

* 说明：全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上，否则，一律无效。

试题名称：

分析化学

一、 选择题（每题 2 分，共 40 分）

1. 下列有关置信度和置信区间的正确表述是

- (A) 置信度越大，对应的测定可靠性越高
 (B) 置信区间的大小和测定结果的精密度有关
 (C) 置信度越大，对应的置信区间越窄
 (D) 置信区间中值决定总体平均值的大小

2. 配制 pH=5 左右的缓冲溶液，缓冲体系最好选择

- (A) 一氯乙酸($pK_a=2.86$)—共轭碱 (B) 氨水($pK_b=4.74$)—共轭酸
 (C) 羟氨($pK_b=8.04$)—共轭酸 (D) 乙酸($pK_a=4.74$)—共轭碱

3. 测定水中硬度时，应选用下列哪种物质作为基准物标定 EDTA 的浓度：

- (A) $Pb(NO_3)_2$ (B) Zn
 (C) $MgCO_3$ (D) $CaCO_3$

4. 在沉淀滴定的佛尔哈德(Volhard)法中，指示剂能够指示滴定终点是因为：

- (A) 生成 Ag_2CrO_4 沉淀
 (B) 指示剂吸附在卤化银沉淀上
 (C) Fe^{3+} 生成有色配合物
 (D) 黄色 Fe^{3+} 被还原为几乎无色 Fe^{2+}

5. 已知 O_2/H_2O $E^0=1.229$ V, Sn^{4+}/Sn^{2+} $E^0=0.151$ V, 在实验室中可以配制 $SnCl_2$ 水溶液的原因是

- (A) 水中溶解氧的分压较小 (B) 溶液酸度很小
 (C) O_2 氧化 Sn^{2+} 的速度很慢 (D) 反应的平衡常数较小

6. 已知 $lgK_{FeY}=25.1$ 和

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|-------|-------|-------|------|
| $lg\alpha_{Y(H)}$ | 18.01 | 13.51 | 10.60 | 8.44 |

若用 0.020 mol·L⁻¹ EDTA 滴定 0.020 mol·L⁻¹ Fe^{3+} 的溶液，滴定时最高允许酸度是：

($\Delta pM=\pm 0.2$, $TE=\pm 0.1\%$)

- (A) pH≈1 (B) pH≈1.5 (C) pH≈2 (D) pH≈4

7. 在溶液合成中, 可以控制条件得到性能特异的准一维纳米材料如纳米线、纳米棒等。根据沉淀的形成理论, 以下对准一维纳米材料制备过程中的最可能推论是

- (A) 只有异相成核作用
- (B) 溶液浓度要尽量小
- (C) 颗粒聚集速度要大于定向速度
- (D) 构晶离子在特定方向进入晶格

8. 在酸碱滴定中, 总是选择强酸强碱作为滴定剂的理由是:

- (A) 配制标准溶液较方便
- (B) 滴定突跃范围较大
- (C) 指示剂变色范围增大
- (D) 滴定反应速度较快

9. 以下表述正确的是

- (A) 二甲酚橙指示剂的理论变色点是一定值
- (B) 用 EDTA 直接滴定 Al^{3+} 时, 可以用二甲酚橙作指示剂
- (C) 二甲酚橙指示剂既可适用于酸性溶液也适用于弱碱性溶液
- (D) 二甲酚橙指示剂的滴定终点与金属离子的副反应有关

10. 用邻苯二甲酸氢钾 (邻苯二甲酸 $\text{p}K_{\text{a}1}=2.95$, $\text{p}K_{\text{a}2}=5.41$) 标定 NaOH 溶液浓度时, 应选用的指示剂是:

- (A) 甲基橙 ($\text{p}K_{\text{HIn}}=3.4$)
- (B) 甲基红 ($\text{p}K_{\text{HIn}}=5.2$)
- (C) 中性红 ($\text{p}K_{\text{HIn}}=7.4$)
- (D) 酚酞 ($\text{p}K_{\text{HIn}}=9.1$)

11. 对盐酸介质中的反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$, 其化学计量点电位 (E_{sp}) 是
($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} E^{\circ}=0.68\text{V}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} E^{\circ}=0.14\text{V}$)

- (A) 0.41V
- (B) 0.50V
- (C) 0.32V
- (D) 0.27V

12. 利用 BaSO_4 沉淀可以富集某样品中存在的痕量 Ra, 这是利用了沉淀过程中的哪一种性质:

- (A) 形成混晶
- (B) 表面吸附
- (C) 形成双电层
- (D) 继沉淀

13. 用 MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} 时, Cl^- 的氧化被加快, 是因为

- (A) 催化反应
- (B) 同离子效应
- (C) 诱导反应
- (D) 盐效应

14. 在 PbSO_4 沉淀过程中, 只要溶液的浓度小于某一数值, 则沉淀颗粒数几乎与浓度无关。这个实验事实说明:

- (A) 沉淀颗粒数一般与溶液浓度无关
- (B) 在低浓度溶液中, 异相成核占主导地位
- (C) 低浓度溶液不利于晶体生长
- (D) 这一实验结果不可靠

15. 使用氧化还原法可以测定有机物中的含水量, 其方法的主要试剂是:

- (A) $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2$
- (B) $\text{I}_2 + \text{SO}_2$
- (C) $\text{KI} + \text{SO}_2$
- (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2$

16.用 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 滴定 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的弱碱 B ($K_b=10^{-4.30}$), 若终点时的 $\text{pH}=4.0$, 则终点误差为:

- (A) +0.2% (B) +0.1% (C) -0.2% (D) -0.1%

17.微孔玻璃坩埚内有棕色 MnO_2 沉淀物,宜选用的洗涤液是

- (A) HCl (B) HNO_3 (C) NaOH (D) 氨水

18.在相同 pH 值的氨性溶液中,用 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 分别滴定两份等浓度 Zn^{2+} 溶液,其中一份溶液中含有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离氨;另一份溶液中含有 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离氨。在上述两种情况下,对 pZn 的正确叙述是(假定滴定过程中 pH 值均保持不变)

- (A) 两滴定的突跃范围相等 (B) 滴定至 50%时 pZn 相等
(C) 滴定至化学计量点时 pZn 相等 (D) 滴定至 200%时 pZn 相等

19.用铈量法测定某样品中铁含量时,若所用蒸馏水中含有微量的铁,则应该:

- (A) 与标准方法对照 (B) 进行空白试验
(C) 增加测定次数 (D) 进行结果校正

20.在溶液法制备纳米粒子过程中,通常要加入表面活性剂,其主要作用是:

- (A) 阻止颗粒聚集长大 (B) 阻止均相成核发生
(C) 防止表面吸附杂质 (D) 防止生成晶体颗粒

二、 填充题 (共 28 分)

1.(本题 4 分)为下列基准物质选择一种滴定分析中合适的常用标准溶液进行标定,并选择滴定指示剂:

- (1) 硼砂 _____, _____
(2) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ _____, _____
(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ _____, _____
(4) NaCl _____, _____

2.(本题 3 分)在配位滴定中,对金属离子指示剂的要求是:

_____ , _____ , _____

3.(本题 2 分)已知 $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ $E^0=0.80 \text{ V}$, Hg_2Br_2 $\text{p}K_{\text{sp}}=22.25$, 则 $\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}$ $E^0=$ _____。

4.(本题 2 分) $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液的质子条件是: _____。

5.(本题 3 分) EDTA 配位滴定法测定试样中的 Al^{3+} 时,一般不能直接滴定而需要采用返滴定法,这是由于 _____、 _____、和 _____。

6. (本题 3 分)根据随机误差的正态分布曲线, 测定值出现在 $u=\pm 3.0$ 之间的概率为 99.74%, 则此测定值出现在 $u < 3.0$ 的概率为_____ ; 这一结果说明_____。

7. (本题 3 分)已知 Cd^{2+} 基本不形成羟基络合物, 且 CdCO_3 $pK_{sp}=11.28$, H_2CO_3 的 $pK_{a1}=6.38$, $pK_{a2}=10.25$, 则 CdCO_3 在纯水中溶解后溶液中的主要组分为:
_____、_____、_____。

8. (本题 2 分) 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 时, 常采用氨性缓冲溶液, 其作用是
_____、_____。

9. (本题 3 分)对特定的螯合物萃取体系, 影响其萃取效率的主要因素有:
_____、_____、_____。

10. (本题 3 分)预先氧化还原处理时, 过量的 KMnO_4 可通过_____方法除去; 而过量的 SnCl_2 可通过_____方法除去。

三、 计算题 (共 70 分)

1. (本题 15 分)某学员用重量法测定合金标样中镍的含量, 得到下列数据 (%): 10.37, 10.32, 10.40, 10.58, 10.47, 10.54。指导老师用同样方法测定 6 次, 其平均值为 10.17%, 标准偏差为 0.05%, 计算:

(1). 学员测定结果的置信区间;

(2). 指导老师的测定结果是否显著优于学员的测定结果? (置信度 95%)

($P=95\%$: f 5 6 7 8 9 10 11 12
 $t_{\alpha,f}$ 2.57 2.45 2.36 2.31 2.26 2.23 2.20 2.18)

置信度 95% F 值表(单边)

| $f_{\text{大}} \backslash f_{\text{小}}$ | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|------|------|------|------|
| 4 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 |
| 5 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 |
| 6 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 |
| 7 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 |

2. (本题 15 分) 重量法测定白云石中钙的含量, 已知其氧化钙含量在 30%左右。称取试样 0.2803g, 加热溶解并趁热加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 调节溶液的 pH 后, 得到 CaC_2O_4 沉淀。为了使洗涤时造成溶解损失的误差 $\leq 0.01\%$, 应该用 100mL 多大浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作洗涤液(用质量体积百分数表示)?

($\text{CaC}_2\text{O}_4 K_{\text{sp}}=2.3 \times 10^{-9}$, $M_r(\text{CaO})=56.08$, $M_r((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)=124$)。

3. (本题 15 分) 在 pH9.0 的缓冲溶液中, 加入某金属指示剂, 用 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 混合液中的 Cd^{2+} , 请问

(1) 不加入掩蔽剂时, 能否准确滴定? (以 $|TE| \leq 0.1\%$ 判断)

(2) 加入掩蔽剂 KCN, 终点时游离的掩蔽剂总浓度为 $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 判断能否准确滴定并计算滴定的终点误差。

(已知 $\lg K_{\text{CdY}}=16.46$; $\lg K_{\text{NiY}}=18.62$; HCN 的 $\text{p}K_{\text{a}}=9.21$; $\text{Cd}-\text{CN}^-$ 的 $\lg \beta_1 - \lg \beta_4$ 分别为 5.48, 10.60, 15.23, 18.78; $\text{Ni}-\text{CN}^-$ 的 $\lg \beta_4=31.3$ pH=9.0 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=1.3$; $\text{pCd}_t=5.80$)

4. (本题 15 分) 称取 1.6500g 钢样用氧化还原法测定其 Cr、Mn 含量。样品经酸溶解后处理成含 Fe(III), Cr(VI) 和 Mn(II) 的溶液。在 F 存在时用 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 滴定 Mn(II) (在 F 存在时, Mn(II) 转化为 Mn(III) 配合物), 耗去 16.25 mL; 然后再用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeSO_4 滴定 Cr(VI) 和生成的 Mn(III), 耗去 31.50 mL。计算钢样中 Cr 和 Mn 的质量分数。 [$A_r(\text{Mn})=54.94$, $A_r(\text{Cr})=52.00$]

5. (本题 10 分) 若某物质在两相中的分配比为 17, 今有 50 mL 的水溶液, 应用 10.0 mL 的萃取剂溶液连续萃取几次, 才能使总萃取率达 99% 以上?

四、 实验设计(本题 12 分)

请设计用 EDTA 滴定法分析含有 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 混合离子的溶液(写出主要步骤和重要条件, 如酸度, 掩蔽剂、指示剂等)。(已知 $\lg K_{\text{BiY}}=27.94$ $\lg K_{\text{CuY}}=18.80$ $\lg K_{\text{PbY}}=18.04$)

科目名称:

分析化学

一、选择题 (每题 2 分)

1B 2D 3D 4C 5C 6B 7D 8B 9D 10D 11C 12A 13C 14B 15B 16A 17A 18D 19B 20A

二、 填充题

- (每空 0.5 分) (1)HCl, 甲基橙 (2)KMnO₄, KMnO₄ (3)Na₂S₂O₃, 淀粉-KI (4)AgNO₃, K₂CrO₄
- (每空 1 分) 指示剂与金属离子形成的配合物颜色与指示剂本身颜色明显不同; 指示剂与金属离子形成的配合物稳定性要适当; 指示剂与金属离子反应迅速、可逆
- (2 分) 0.14V
- (2 分) $[H^+] = 0.100 + [SO_4^{2-}] + [OH^-]$
- (每空 1 分) 反应速度慢; Al 易水解, 生成多核羟基配合物; 对指示剂有封闭作用
- (第 1 空 2 分, 第 2 空 1 分) 0.13%, 大误差出现的机会很小
- (每空 1 分) Cd²⁺; HCO₃⁻; OH⁻
- (每空 1 分) 控制 pH 值; 防止 Zn²⁺ 水解
- (每空 1 分) 溶液 pH 值; 螯合剂浓度; 金属离子以及螯合物的副反应
- (第 1 空 2 分, 第 2 空 1 分) 加入亚硝酸盐, 再加入尿素除去过量亚硝酸盐; 加入 HgCl₂

三、 计算题

- (1) $\bar{x} = 10.45\%$, $s = 0.10\%$, $t_{\alpha, f} = 2.57$ (2 分)

$$\text{置信区间 } \mu = 10.45 \pm \frac{2.57 \times 0.10}{\sqrt{6}} = 10.45 \pm 0.11(\%) \text{ 或 } 10.4 \pm 0.2(\%) \quad (4 \text{ 分})$$

- (2) $F = s_{\text{大}}^2 / s_{\text{小}}^2 = 0.1^2 / 0.05^2 = 4.0 < F_{5,5} = 5.05$, 两组测定精密度不存在显著差异 (3 分)

$$\text{合并标准差: } \bar{s} = \sqrt{\frac{6 \times 0.10^2 + 6 \times 0.05^2}{6 + 6}} = 0.08 \quad (2 \text{ 分})$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 6.06 > t_{0.05, 10} = 2.23 \text{ 存在显著性差异} \quad (4 \text{ 分})$$

2. 生成 CaC_2O_4 的量是 $0.2803 \times 30\% / M_r(\text{CaO}) = 1.5 \times 10^{-3} (\text{mol})$ (2分)
 损失量 $\leq 1.5 \times 10^{-3} \times 0.01\% = 1.5 \times 10^{-7} (\text{mol})$ (3分)
 洗涤液中 $[\text{Ca}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-7} / 0.1 = 1.5 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (2分)
 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq K_{sp} / [\text{Ca}^{2+}] = 2.3 \times 10^{-9} / 1.5 \times 10^{-6} = 1.5 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (5分)
 100 mL 此溶液 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 质量 $= 1.5 \times 10^{-3} \times 124 \times 0.1 = 0.02 (\text{g})$ (1分)
 因此所用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度应不小于 0.02% (2分)
3. (1) $\Delta \lg K_c = 16.46 - 18.62 = -2.16 \ll 6$, 不能准确滴定 (2分)
 (2) $[\text{CN}^-] = \frac{10^{-9.21}}{10^{-9.0} + 10^{-9.21}} \times 2.7 \times 10^{-6} = 10^{-6.0} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (2分)
 $\alpha_{\text{Ni}(\text{CN})} = 1 + 10^{31.3} \times (10^{-6})^4 = 10^{7.3}$
 $\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})} = 1 + 10^{5.48} \times 10^{-6} + 10^{10.60} \times 10^{-6 \times 2} + 10^{15.23} \times 10^{-6 \times 3} + 10^{18.78} \times 10^{-6 \times 4}$
 $= 10^{0.13}$ (2分)
 $\alpha_{\text{Y}(\text{Ni})} = 1 + 10^{18.62} \times \frac{10^{-2}}{10^{7.3}} = 10^{9.32}$, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10^{1.3}$ 可以忽略 (1分)
 $\lg K_{\text{CdY}}' = 16.46 - 9.32 - 0.13 = 7.01 < 8$, 不能准确滴定 (2分)
 $\text{pCd}_{\text{sp}}' = (7.01 + 2.0) / 2 = 4.51$ $\text{pCd}_{\text{ep}}' = 5.80 - 0.13 = 5.67$ (2分)
 $\Delta \text{pCd}' = 5.67 - 4.51 = 1.16$
 $\text{TE}\% = \frac{10^{1.16} - 10^{-1.16}}{\sqrt{10^{7.01} \times 10^{-2.0}}} \times 100 = 4.5$
 即终点误差为 4.5% (4分)
4. $4\text{Mn}(\text{II}) \sim \text{MnO}_4^-$, $5\text{Mn}(\text{III}) \sim \text{MnO}_4^-$
 $1\text{Cr} \sim 3\text{Fe}^{2+} \sim 3\text{Mn}(\text{III})$ (5分)
 $\text{Mn}\% = \frac{0.02000 \times 16.25 \times 4 \times 54.94}{1.6500 \times 1000} \times 100 = 4.33$ (5分)
 $\text{Cr}\% = \frac{(0.1000 \times 31.50 - 0.02000 \times 16.25 \times 5) \times \frac{1}{3} \times 52.00}{1.6500 \times 1000} \times 100 = 1.60$ (5分)
5.
 $E = [1 - (\frac{V_w}{DV_o + V_w})^n] \times 100\%$ (3分)
 $n \lg(50/220) \leq -2$ 可得 $n \geq 3.11$ (4分)
 即至少萃取 4 次以上, 才能保证萃取率大于 99% (3分)

四、 实验设计

1.准确移取一定量的待测溶液(如 25.00 mL), 加入适量硫酸调节 pH 值 \sim 1, 加入二甲酚橙(XO)作为指示剂(此时 Pb、Cu 不反应), 用 EDTA 标准溶液由紫红色滴定至亮黄色为终点。由此 EDTA 消耗量即可求出 Bi^{3+} 的含量。(5 分)

2.在上述溶液中, 加入硫脲掩蔽 Cu^{2+} (或用氨性溶液调节上述溶液至碱性, 加入 KCN 溶液掩蔽 Cu^{2+}), 再用六亚甲基四胺缓冲溶液调节 pH \sim 5-6, 补加二甲酚橙(XO)指示剂, 滴定溶液由紫红色至亮黄色为终点。由消耗的 EDTA 量计算 Pb^{2+} 含量。(4 分)

3.另取一份待测溶液, 六亚甲基四胺缓冲溶液调节 pH \sim 5-6, 加入一定量过量的 EDTA, 使三种离子全部反应完全。再加入二甲酚橙指示剂, 用 Pb^{2+} 标准溶液测出总量。(或其它合理的方法)。(3 分)