

## 分析化学试题 (研究生复试笔试题 120 分钟)

## 一 选择题 (20 分)

- 用下列那种方法可以减少偶然误差
  - 进行对照实验;
  - 进行空白实验;
  - 进行仪器校正
  - 进行分析结果的校准;
  - 增加平行实验的次数;
- 以 NaOH 滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}=5 \times 10^{-13}$ ) 至生成  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  时溶液的 PH 值为:
  - 2.3;
  - 2.6;
  - 3.6;
  - 4.7
  - 9.2
- 某碱样为 NaOH 和  $\text{NaCO}_3$  的混合液, 用盐酸标准溶液滴定, 先以酚酞为指示剂, 耗去盐酸溶液体积为  $V_1$  毫升, 继续以甲基橙为指示剂, 又耗去盐酸  $V_2$  毫升。  $V_1$  和  $V_2$  的关系是:
  - $V_1=V_2$ ;
  - $V_1=2V_2$ ;
  - $2V_1=V_2$ ;
  - $V_1>V_2$
  - $V_1<V_2$
- 某溶液主要含有  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , 及少量的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . 今在  $\text{PH}=10$  时, 加入三乙醇胺后用 EDTA 标准溶液滴定, 用铬黑 T 为指示剂, 则测出的是:
  - $\text{Mg}^{2+}$  含量;
  - $\text{Ca}^{2+}$  含量;
  - $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  总量;
  - $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  总量;
- 已在在  $1\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中  $\Phi^0$ ,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}=1.45\text{V}$ ,  $\Phi^0$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.68\text{V}$ . 在此条件下用会  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定  $\text{Fe}^{2+}$ , 其化学计量点的电位值为:
  - $0.38\text{V}$ ;
  - $0.73\text{V}$ ;
  - $0.89\text{V}$ ;
  - $1.32\text{V}$
- 酸碱滴定中选择指示剂的原则是:
  - $K_a=K_{\text{HIn}}$
  - 指示剂的变色范围与化学计量点完全符合。
  - 指示剂的突跃范围全部和部分落入滴定的 PH 突跃范围内。
  - 指示剂的突跃范围完全落在 PH 突跃范围内。
  - 指示剂应在  $\text{PH}=7$  是变色。
- 对 EDTA 滴定法中所用的金属离子指示剂, 要求它与被测离子形成的络合物条件稳定常数  $K'_{\text{MIn}}$ :
  - $> K'_{\text{MY}}$ ;
  - $< K'_{\text{MY}}$ ;
  - $\approx K'_{\text{MY}}$ ;
  - $\geq 10^8$
  - $\geq 100K'_{\text{MY}}$
- 下列这些物质中, 哪几种不能用标准强碱溶液直接滴定?



B. 邻苯二甲酸氢钾 (邻苯二甲酸的  $K_{a2}=2.9 \times 10^{-6}$ ):

C. 苯酚 ( $K_a=1.1 \times 10^{-10}$ ):

D.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  的  $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ );

9. 滴定分析的相当误差一般要求为 0.1%，滴定时耗用标准溶液的体积应控制在 10~20 mL。

A. 10ml 以下; B. 10—15ml; C. 20—30ml; D. 15—20ml; E. 50ml 以上

10. EDTA 的酸效应曲线指的是:

A.  $\alpha_{Y(H)}$ ---PH 曲线；      B. pM---PH 曲线:

B. C.  $\lg K'_{MY}$ —PH 曲线; D.  $\lg \alpha_{Y(H)}$ ---PH 曲线

## 二. 填空题 (30 分)

1. Cu-酒石酸 (用 L 表示) 络合物的  $\log k_1=3.2, \log k_2=1.9, \log k_3=-0.33, \log k_4=1.73$ , 则  $\log \beta_1=$  \_\_\_\_\_,  $\log \beta_2=$  \_\_\_\_\_.

$\log \beta_3 =$  \_\_\_\_\_,  $\log \beta_4 =$  \_\_\_\_\_。当游离的酒石酸浓度为  $0.01 \text{ mol/L}$  时, 计算  $\text{Cu}^{2+}$  与酒石酸的络合效应系数  $\alpha_{\text{Cu}(\text{L})}$  用公式 \_\_\_\_\_ 表示, 其值为 \_\_\_\_\_。

2. 测定  $\text{BaCl}_2$  中  $\text{Ba}^{2+}$  离子的含量，若用硫酸钡重量法测定，其沉淀条件为 \_\_\_\_\_，沉淀形式为 \_\_\_\_\_，称量形式为 \_\_\_\_\_，百分含量计算公式为  $\text{Ba}\% = \frac{\text{沉淀重量}}{\text{试样重量}} \times \frac{\text{Ba 的原子量}}{\text{BaCl}_2 \text{ 的分子量}} \times 100\%$ 。

3. 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的方法是称取一定量的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与过量的  $\text{KI}$  反应,再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定析出的\_\_\_\_\_。本法常用的\_\_\_\_\_做指示剂,滴定反应方程式为\_\_\_\_\_。

4. 在  $\text{PH}=5.00$  时, 能否用 EDTA 准确滴定  $\text{Mg}^{2+}$  离子\_\_\_\_\_,  $\text{PH}=10.00$  时能否用 EDTA 准确滴定  $\text{Mg}^{2+}$  离子\_\_\_\_\_。(已知:  $\lg K_{\text{MY}}=8.7$ ,  $\text{PH}=5.00$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.45$ ;  $\text{PH}=10.00$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=0.45$ )

5. 在滴定分析中, 选用 $\pm 0.1\%$ 的误差条件, 判断弱酸能否被准确滴定的判别式为\_\_\_\_\_。在 $\Delta pM=0.2$ 和 $\pm 0.1\%$ 的误差条件下, 金属离子 M 能被 EDTA 准确滴定的判别式为\_\_\_\_\_; 在 $\Delta pM=0.2$ 和 $\pm 0.3\%$



的误差条件下，金属离子 M 能被 EDTA 准确滴定的判别式为\_\_\_\_\_；在  $\Delta pM=0.2$  和  $\pm 0.3\%$  的误差条件下，混合金属离子 M、N 能被分别滴定的判别式为\_\_\_\_\_。

三. 用  $0.1000\text{mol/L}$  滴定  $0.1000\text{mol/L}$  HAc 至  $\text{PH}=8.00$ ，计算终点误差。已知  $K_{\text{HAc}}=1.8 \times 10^{-5}$ 。(10 分)

四. 完成下列各题 (20 分)

1. 浓度为  $0.1\text{mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  饱和溶液，写出该溶液的质子平衡条件；写出  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HS}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  的分布系数表达式。求出该溶液的 PH 值。(已知  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1}=1.3 \times 10^{-7}, K_{a2}=7.1 \times 10^{-13}$ )

2. 有一标样，其标准值为  $0.123\%$ ，今用一新方法测定，得四次数据如下 (%)：0.112, 0.118, 0.115, 0.119，判断新方法是否存在系统误差。(置信度选 95%， $t_{0.05} = 3.18$ .)

五. 在  $\text{PH}=5.5$  时，以  $0.02\text{mol/L}$  EDTA 滴定  $0.2\text{mol/L}$   $\text{Mg}^{2+}$  和  $0.02\text{mol/L}$   $\text{Zn}^{2+}$  混合溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。(1) 能否准确滴定？(2) 计算化学计量点时的  $\text{Zn}^{2+}$ 。(3) 若以二甲酚橙 (XO) 作为指示剂，终点误差为多少？(已知： $\text{PH}=5.5$ ， $\lg \alpha_{Y(\text{H})}=5.5$ ， $\lg K'_{\text{Zn}^{2+}-\text{XO}}=5.7$ ， $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$ ， $\lg K_{\text{MgY}}=8.7$ ) (20 分)

6. 酸碱滴定中，指示剂的选择原则是\_\_\_\_\_。

3. 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的方法是先称取一定量的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  以反应，再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的碘。

4. 在  $\text{PH}=2.00$  时，能否用 EDTA 准确滴定  $\text{Mg}^{2+}$ ？

7. 对 EDTA 滴定法中所用的金属离子指示剂，它与被测离子形成的络合物，其稳定性应比 EDTA 与被测离子形成的络合物稳定性高，但不太高，一般在  $10^4 \sim 10^5$  左右。

2. 在分析中，常用  $\pm 0.1\%$  的相对误差来衡量，其中分析天平的称量误差为  $\pm 0.0001\text{g}$ ，试问称取多少克样品，才能使称量误差在  $\pm 0.1\%$  以内？

3. 在  $\Delta pM=0.5$  和  $\pm 0.1\%$  的误差条件下，哪几种不能用标准强碱溶液滴定？

4. 在  $\text{PH}=10.00$  时，能否用 EDTA 准确滴定  $\text{Mg}^{2+}$ ？