

2013~2014 学年第二学期《分析化学》期末试卷

一、选择题

1. 以下是有关系统误差的叙述，错误的是 (C)。
 A、误差大小可以估计； *重视，单向，可测。*
 B、误差是可以测定的；
 C、在同一条件下重复测定中，正负误差出现的机会相等； *不相等，随机误差呈正负。*
 D、它对分析结果影响比较恒定。
2. 两位分析人员对同一含 SO_4^{2-} 的试样用重量法进行了分析，得到两组数据，与判断两人分析的精密度的有无显著差异，应该采用下列哪种方法？ (B)
 A、Q 检验法 B、t 检验法 C、Grubbs 检验法 D、t 检验法
① $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 以从小到大排
3. 对于酸碱指示剂，全面而正确的说法是 (C)。
 A、指示剂为有色物质
 B、指示剂为弱酸或弱碱
 C、指示剂为弱酸或弱碱，其酸式和碱式结构具有不同颜色
 D、指示剂在酸碱溶液中呈现不同颜色
② $T = \frac{x - \bar{x}}{s}$ 与 $\frac{x_2 - \bar{x}_1}{x_n - x_1}$ 表
4. 已知 H_3PO_4 的 pK_{a1} 、 pK_{a2} 、 pK_{a3} 分别为 2.12、7.20、12.36，则 PO_4^{3-} 的 pK_{b1} 为 (C)。
 A、11.88 B、6.80 C、1.64 D、2.12
③ $\frac{14 - 12.36}{1.64}$ 与 pK_{a3} 反向互补 14 -
5. 等体积的 $\text{pH}=1.00$ 和 $\text{pH}=13.00$ 的两种强电解质溶液混合后，溶液的 pH 值为 (B)。
 A、1.00 B、7.00 C、6.00 D、13.00
6. 用标准 NaOH 溶液滴定同浓度的 HCl ，若两者的浓度均增大 10 倍，以下叙述滴定曲线 pH 突跃大小，正确的是 (A)。
 A、化学计量点前 0.1% 的 pH 值减小，后 0.1% 的 pH 值增大
 B、化学计量点前后 0.1% 的 pH 值均增大
 C、化学计量点前后 0.1% 的 pH 值均减小
 D、化学计量点前 0.1% 的 pH 值增大，后 0.1% 的 pH 值减小
林氏误差公式 $T_{0.1} = \frac{10^{\text{pH}} - 10^{\text{pH}_{\text{eq}}}}{10^{\text{pH}_{\text{eq}}} - 10^{\text{pH}_{\text{eq}} - 1}} \times 100$
7. 下列不影响条件电极电位的是 (D)。
 A、配位效应 B、沉淀效应 C、溶液离子强度 D、氧化型浓度
8. BaSO_4 沉淀在 0.1mol/L KNO_3 溶液中的溶解度较其在纯水中的溶解度为大，其合理的解释是 (B)。
 A、酸效应 B、盐效应 C、配位效应 D、形成过饱和溶液
9. 氧化还原指示剂的变色范围为 (C)。
 A、 $\text{pK}_{Ia} \pm 1$ B、 pK_{Ia} C、 $\varphi'_{Ia} \pm \frac{0.059}{n}$ D、 φ'_{Ia}
10. 摩尔吸光系数 (ϵ) 的单位为 (B)。
 A、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ B、 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ C、 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ D、 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

① 吸光度 无单位。
 $A = \epsilon \cdot b \cdot C$
 需约掉 b 解得吸光度，单位 $\text{mol/L} \cdot \text{cm}$ 。

2. d: 每皿偏差

3. 平均值:

4. 平均偏差 $\bar{d} = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \dots)$

$\bar{x} = 0.2040 \quad \frac{0.0001 + 0.0009 + 0.0001 + 0.0003}{4}$

二、填空

$= \frac{1}{4} (0.0001 + 0.0009 + 0.0001 + 0.0003)$

(1) 四次测定某溶液的质量浓度分别为 0.2041、0.2049、0.2039、0.2043 (g·mL), 计算其平均值 0.2042、平均偏差 0.0003 和标准偏差 0.0002。

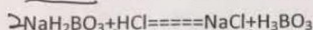
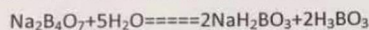
2、算式: $0.102 \times (0.5346 - 0.2305)$ 的结果应以 3 位有效数字报出。

(3) 写 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液的质子条件式时应选 NH_4^+ 、 HPO_4^{2-} 和 H_2O 为零水准, 质子条件式为 $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$

4、EDTA 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 是体系 pH 值的函数, 当溶液 pH 值越大, 则 $\alpha_{Y(H)}$ 越 小。

5、氨羧络合剂 EDTA 可与金属离子形成稳定的络合物, 其络合比为 1:1 (一定的)。

6、以硼砂为基准物标定 HCl 溶液, 反应为:



$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 HCl 反应的物质的量之比为 1:2

$S = \sqrt{\frac{1}{4} (0.0001^2 + 0.0009^2 + 0.0001^2 + 0.0003^2)}$
 $= 1.2447 \times 10^{-5}$

7、用强碱滴定弱酸时, 准确滴定的条件是 $c \cdot K_a \geq 10^{-8}$; 用强酸滴定弱碱时, 准确滴定的条件是 $c \cdot K_b \geq 10^{-8}$ 。

8、在沉淀生成过程中, 引起沉淀不纯的“吸留”现象和“包夹”现象的区别是 吸留有选择性而包夹无选择性。

(9) 当吸光物质浓度以 mol/L 表示, 吸收层厚度以 cm 表示时, 朗伯-比尔定律表示为 $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ 。

$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = K_{MY} \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$

10、EDTA 络合物的条件稳定常数 K_{MY} 随溶液的酸度而变化, 酸度愈低, 则 K_{MY} 愈 大, 络合物愈 稳定, 滴定突跃愈 大。

11、氧化还原滴定化学计量点附近的电位突跃大小与氧化剂和还原剂两电对的条件电极电位有关, 它们相差越 大, 电位突跃越大。

(12) 邻苯罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 浓度, 设浓度为 c 的溶液其透光度为 T , 当浓度为 $1.5c$ 的同种溶液在同样条件下测量, 其透光度应为 $T^{\frac{2}{3}}$ 。

13、沉淀滴定中的银量法根据指示剂的不同可分为 摩尔法、佛尔哈德法 和 法扬司法。

14、滴定分析适用于 化学 分析, 分析结果的相对误差应小于 0.1%。

三、简答题

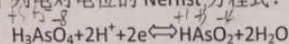
1、简述什么是互补色及物质的颜色与其吸收光颜色的关系?

互补色: 按一定比例混合为白光两种色光;

物质的颜色呈现它吸收光的互补色。

$T = 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c}$

2. 写出下列电对电位的 Nernst 方程式?



$$\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-} = \varphi^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_2^-]}$$

3. 什么是化学计量点? 什么是滴定终点? 两者是否相同?

按计量比完全反应. 颜色突变. 相同.
反应. 指示剂. 不相同,
至两者不吻合, 造成测定误差.

四、计算题

1. 测得某试样中 SiO_2 的含量 (%) 时, 得到以下 8 个数据: 34.30、34.33、34.26、34.38、34.38、34.29、34.29、34.23, 问上述测定值在置信度为 95% 时的置信区间为多少? ($t_{0.05,7}=2.37$)

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{0.05,7} \frac{s}{\sqrt{n}} = 34.31 \pm 2.37 \times \frac{0.0535}{\sqrt{8}} = (34.31 \pm 0.0448) \%$$

$$n=8, f=7$$

$$\bar{x} = \frac{1}{8} (34.30 + 34.33 + 34.26 + 34.38 + 34.38 + 34.29 + 34.29 + 34.23) \approx 34.31$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{7} (0.01^2 + 0.02^2 + 0.05^2 + 0.07^2 + 0.07^2 + 0.02^2 + 0.02^2 + 0.08^2)} = \sqrt{\frac{1}{7} \times 0.02} \approx 0.0535$$

2. 计算由 0.20mol/L 醋酸和 0.20mol/L 醋酸钠组成的缓冲溶液的 pH 值 ($K_a=1.8 \times 10^{-5}$)

$$\text{精确计算: } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.20 \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg 1.8 \times 10^{-5} = 4.7$$

③ 计算在 pH=5.00, $C_2O_4^{2-}$ 总浓度为 0.05 mol/L 的溶液中, CaC_2O_4 的溶解度。

已知 $K_{sp}(CaC_2O_4) = 2.0 \times 10^{-9}$, 草酸的 $pK_{a1}=1.22, pK_{a2}=4.19$ 。

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.0 \times 10^{-9}}$$

$$K_{a1} = 10^{-1.22}$$

$\therefore pH=5.00$, 可忽略水解。

$$\alpha_{Ca(H)} = 1$$

$$\alpha_{Ca(H)} = 1$$

$$\alpha_{Ca} = \frac{[Ca]}{[Ca^{2+}]}$$

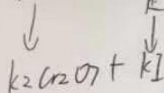
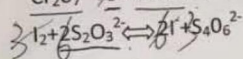
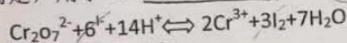
$$[Ca^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{K_{sp} \cdot \alpha_{Ca(H)}} = \sqrt{2.0 \times 10^{-9}}$$

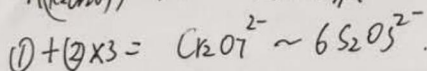
$$\alpha_{Ca(H)} = 1 + \frac{[H]}{K_{a1}} + \frac{[H]^2}{K_{a1}K_{a2}} = 1$$

K_{sp}

4. 精确称取 0.1936g 基准级试剂 $K_2Cr_2O_7$, 溶于水后加酸酸化, 随后加入足够量的 KI, 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定, 用于 33.61 mL 达终点, 计算 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的浓度。 ($M_{K_2Cr_2O_7}=294.18$)



$$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{m}{M} = \frac{0.1936g}{294.18g/mol} = 6.5810 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$\checkmark C_{Na_2S_2O_3} = \frac{6.5810 \times 10^{-4}}{33.61 \times 10^{-3}} = 1.958 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

⑤ 计算 ZnY 在 pH=5 和 pH=10 条件下的 $\lg K'_{ZnY}$, 比较其稳定性大小。

已知 pH=5.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$, $\lg \alpha_{Zn(OH)} = 2.4$, $\lg K_{ZnY} = 16.5$ 。

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{Zn(OH)} = 16.5 - 6.45 - 2.4 = 7.65$$