入沉淀剂
  - (3) 沉淀在热溶液中进行；(4) 陈化
- （4分）

形成无定型沉淀的条件：

- (1) 在较浓的溶液中进行；(2) 在热溶液中进行且不断搅拌；
  - (3) 沉淀时加入大量电解质或能引起沉淀凝聚的胶体；(4) 不必陈化
- （4分）

### 三、计算题(50分)

1、预用0.2000 mol/L的NaOH滴定20.00 mL, 0.2000 mol/LHAc, 计算化学计量点的pH值以及滴定突跃范围；如果采用酚酞做指示剂（pT=8.0），计算终点误差。已知HAc的离解常数 $pK_a=4.76$  （10分）

解：化学计量点时产物为：Ac<sup>-</sup>是一个碱

$$c \cdot K_b = 0.1000 \times \frac{10^{-14}}{10^{-4.76}} = 10^{-10.24} > 20K_w$$
$$\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.76} \times 0.1000} = 10^{-8.24} < 2.5 \times 10^{-3}$$

用最简式计算

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_b} = \sqrt{\frac{0.2000}{2} \times \frac{10^{-14}}{10^{-4.76}}} = 10^{-5.12} \text{ mol/L}$$
$$\text{pH} = 8.88$$
$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}} = \text{PT} - \text{pH}_{\text{sp}} = 8.0 - 8.88 = -0.88$$
$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pH}} - 10^{-\Delta \text{pH}}}{\sqrt{c \cdot K_t}} = \frac{10^{-0.88} - 10^{0.88}}{\sqrt{\frac{0.2000}{2} \times \frac{10^{-4.76}}{10^{-14}}}} = 0.06\%$$

2、计算CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在pH = 4.00的0.10 mol · L<sup>-1</sup>草酸溶液中的溶解度(已知：CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 $K_{\text{sp}} = 10^{-7.8}$ ，H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 $pK_{a1} = 1.1$ ， $pK_{a2} = 4.0$ ) （10分）

解：

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H})} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = 2.0 = 10^{0.3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S + 0.10 \approx 0.10 \text{ mol/L}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K'_{sp}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{sp} \times \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{10^{-7.8} \times 10^{0.3}}{0.10} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

3、称取混合碱试样(可能含有NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>中的一种或两种)0.3010g,用酚酞作指示剂滴定时,用去0.1060 mol/L HCl 20.10mL;继续用甲基橙作指示剂滴定,用去HCl 47.70 mL。试计算试样中各组分的质量分数。(8分)

(M<sub>NaOH</sub> = 40.00, M<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 105.99, M<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub> = 84.01)。

解:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = (0.1060 \times 20.10 \times 10^{-3} \times 105.99) / 0.3010 = 75.02\%$$

$$\text{NaHCO}_3\% = (0.1060 \times (27.60 - 20.10) \times 10^{-3} \times 84.01) / 0.3010 = 22.19\%$$

4 计算 pH = 10.00, 0.20 mol·dm<sup>-3</sup> NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 缓冲溶液中 CuY 的 lgK' <sub>CuY</sub> 为多大? 在此条件下可否用 0.020 mol·dm<sup>-3</sup> 的 EDTA 准确滴定 0.020 mol·dm<sup>-3</sup> 的 Cu<sup>2+</sup>(已知: lg K<sup>⊖</sup> <sub>CuY</sub> = 18.83, pH = 10.00 时 lg α<sub>Y(H)</sub> = 0.45, lg α<sub>Cu(OH)</sub> = 1.70, K<sub>b</sub><sup>⊖</sup> (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) = 1.75 × 10<sup>-5</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 的 lg β<sub>1</sub> = 4.13, lg β<sub>2</sub> = 7.61, lg β<sub>3</sub> = 10.48, lg β<sub>4</sub> = 12.59) (12 分)

解:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.10 \text{ mol/L} \quad \text{溶液的 pH} = 10.0$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} \cdot x_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} = 0.10 \times \frac{10^{-4}}{10^{-4} + 1.75 \times 10^{-5}} = 0.085$$

$$= 10^{-1.1} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4$$

$$= 1 + 10^{4.13} \times 10^{-1.1} + 10^{7.61} \times 10^{-2.2} + 10^{10.48} \times 10^{-3.3} + 10^{12.59} \times 10^{-4.4} = 10^{8.23}$$

$$\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1.70$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} - 1 = 10^{8.23} + 10^{1.70} - 1 = 10^{8.23}$$

$$\lg K'_{\text{CuY}} = \lg K_{\text{CuY}} - \lg \alpha_{\text{Cu}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 18.83 - 8.23 - 0.45 = 10.15$$

$$\lg C_{\text{sp}} K'_{\text{CuY}} = \lg 0.01 \times 10^{10.15} = 8.15 \geq 6$$

能准确滴定

5、用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$ ,  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  溶液, 溶液的酸度保持在  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  介质中, 计算化学计量点的电极电势和滴定突跃范围。已知  $\varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{V}$ ,  $\varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{V}$  (10分)

解: 反应为  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

化学计量点时电位: 
$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi^{\theta'}_1 + n_2 \varphi^{\theta'}_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{V}$$

电位突跃范围: 
$$\begin{aligned} \varphi^{\theta'}_{\text{还原剂}} + \frac{3 \times 0.059}{n_2} &\sim \varphi^{\theta'}_{\text{氧化剂}} - \frac{3 \times 0.059}{n_1} \\ &= 0.68 + \frac{3 \times 0.059}{1} \sim 1.44 - \frac{3 \times 0.059}{1} \\ &= 0.86 \sim 1.26 \text{V} \end{aligned}$$