

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

- 某人根据置信度为 95%, 对某项分析结果计算后, 写出了如下五种报告。哪些是合理的? B
 A. $(25.48 \pm 0.1) \%$ B. $(25.48 \pm 0.13) \%$
 C. $(25.48 \pm 0.135) \%$ D. $(25.48 \pm 0.1348) \%$
- 以下除那项以外都是基准物应具备的条件: D-()
 A. 物质的组成要与化学式完全相等 B. 纯度要高
 C. 性质稳定 D. 不含有结晶水
- 以 NaOH 滴定 H_3PO_4 ($K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}, K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}, K_{a3}=5.0 \times 10^{-13}$) 至生成 Na_2HPO_4 时, 溶液的 pH 值: B-()
 A, 10.7 B, 9.8 C, 8.7 D, 7.7
- $H_2PO_4^-$ 的共轭碱是 B-()
 A. H_3PO_4 B. HPO_4^{2-} C. PO_4^{3-} D. HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-}
- 下列这些物质中, 哪几种能用标准强溶液直接滴定? A-()
 A. 盐酸苯胺 $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ ($C_6H_5NH_2$ 的 $K_b=4.6 \times 10^{-10}$)
 B. $(NH_4)_2SO_4$ ($NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$)
 C. 苯酚 ($K_a=1.1 \times 10^{-10}$)
 D. NH_4Cl ($NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$)
- 对于反应: $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ = Br^- + 3I_2 + 3H_2O$

已知其标准电极电位 $\varphi^\circ_{BrO_3^-/Br^-} = 1.44V$, $\varphi^\circ_{I_2/2I^-} = 0.55V$, 则此反应平衡常数 K 的对数值为 c

$$A, \frac{2 \times 6 (0.55 - 1.44)}{0.059} \quad B, \frac{6 \times (0.55 - 1.44)}{0.059}$$

$$C, \frac{6 \times (1.44 - 0.55)}{0.059} \quad D, \frac{2 \times 6 (1.44 - 0.55)}{0.059}$$

7. 为了获得纯净而易于过滤的晶形沉淀，下列措施中何者是错误的？ D-()

- A, 针对不同种类的沉淀，选用适当的沉淀剂。
- B, 必要时进行再沉淀。
- C, 在适当高的酸度下进行沉淀。
- D, 在较浓的溶液中进行沉淀。

8. 对 EDTA 滴定法中所用的金属离子指示剂，要求它与被测金属离子形成的络合物条件稳定常数 K'_{Min} ：

B

$$A > K'_{MY} \quad B < K'_{MY} \quad C \approx K'_{MY} \quad D > 100 K'_{MY}$$

9. 在重量分析中，待测物质中含的杂质与待测物的离子半径相近，在沉淀过程中往往形成---() A

- A 混晶
- B 吸留
- C 包藏
- D 后沉淀

10. 晶形沉淀的沉淀条件是.....D-()

- A. 稀、热、快、搅、陈
- B. 浓、热、快、搅、陈
- C. 稀、冷、慢、搅、陈
- D. 稀、热、慢、搅、陈

二、填空题（共 10 分，每空 1 分）

1、作为基准物的化学物质，一般希望其摩尔质量越大越好，这主要是由_____。

2. 写出 NaHCO_3 水溶液的质子等衡式（PBE）

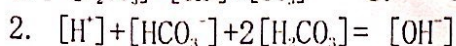
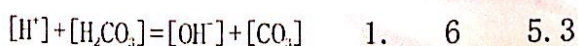
3. 5.25003 有_____位有效数字，若要求保留二位有效数字，修约后的数是_____。

1. 在酸碱滴定中，选择酸碱指示剂的原则是_____。

2. 在酸性条件下，用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，反应温度应控制在_____℃，温度过低会_____，温度过高会_____，该反应速度受到反应产物的影响，这种影响，这种影响被称为_____现象。

i. 指示剂的变色范围部分或全部落在滴定的突跃范围之内。

ii. 75-85℃，使反应速度太慢，使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解，自催化现象。



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. (10分) 某 KMnO_4 溶液以基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在酸性溶液中标定, 得到 KMnO_4 的浓度为 $0.01522\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 今用此 KMnO_4 标液在碱性介质中滴定 Mn^{2+} , (反应方程式为

$2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$) 若称取含 Mn 试样 0.5430g , 溶解后滴定消耗 KMnO_4 29.20mL , 计算样品的含锰量 ($M(\text{Mn}) = 54.938$)

◀ ⇔

解: $\text{Mn}\% = \frac{3}{2} \times (0.01522 \times 29.20) \times \frac{54.938}{1000} \times 100\% = 6.745\%$

0. 5430

3. (10分) 假定 Pb^{2+} 和 EDTA 溶液的浓度均为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算在 $\text{pH}=2.0$ 和 $\text{pH}=6.0$ 两种情况下, Pb^{2+} EDTA 形成络合物的条件稳定常数, 并且求出滴定 Pb^{2+} 时的最低允许 pH 值? (已知 $\lg K_{\text{PbY}} = 18.04$, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ - pH 表附后)

解:

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

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

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

pH 最低 = 3.3

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?

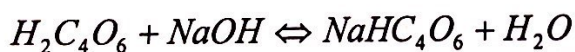
琥珀酸(H₂C₄O₆)为二元酸。用强碱滴定多元酸, 首先要讨论:

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

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

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 0.1 mol·L⁻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。

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

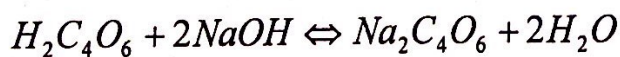
$$C / K_{a1} > 25$$

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

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

$$\text{pH} = -11.0$$

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 。

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

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

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

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

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

6. (12分)简单题和解释题:

(1) 如何配制和保存 $Na_2S_2O_3$ 溶液?

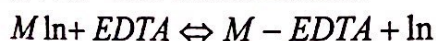
答: 水中的 CO_2 、细菌和光照都能使其分解, 水中的氧也能将其氧化。故配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时, 先将蒸馏水煮沸, 以除去水中的 CO_2 和 O_2 , 并杀死细菌。冷却后加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性以抑制 $Na_2S_2O_3$ 的分解和细菌的生长, 并保存于棕色瓶中。

(2) 什么是指示剂的“封闭”和“僵化”现象? 它对配位滴定有何影响? 如何消除?

答:

(1) 若用 HCl 调酸度时, Cl^- 具有还原性, 能与 $KMnO_4$ 作用。若用 HNO_3 调酸度时, HNO_3 具有氧化性。所以只能在 H_2SO_4 介质中进行。滴定必须在强酸性溶液中进行, 若酸度过低 $KMnO_4$ 与被滴定物作用生成褐色的 $MnO(OH)_2$ 沉淀, 反应不能按一定的计量关系进行。在室温下, $KMnO_4$ 与 $Na_2C_2O_4$ 之间的反应速度慢, 故须将溶液加热到 $70 \sim 80^\circ C$, 但温度不能超过 $90^\circ C$, 否则 $Na_2C_2O_4$ 分解。

(2) 当用 EDTA 标准溶液滴定至终点时, 稍微过量的 EDTA, 便从显色配合物 MIn 中夺取金属离子, 释放出指示剂, 从而引起颜色的变化。



乙色

甲色

如果 MIn 比 $M-EDTA$ 更稳定 ($\lg K'_{MY} - \lg K'_{MIn} \leq 2$), 终点时 EDTA 就不能从 MIn 中夺取金属离子而释放出指示剂, 滴不出终点, 这种现象称为指示剂的封闭。

针对这种现象, 解决的办法是: 加入适当的配位剂来掩蔽能封闭指示剂的干扰离子, 另外配位滴定对蒸馏水也有一定的要求。

有些指示剂或显色配合物在水中溶解度太小, 有的 K'_{MY} 与 K'_{MIn} 相差太小, 在终点时, EDTA 不能迅速从显色配合物中置换出指示剂, 使终点颜色不敏锐, 终点拖长, 这种现象叫指示剂的僵化。

解决的办法：加入适当的有机溶剂，以增加其溶解度，适当加热，以加快置换速度。

附表 不同 pH 值时的, $\lg a_{Y(H)}$

pH	$\lg a_{Y(H)}$	pH	$\lg a_{Y(H)}$	pH	$\lg a_{Y(H)}$	
0. 0	23. 64	3. 4	9. 70	6. 8	3. 55	
0. 4	21. 32	3. 8	8. 85	7. 0	3. 32	
0. 8	18. 08	4. 0	8. 44	7. 5	2. 78	
1. 0	18. 01	4. 4	7. 64	8. 0	2. 26	
1. 4	16. 02	4. 8	6. 84	8. 5	1. 77	
1. 8	14. 27	5. 0	6. 60	9. 0	1. 29	
2. 0	13. 51	5. 4	5. 69	9. 5	0. 83	
2. 4	12. 19	5. 8	4. 98	10. 0	0. 45	
2. 8	11. 09	6. 0	4. 65	11. 0	0. 07	
3. 0	10. 06	6. 4	4. 06	12. 0	0. 00	