

东南大学成贤学院考试卷 (A 卷)

课程名称 无机及分析化学(下) 适用专业 12 化工和制药
 考试学期 12-13-3 考试形式 开卷□闭卷√ 考试时间 120 分钟
 学 号 _____ 姓 名 _____ 得 分 _____

题 号	一	二	三	四	五	六
得 分						

一、选择题 (每题 2 分, 共 20 分)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

1. 可以用下法中那种方法减少分析测试中大偶然误差: D

- A 进行对照实验室 B 进行空白实验室
 C 进行仪器校准 D 增加平行实验的次数

2. 下列算式的结果应以几位有效数字报出: A

$$\frac{1.200 \times (112 - 1.240)}{5.4375}$$

- A. 三位 B. 四位 C. 五位 D. 两位

3. 已知邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 摩尔质量为 204.2g/mol, 用它来标定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液, 应称取邻苯二甲酸氢钾的质量为 () B

- A. 0.25g 左右 B. 0.5g 左右 C. 0.1g 左右 D. 0.05g 左右

4. 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAC}$ ($\text{pK}_a=4.7$) 时的 pH 突跃范围为 7.7-9.7. 由此可以推断用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 滴定 pK_a 为 3.7 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某一元弱酸的 pH 突跃范围是: B

- A, 6.7-6.8 B, 6.7-9.7
 C, 6.7-10.7 D, 7.7-9.7

5. 在 EDTA 络合滴定中, 下列有关酸效应的叙述, 何者是正确的? B

- A 酸效应系数愈大, 络合物的实际稳定性愈大。
 B 酸效应系数愈小, 络合物的实际稳定性愈小。

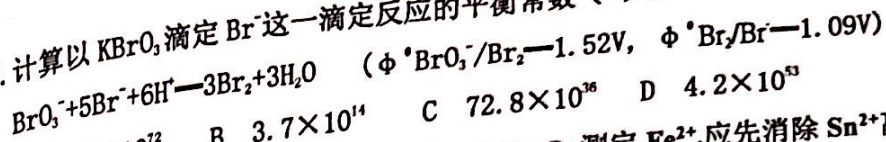
C pH 值愈大, 酸效应系数愈大。

D 酸效应系数曲线 (林邦曲线) 能表示出各金属离子能够被 EDTA 准确确定的最高允许 pH 值。

6. 可用来直接标定 KMnO_4 标准溶液的基准物质是 D

- A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ C. KClO_3 D. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

7. 计算以 KBrO_3 滴定 Br^- 这一滴定反应的平衡常数 () c



A 7.6×10^{72} B 3.7×10^{14} C 72.8×10^{36} D 4.2×10^{53}

8. 在含有少量 Sn^{2+} 的 FeSO_4 溶液中, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定 Fe^{2+} , 应先消除 Sn^{2+} 离子的干扰, 最常用的方法是:

D

A 控制酸度法 B 络合掩蔽法

C 沉淀分离法 D 氧化还原掩蔽法

9. 下列有关沉淀吸附的一般规律中, 哪条是不对的? C E

A 离子的价数高的比低的易被吸附;

B 离子浓度愈大愈易被吸附;

C 沉淀的颗粒愈大, 吸附能力愈强;

D 能不能与构晶离子生成难溶盐沉淀的离子, 优先被吸附;

E 温度愈高, 愈有利于吸附;

10. 列哪些要求不是重量分析对称量形式的要求: A

A 表面积要大 B 相对分子质量要大

C 要稳定 D 组成要与化学式符合

二、填空题 (共 10 分, 每空 1 分)

1. Na_2CO_3 水溶液的 PBE 为 _____。

2. 对氧化还原反应 $n_2\text{O}_1 + n_1\text{R}_2 = n_2\text{R}_1 + n_1\text{O}_2$, 如果 $n_1=1, n_2=2$, 欲使化学计量点时反应的完全程度达到 99.9%

以上, 对 $\Delta\phi^\circ$ 的要求是 _____。

3. 用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAC}$ 时, 指示剂应选择 _____。

4. 佛尔哈德法测定氯化物中 Cl^- 的含量时, 滴定的酸度应控制在 _____, 滴定采用

_____ 作为指示剂, 采用 _____ 作为滴定剂, 终点时, 溶液的颜色由

_____ 变到 _____ 色。

5. 络合滴定中广泛使用金属指示剂, 要求 K'_{MY} 和 K'_{MIn} 的大小必须符合 _____ 关系。

6. KMnO_4 法不能用 HCl 调节酸度的原因是 _____。

1. $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$ 2. $\Delta\phi^\circ \gg 0.265$

3. 酚酞

4. 0.1-1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 铁铵矾 NH_4SCN , 白色, 红色

$\Delta\phi^\circ \gg 0.265$

3. $K'_{\text{MY}} > K'_{\text{MIn}}$

4. 铁铵矾, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 9. Cl⁻干扰

三、判断题: (每题 1 分, 对的打“√”, 错的打“×”。共 10 分)

1. 当几个数据相加或相减时, 它们的和或差的有效数字的保留, 应以小数点后位数最少, 即绝对误差

最大的数据为依据。√

2 酸给出质子后形成的碱, 碱接受质子后形成的酸, 互称为共轭酸碱对。√

3 某些金属指示剂与金属离子形成的络合物的溶解度很小, 使终点的颜色变化不明显。还有一些金属指示剂与金属离子所形成的络合物的稳定性只是稍差于对应的 EDTA 络合物, 因而使 EDTA 与 MIn 之间的反应变得缓慢, 终点拖长, 这种现象叫做指示剂的封闭现象×

4 包藏是指在吸留的过程中, 被吸留包藏于沉淀内部的杂质物质为母液的情况。√

5 用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液时, 不可采取升温的办法来加快反应速率。√

6 用摩尔法测定 Cl^- 含量时, 指示剂 K_2CrO_4 加入的量越多, 终点观察越容易, 则测定结果的准确度越高。×

7 在络合滴定中, 溶液的最佳酸度范围是由 EDTA 决定的。×

8 在 EDTA 配位滴定中, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对铬黑 T 指示剂有封闭作用。√

9、根据同离子效应, 可加入大量的沉淀剂以降低沉淀在水中的溶解度。×

10、 $AgCl$ 的 $K_{sp}=1.56 \times 10^{-10}$ 比 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}=9 \times 10^{-12}$ 大, 所以, $AgCl$ 在水溶液中的溶解度比 Ag_2CrO_4 的大。×

三、综合题 (共 60 分)

1. (10 分) 四次标定某溶液的浓度, 结果为 0.2041、0.2049、0.2039 和 0.2043 mol/L。计算该测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\text{解: 平均值 } \bar{x} = \frac{0.2041+0.2049+0.2039+0.2043}{4} = 0.2043 \text{ mol/L}$$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{0.0002+0.0006+0.0004+0.0000}{4} = 0.0003 \text{ mol/L}$$

$$\text{相对平均偏差 } \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

$$\begin{aligned} \text{标准偏差: } S_x &= \sqrt{\frac{(0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0004)^2 + (0.0000)^2}{4-1}} \\ &= 0.0004 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{相对标准偏差 } RSD = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

2. (本题 6 分) 某物标准值为 0.121%, 用一新方法测定 4 次的结果为 0.112%, 0.118%, 0.115%, 0.119%。判断在置信度为 95% 时, 新方法是否存在系统误差? t 值表如下:

$$\bar{x} = \frac{0.112+0.118+0.115+0.119}{4} = 0.116$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.004)^2 + (0.002)^2 + (0.001)^2 + (0.003)^2}{4-1}} = 0.0032$$

$$95\% \text{ 置信度下 } t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{0.121 - 0.116}{0.0032} \sqrt{4} = 3.12 < t_{0.05, 3} = 3.18$$

∴ 不存在

3. (10分) 采用KMnO₄法测定铁矿石中铁的含量。现称取该铁矿试样0.1500g, 经分解后将其中的铁全部还原为Fe²⁺, 需用0.02000 mol/L KMnO₄标准溶液15.03mL与之反应可到达滴定终点求该铁矿石试样中以FeO表示的含铁量。(FeO的相对分子质量为71.85) (10分)

(Fe²⁺与KMnO₄间的化学反应: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$)

解: 从Fe²⁺与KMnO₄间的化学反应可知FeO与KMnO₄间的化学计量关系为5: 1

$$\text{故 } \omega(\text{FeO}) = \frac{0.02000 \times 15.03 \times 5 \times 71.85}{0.1500 \times 1000} = 0.7199 \quad (10 \text{ 分})$$

0.

4. (10分) 假定Pb²⁺和EDTA溶液的浓度均为0.01mol · L⁻¹, 计算在pH=2.0和pH=6.0两种情况下,Pb²⁺EDTA形成络合物的条件稳定常数, 并且求出滴定Pb²⁺时的最低允许pH值? (已知lgK_{PbY}=18.04, α_{Y(H)}}-pH表附后)

解:

pH=2.0 时, $\lg K'_{\text{PbY}} = 18.04 - 13.51 = 4.53$

pH=6.0 时, $\lg K'_{\text{PbY}} = 18.04 - 4.65 = 13.39$

要求 $\lg a_{Y(III)} \leq 18.04 - 8 = 10.04$

pH 最低=3.3

f	$\alpha = 0.05$
2	4.30
3	3.18
4	2.78

4. (8分) 取水样 50.00ml, 加入 0.01028 溶液 25.00ml, 用 4.20ml 0.009560 mol·L⁻¹ 的 NH₄SCN 滴定过量
的 AgNO₃, 求水中氯离子的含量。
设氯离子的浓度为 C mol·L⁻¹

$$V_{\text{水样}} C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NH}_4\text{SCN}} V_{\text{NH}_4\text{SCN}} = C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}$$

$$50.00 \times 10^{-3} C_{\text{Cl}^-} + 4.20 \times 10^{-3} \times 0.009560 = 0.01028 \times 25.00 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 0.005237 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 185.9 \text{ mg} / \text{L}$$

5. (10分) 琥珀酸(H₂C₄O₆), K_{a1}=6.4×10⁻⁵、K_{a2}=2.7×10⁻⁶ 是否能用 NaOH 溶液直接滴定? 如果能直接滴定, 形成几个 pH 突跃? 选择何种指示剂?

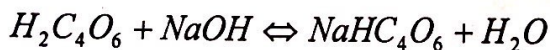
琥珀酸(H₂C₄O₆)为二元酸。用强碱滴定多元酸, 首先要讨论:

$$CK_{a1} \geq 10^{-8} \quad CK_{a2} \geq 10^{-8}$$

$$CK_{a1} / CK_{a2} \geq 10^4$$

两级解离的 H⁺均能分别滴定, 有两个 pH 突跃。

如果琥珀酸的浓度按 0.1molL⁻¹ 计算, 第一等量点的 pH 值为:



溶液中有 HC₄O₆⁻ 和 H₂O。HC₄O₆⁻ 为两性物质。

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6] = [\text{C}_4\text{O}_6^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

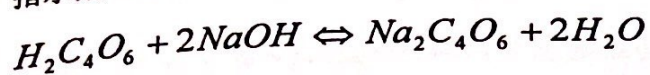
$$C / K_{a1} > 25$$

$$CK_{a2} / K_w > 25$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 1.1 \times 10^{-11}$$

$$pH = -11.0$$

指示剂选择百里酚酞。第二等量点的 pH 值为:



溶液中有 $C_4O_6^{2-}$ 和 H_2O 。

$$PBE: [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2[H_2C_4O_6] = [OH^-]$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 3.7 \times 10^{-9}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$CK_{b1} > 20K_w \quad \frac{2K_{b2}}{[OH^-]} \approx \frac{2K_{b2}}{\sqrt{CK_{b1}}} < 0.05 \quad \frac{C}{K_{b1}} > 500$$

$$[OH^-] = \sqrt{CK_{b1}} = 1.9 \times 10^{-5} \quad pOH = 4.72 \quad pH = 9.28 \quad \text{指示剂选择百里酚蓝。}$$