

21

QQ:2305201452

呆@西西弗斯

一、选择题 (每题 1 分, 共 18 分)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	B	A	A	B	C	C	C	C	D
11	12	13	14	15					
C	B	D	C	B					

- 下列情况中引起随机误差的是 ( A )
  - 读取滴定管读数时, 最后一位数字估计不准
  - 使用腐蚀的砝码进行称量
  - 标定 EDTA 溶液时, 所用金属锌不纯
  - 所用试剂中含有被测组分
- 下列论述中, 正确的是 ( B )
  - 准确度是保证精密度的前提
  - 精密度是保证准确度的前提
  - 精密度高, 系统误差一定小
  - 准确度高, 随机误差一定小
- 试液体积 > 10mL 的分析称 ( A )
  - 常量分析
  - 微量分析
  - 半微量分析
  - 痕量分析
- 用来标定 NaOH 溶液的基准物质最好选用 ( A )
  - 邻苯二甲酸氢钾
  - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - 硼砂
  - $\text{As}_2\text{O}_3$
- 已知某溶液 pH 值为 0.070, 其氢离子浓度的正确值为: ( B )
  - $0.8511 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
  - $0.85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
  - $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
  - $0.851 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 下列物质 ( $c=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 能用酸碱滴定法直接滴定的是
  - NaAc (HAc 的  $K_a^\theta=1.8 \times 10^{-5}$ )
  - $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_a^\theta=5.8 \times 10^{-10}$ )
  - NaCN (HCN 的  $K_a^\theta=4.9 \times 10^{-10}$ )
  - NaF (HF 的  $K_a^\theta=7.2 \times 10^{-4}$ )
- 用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 滴定  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl, pH 突跃范围为
  - 4.3~9.7
  - 5.3~9.7
  - 5.3~8.7
  - 4.3~8.7

8、 $\text{H}_2\text{O}$  的共轭酸是 ( )

- $\text{H}_2\text{O}$
- HAc
- $\text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{OH}^-$

9、用酸碱滴定法测定氨水中含  $\text{NH}_3$  量, 先加入已知过量的 HCl 标准溶液, 剩余的 HCl 溶液

用 NaOH 标准溶液滴定, 这种滴定方式称为 ( )

- 间接滴定法
- 置换滴定法
- 返滴定法
- 直接滴定法

10、酸碱滴定中选择指示剂的原则是 ( )

- 指示剂的变色范围与化学计量点完全相符;
- 指示剂应在  $\text{pH} = 7.00$  时变色;
- 指示剂变色范围应全部落在 pH 突跃范围之内;
- 指示剂的变色范围应全部或部分落在 pH 突跃范围之内。

11、用 25mL 移液管移出的溶液体积应记为 ( )。

- 25mL
- 25.0mL
- 25.00mL
- 25.000mL

12、用 EDTA 滴定无色金属离子, 终点所呈现的颜色是 ( )

- 金属指示剂与待测金属离子形成的配合物的颜色
- 游离金属指示剂的颜色
- EDTA 与待测金属离子形成的配合物的颜色
- 金属离子的颜色

13、在 EDTA 配位滴定中, 下列关于掩蔽剂的陈述错误的是 ( )

- 配位掩蔽剂必须可溶且无色
- 沉淀掩蔽剂生成的沉淀, 其溶解度要小
- 氧化还原掩蔽剂必须能改变干扰离子的氧化数
- 掩蔽剂的用量越多越好

14、用 EDTA 法测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ , 消除  $\text{Mg}^{2+}$  的干扰宜用 ( )

- 控制酸度法
- 配位掩蔽法
- 沉淀掩蔽法
- 氧化还原掩蔽法

15、已知  $\lg K_{\text{CdY}}=16.5$  和 EDTA 酸效应系数的对数值随 pH 的变化如下表:

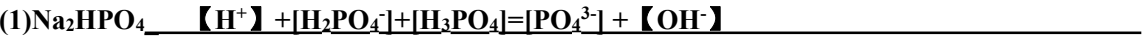
PH	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$	18.3	13.8	10.8	8.6	6.6	4.8	3.4	2.3

若用  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 滴定  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  溶液, (要求  $\Delta \text{pM} = 0.2$ ,  $E_t=0.1\%$ ) 滴定时最高允许酸度是.....( )

A. pH≈2      B. pH≈4      C. pH≈6      D. pH≈8

二、填空题（共 20 分，第一题每空 2 分，其它题每空 1 分）

1、（4分）写出下列物质的 PBE



2、某酸碱指示剂的离解常数为  $1 \times 10^{-5}$ ，其理论变色范围为 pH4~6，理论变色点 PH 为 5。

3、以铬黑 T 为指示剂，溶液 pH 值必须维持 7~11；滴定到终点时溶液由 酒红色 变为 蓝 色。

4、若金属指示剂的  $K'_{MIn} > K'_{MY}$ ，则用 EDTA 滴定时 EDTA 不能夺取 M，这种现象称 指示剂的封闭现象。

5、配合滴定必须控制溶液的酸度，若酸度过大，由于酸效应金属离子配合物稳定性下降。酸度过小，金属离子水解；常用 缓冲溶液 来控制酸度。

四、综合题（共 62 分）

1、（10 分）测定  $\text{SiO}_2$  的质量分数，得到下列数据（%），28.62， 28.59， 28.51， 28.48， 28.52， 28.63 求平均值、标准偏差、相对平均偏差、置信度为 90%时平均值的置信区间。

t 值表如下表：

测定次数	置信度		
	90%	95%	99%
2	6.314	12.706	63.657
3	2.920	4.303	9.925
4	2.353	3.182	5.841
5	2.132	2.776	4.604
6	2.015	2.571	4.032
7	1.943	2.447	3.707
8	1.895	2.365	3.500
9	1.860	2.306	3.355
10	1.833	2.262	3.250
11	1.812	2.228	3.169
21	1.725	2.086	2.846
∞	1.645	1.960	2.576

解：

平均值：  $\bar{x} = \left( \frac{28.62 + 28.59 + 28.51 + 28.48 + 28.52 + 28.63}{6} \right) \% = 28.56\%$

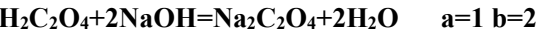
$$s = \sqrt{\frac{(0.06)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2 + (0.08)^2 + (0.04)^2 + (0.07)^2}{6-1}} \% = 0.06\%$$

查表格得出置信度为 90%,n=6,t=2.015 因此

$$\mu = \left( 28.56 \pm \frac{2.015 \times 0.06}{\sqrt{6}} \right) \% = (28.56 \pm 0.05) \%$$

2、（8 分）求  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液标准溶液对  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的滴定度。

解：



得到  $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}} = \frac{a}{b} \frac{c_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000} = \frac{1}{2} \frac{0.1 \times 90.04}{1000} = 0.004502 \text{ g/mL}$

3. （12 分）用  $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液滴定  $20.00 \text{ mL } 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液时，

（1）计量点溶液的 pH；（2）计量点前后±0.1%时溶液的 pH；（3）选择那种指示剂？

已知  $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$  或  $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74$

解：滴定前 0. %

$$c_{A^-} = \frac{0.01 \times 19.98}{39.98}$$
$$c_{HA} = \frac{0.01 \times 20.00 - 0.01 \times 19.98}{39.98} = \frac{0.01 \times 0.02}{39.98}$$
$$\text{pH} = 4.74 + \lg \frac{19.98}{0.02} = 4.74 + \lg 0.1\% = 7.74$$

（2）化学计量点时，NaOH 与 HAc 定量反应全部生成 NaAc。此时溶液的  $\text{H}^+$  主要由 Ac 的解离所决定。

$K_b = K_w / K_a = 1.0 \times 10^{-14} / (1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$ ,  $C(\text{NaAc}) = 0.005000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  （1 分）

因  $C \cdot K_b = 0.005000 \times 5.6 \times 10^{-10} > 20 K_w$ ,  $C / K_b > 500$  （1 分）

所以， $C(\text{OH}^-) = \sqrt{C \cdot K_b} = \sqrt{0.005000 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  （2 分）

pOH=5.77 pH=8.23 (1分)

(2) 化学计量后 0.1%，溶液中有 NaOH, NaAc ,H<sub>2</sub>O

[OH<sup>-</sup>]= C<sub>NaOH 过量</sub>

V=20.02ml (Er=0.1%)

[OH<sup>-</sup>]= $\frac{0.01 \times 0.02}{40.02} = 5 \times 10^{-6}$

pH=8.70

使用苯酚红，酚酞为指示剂。

4、(12分) 有一三元酸，其 pK<sub>1</sub>=2 pK<sub>2</sub>=6 pK<sub>3</sub>=12。用 NaOH 溶液滴定时，第一和第二化学计量点的 pH 分别为多少？两个化学计量点附近有无滴定突跃？可选用何种指示剂指示终点？能否直接滴定至酸的质子全部被中和？假设初始酸和 NaOH 的浓度为 0.1mol·L<sup>-1</sup>，体积为 20.00mL。

1) 第一 SP:  $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{10^{-2} \times 10^{-6}} = 10^{-4}$ , pH = 4

第二 SP:  $[H^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}} = \sqrt{10^{-6} \times 10^{-12}} = 10^{-9}$ , pH = 9

2)  $cK_{a1} = 1.0 \times 10^{-5} \geq 10^{-8}$   $\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-2}}{10^{-6}} = 10^4 \geq 10^4$

$cK_{a2} = 0.1 \times 10^{-6} = 10^{-7} \geq 10^{-8}$   $\frac{K_2}{K_3} = \frac{10^{-6}}{10^{-12}} = 10^6$

$cK_{a1} = 0.1 \times 10^{-12} = 1.0 \times 10^{-13} \leq 10^{-8}$

说明两个化学计量点附近有滴定突跃。

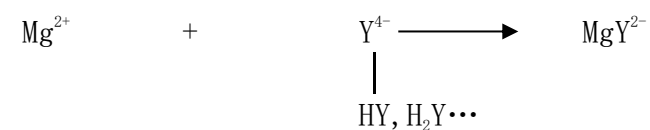
3) 可分别选用甲基橙和酚酞为指示剂。

4) 因  $cK_3 < 10^{-8}$ ，所以不能一次性准确滴定到第三化学计量点。

5. (10分) 假设 Mg<sup>2+</sup>和 EDTA 的浓度皆为 10<sup>-2</sup>mol/L，在 PH=6 时，镁与 EDTA 配合物条件稳定常数是多少（不考虑羟基配位等副反应）？并说明在此 PH 条件下能否用 EDTA 标准溶液滴定 Mg<sup>2+</sup>？如不能滴定，求其允许的最小 pH。（已知 pH=5.0 时，lg α<sub>Y(H)</sub>=4.65 和下表数据，lgK<sub>MgY</sub>=8.69）

pH	8.8	9.0	9.5	10.0
lgα <sub>Y(H)</sub>	1.48	1.28	0.83	0.45

解：



查表知：pH=6 时，lgα<sub>Y(H)</sub>=4.65,

$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8.69 - 4.65 = 4.04$  (6分)

$K'_{\text{MgY}} = 10^{4.04}$  (1分)

因：  $\lg cK'_{\text{MgY}} = -2 + 4.04 = 2.04 < 6$  (6分)

所以：在此 pH 条件下不能用 EDTA 标准溶液滴定 Mg<sup>2+</sup>

$\therefore \lg cK'_{\text{MgY}} \geq 6 \therefore \lg c + \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 6$ ,

$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg c + \lg K_{\text{MgY}} - 6 = \lg K_{\text{MgY}} - 8 = 8.69 - 8 = 0.69$  (6分)

查表知：lg α<sub>Y(H)</sub> = 0.69 时，pH ≈ 9.7 (2分)

故：滴定 Mg<sup>2+</sup>允许的最小 pH ≈ 9.7 (2分)

6. (10分)解释下列现象：

(1) 用 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>时，滴入 KMnO<sub>4</sub> 溶液的红色褪去的速度由慢到快。

(2) 以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液浓度时，是使用间接碘量法。能否用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液直接滴定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液？为什么？

答：

1) 在反应  $\text{MnO}_4^{2-} + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 \uparrow + 8 \text{H}_2\text{O}$  中，Mn<sup>2+</sup>起催化作用，反应刚开始，[Mn<sup>2+</sup>]少，随着 Mn<sup>2+</sup>浓度的增加，使反应速度加快，故 KMnO<sub>4</sub> 溶液的红色褪去的速度由慢到快

2) 因 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 反应产物不单一，无定量关系，反应不能定量地进行，故不能用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液直接滴定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液。

自觉遵守考场纪律 如考试作弊 此答卷无效

考

卷

纸