

一、 填空题 (1、8 题每题 3 分, 9 题 1 分, 其余每题 2 分; 共计 33 分)

1. 作为基准物质的 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 应分别放在_____、
_____和_____保存;。
2. 现用长期贮存于软玻璃容器中的 EDTA 标准溶液来测定白云石中的 Ca^{2+} , 则测得的结果_____。(填偏高、偏低或无影响)
3. 1L 溶液中若溶解有 9.8 g H_2SO_4 ($M_r=98.00$), 其量浓度为:_____ ;
100 g 小苏打片中含有 80 g NaHCO_3 , 其质量百分数为: _____ ;
100 mL 生理盐水中含有 NaCl 0.9 g, 其质量浓度为: _____ ;
100 mL 酒精中含有乙醇 75 mL, 水 25 mL, 则乙醇的体积分数为: _____ 。
4. 0.1 mol/L Na_2SO_4 和 0.1 mol/L NaHSO_4 溶液的 pH 为: _____ 。
5. 0.060 mol/L Fe^{2+} 、0.10 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 2.0 mol/L HCl 混合后, 问到达平衡时溶液中 Fe^{2+} 的浓度为: _____ 。 [已知 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$; $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33 \text{ V}$]
6. 若已知 $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.80 \text{ V}$, Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}}=1.1 \times 10^{-12}$, 则 $E^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag})$ 为: _____ 。
7. 今用 0.1000 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标液滴定 20.00 mL 0.1000 mol/L Fe^{2+} 溶液, 溶液的酸度保持为 1 mol/L H_2SO_4 。已知 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68 \text{ V}$; $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.40 \text{ V}$; 问化学计量点的电位为: _____; 滴定的突跃范围为: _____。
8. 用 AgCl 重量法测定 Cl^- 时, 洗涤沉淀时, 宜采用_____ ;
用 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时, 洗涤沉淀时, 宜采用_____ ;
用 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 重量法测定 Al^{3+} 时, 洗涤沉淀时, 宜采用_____ 。
9. 用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定 HCl 时, 若 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 部分脱水为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 用 HCl 滴定, 则结果_____。(填偏高、偏低或无影响)
10. 有人分析纯明矾中的 Al 含量, 9 次测定的平均值为 10.80%, 标准偏差为 0.15%; 若置信度为 95% 时的校正系数为 2.31, 请给出平均值的置信区间: _____。
11. 请写出 $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的质子条件: _____。
12. 某 HAc-NaAc 缓冲溶液的体积为 1L, 总浓度为 0.10 mol/L, 问该溶液 pH 从 3.74 改变至 5.74 时所具有的缓冲容量为: _____。(HAc $\text{pK}_a=4.74$)

8. 如果乙酸的离解常数为 $pK_a=4.74$, 则以什么比例混合乙酸和乙酸钠可得到 $pH=5.04$ 的缓冲溶液?
 A 1/2
 B 1/3
 C 1/5
 D 1/10
9. 铵盐中氮的测定, 常用浓 H_2SO_4 分解试样, 再加浓 $NaOH$ 将 NH_3 蒸馏出来, 用过量的 H_3BO_3 来吸收, 然后用 HCl 标准溶液滴定, 则化学计量点的 pH 在下列哪种范围?
 A 强酸性
 B 弱酸性
 C 强碱性
 D 弱碱性
10. 考虑到混合离子中选择滴定的允许误差较大, 若设 $\Delta pM'=0.2$, $E_t=0.3\%$, 则金属离子 M 能被准确滴定的条件为:
 A $\log K'_{MY} c_M^{sp} \geq 3$
 B $\log K'_{MY} c_M^{sp} \geq 4$
 C $\log K'_{MY} c_M^{sp} \geq 5$
 D $\log K'_{MY} c_M^{sp} \geq 6$
11. EDTA (H_4Y) 的 6 个 pK_a 值分别为 0.9, 1.6, 2.0, 2.67, 6.16, 10.26。如下何种 pH 值时, 溶液中的 H_2Y^{2-} 组分浓度最大?
 A 2.1
 B 4.30
 C 6.60
 D 8.50
12. 测定常量的 Fe^{3+} , 你认为下列哪种方法较好?
 A 氧化还原滴定法
 B 配位滴定法
 C 酸碱滴定法
 D 沉淀滴定法
13. 若用 EDTA 测定 Zn^{2+} 时, Cr^{3+} 干扰, 为消除 Cr^{3+} 影响, 应选用下列何种方法来消除?
 A 控制 pH 为 5.0
 B 加入 $(NH_4)_2S_2O_8$
 C 加入 KCN
 D 加入 $NH_3 \cdot H_2O$
14. 在制备 MgO 纳米粒子时, 通常要加入硬脂酸盐, 其目的是:
 A 颗粒聚集长大
 B 均相成核作用
 C 表面吸附杂质
 D 防止吸留或包夹
15. 用 $NaOH$ 标液滴定 $FeCl_3$ 溶液中的游离的 HCl 时, 下列哪种物质可消除 $FeCl_3$ 的干扰。
 A EDTA
 B Ca-EDTA
 C 柠檬酸三钠
 D 三乙醇胺
16. 用强碱分别滴定强酸 (HA) 和弱酸 (HB) 时, 若 $pc^{sp}(HA)=pc^{sp}(HB)=pK_a(HB)$, 其突跃范围大小:
 A $HA > HB$
 B $HB > HA$
 C $HA = HB$
 D 不确定

三、 计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

1. 用一种新方法测定某试样中的 Zn (%), 平行测定了 6 次, 测得结果如下 (%): 1.56, 1.58, 1.60, 1.62, 1.65, 1.68。问用格鲁布斯法检验有无可疑值需舍弃? 并求置信度为 95% 时的平均值的置信区间。若已知试样中的 Zn 的标准值为 1.68%, 试问采用新方法后是否引起系统误差。(已知置信度为 95%)

n	4	5	6	7
$T_{0.95}$	1.46	1.67	1.82	1.94
f	4	5	6	7
$T_{0.05, f}$	2.78	2.57	2.45	2.36

2. 溶液中含有 2.0×10^{-2} mol/L Pb^{2+} 离子和 2.0×10^{-3} mol/L Cu^{2+} 离子, 在 $pH=5.5$ 时, 用 2.000×10^{-2} mol/L EDTA 滴定其中的 Pb^{2+} 离子, 加入过量的硫脲 (T) 掩蔽 Cu^{2+} , 使终点时 $[T]=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, 问: (1) 能否准确滴定 Pb^{2+} 离子? (2) 若用二甲酚橙 (XO) 作指示剂 ($pPb_{ep}=7.6$), 终点误差是多少?

(已知 $\log K_{PbY}=18.04$; $\log K_{CuY}=18.80$; $pH=5.5$ 时, $\log \alpha_{Y(H)}=6.45$; Cu^{2+} -T 的 $\log \beta_3 \sim \log \beta_4$ 分别为: 13.0, 15.4)

3. 用 0.1000 mol/L HCl 滴定 0.05000 mol/L $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 溶液, (1) 计算化学计量点时溶液的 pH 值; (2) 若用甲基红做指示剂 ($pH_{ep}=5.20$), 计算终点误差。(已知 H_3BO_3 的 $pK_a=9.25$)

4. CO 同 I_2O_5 的反应可以用来测定空气中 CO 的含量。将 3.21 L 空气试样通过 $150^\circ C$ 五氧化二碘生成 I_2 升华出来并吸收在 KI 溶液中, 用 0.00221 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标液滴定, 耗去 7.76 mL。假定空气的密度为 1.2×10^{-3} g/mL, 计算 CO 的含量, 以 $\mu g/g$ 为单位。($M_{CO}=28.00$)

5. 含氯的某有机化合物试样 0.1013 g 在纯 O_2 中燃烧, 燃烧产生的气体以吸收管收集。用于捕集 CO_2 的吸收管质量增加 0.1676 g, 用于捕集 H_2O 的吸收管质量增加 0.0137 g。第二份 0.1218 g 上述试样以浓 HNO_3 处理, 产生 Cl_2 , 最后与 Ag^+ 反应, 产生 0.2627 g $AgCl$ 。试计算化合物中 C、H、Cl 的质量分数、组成及其最简式。

(已知 $M_C=12.011$ g/mol, $M_H=1.008$ g/mol, $M_O=16.00$ g/mol, $M_{CO_2}=44.011$ g/mol, $M_{Cl}=35.453$ g/mol, $M_{AgCl}=143.32$ g/mol)

四、问答题 (每题 5 分, 共 15 分)

1. 利用生成 $BaSO_4$ 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 但此反应用于滴定分析法, 即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或相反滴定, 却难以准确测定, 其原因何在?
2. 一般情况下, 标定 EDTA 最好采用被测元素的纯金属或化合物作为基准物质, 请简述其理由。
3. 某样品中含有微量镍、钴、铜和铁, 试简述用丁二酮肟溶剂萃取法分离镍的原理,

五、综合题 (每题 10 分, 共 20 分)

1. 现有一水样含有 NH_4Cl 和 HCl 两种常量组分, 请设计一试验方案测定其中的 NH_4Cl , 简述方法原理和写出简要的试验步骤。
2. 某水溶液中含有 Al^{3+} 和微量 Fe^{3+} , 现若从铝样除去 Fe^{3+} , 请设计一方法, 说明其原理并写出简要的试验步骤。

一、填空题（1、8题每题3分，9题1分，其余每题2分；共33分）

1. (1)干燥器；(2)相对湿度为60%的恒湿器；(3)密封容器。
2. 偏高。
3. 0.10 mol/L; 80%; 9 g/L; 0.75。
4. 2.0。
5. 6.0×10^{-13} mol/L。
6. 0.45 V。
7. 1.06 V; 0.86~1.26 V。
8. 稀 HNO₃; 稀 H₂SO₄; 稀 NH₄Cl 或 NH₄NO₃ 溶液。
9. 偏低。
10. 10.8 ± 0.2 (%)。
11. $[H^+] + 2[HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] = [OH^-]$ 。
12. 0.082 mol/L。
13. H₃BO₃ 不能直接滴定，甘露醇与 H₃BO₃ 能形成化合物并促进 H₃BO₃ 的离解，使其能被准确滴定。
14. $SiO_2\% = CVM_r / 40G$ 。
15. 返滴定法；置换滴定法。
16. (1) 性质相近的物质之间；(2) 有大量基体存在时。

二、选择题（每题2分，共32分）

1. A; 2. A; 3. B; 4. A; 5. A; 6. A; 7. D; 8. A;
9. B; 10. C; 11. B; 12. A; 13. B; 14. A; 15. B; 16. C。

三、计算题 (每题 10 分, 共 50 分)

1. 解: $\bar{X} = 1.62\%$ (1 分); $S = 0.045\%$ (1 分);

$$T = \left| \frac{1.68 - 1.62}{0.045} \right| = 1.33 < T_{0.95} = 1.82 \quad (1 \text{ 分}); \text{ 所以 } 1.68 \text{ 需保留 (1 分),}$$

同理 1.56 也需保留 (1 分)。

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha, f} S}{\sqrt{n}} = 1.62 \pm \frac{2.57 \times 0.045}{\sqrt{6}} = 1.62 \pm 0.05(\%) \quad (2 \text{ 分})$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|1.62 - 1.68|}{0.045} \sqrt{6} = 3.3 > t_{0.05, 5} \quad (2 \text{ 分})$$

答: 采用新方法后引起系统误差。(1 分)

2. 解: (1) $\alpha_{Y(\text{Cu})} = 1 + K_{\text{CuY}}[\text{Cu}^{2+}] = 1 + K_{\text{CuY}} \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{sp}}}{\alpha_{\text{Cu}(T)}} \quad (1 \text{ 分})$

$$\alpha_{\text{Cu}(T)} \approx \beta_3[\text{T}]^3 + \beta_4[\text{T}]^4 = 10^{7.55} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore \alpha_{Y(\text{Cu})} = 10^{8.25} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(\text{H})} + \alpha_{Y(\text{Cu})} - 1 = 10^{8.26}$$

$$\log K'_{\text{PbY}} = \log K_{\text{PbY}} - \log \alpha_Y = 9.78 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\log c_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{sp}} K'_{\text{PbY}} = 7.78 > 6$$

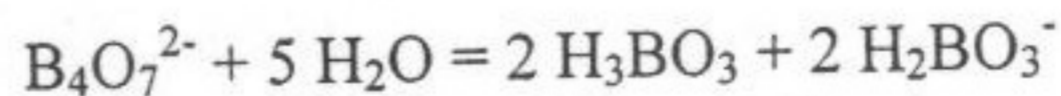
答: Pb^{2+} 能被准确滴定。(1 分)

(2) 解: $[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{\frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{sp}}}{K'_{\text{PbY}}}} = 10^{-5.89}$, $\text{pPb}_{\text{sp}} = 5.89$; (2 分)

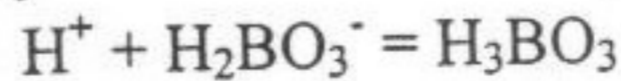
$$\Delta \text{pM} = \text{pM}_{\text{ep}} - \text{pM}_{\text{sp}} = 1.71 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{TE}\% = \frac{10^{\Delta \text{pM}} - 10^{-\Delta \text{pM}}}{\sqrt{K'_{\text{PbY}} C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{sp}}}} \times 100 = \frac{10^{1.71} - 10^{-1.71}}{\sqrt{10^{9.78} \times 10^{-2}}} \times 100 = 0.66 \quad (2 \text{ 分})$$

3. 解: (1)



$$\begin{array}{ccc} 1 & & 2 \\ 0.5000 & & 0.1000 \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} 0.1000 & & 0.1000 \end{array}$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{sp}} = 0.1000 \text{ mol/L} \quad (2 \text{ 分})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{sp}}} = \sqrt{5.8 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{pH}_{\text{sp}} = 5.12 \quad (1 \text{ 分})$$

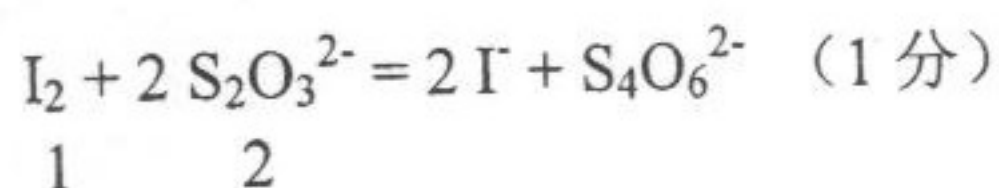
(2)

$$TE\% = \frac{[H^+]_{ep} - [H_2BO_3^-]_{ep} - [OH^-]_{ep}}{C_{H_3BO_3}^{sp}} \times 100 (2分)$$

$$\approx \left(\frac{10^{-5.2}}{0.10} - \frac{5.8 \times 10^{-10}}{10^{-5.2}} \right) \times 100 (2分)$$

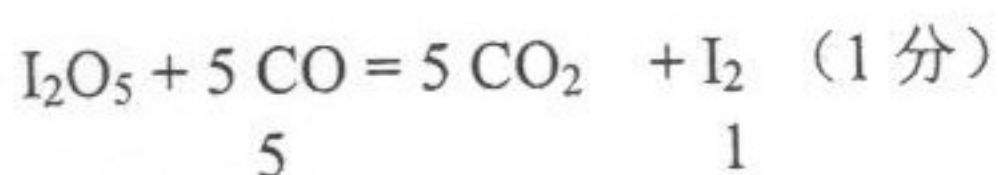
$$\approx 0.006\% (1分)$$

4. 解:



$$n_{I_2} \quad 0.00221 \times 7.76$$

$$n_{I_2} = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mmol} \quad (2分)$$



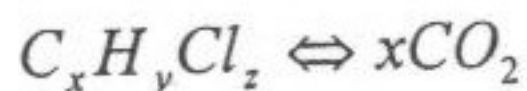
$$n_{CO} \quad 8.58 \times 10^{-3}$$

$$n_{CO} = 0.0429 \text{ mmol} \quad (2分)$$

$$\therefore w_{CO} = \frac{0.0429 \times 10^{-3} \times 28 \times 10^6}{3.21 \times 10^3 \times 1.2 \times 10^{-3}} (2分)$$

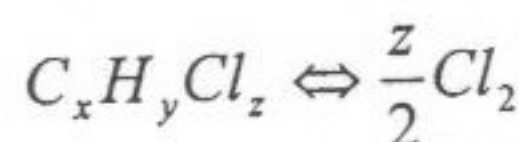
$$= 316 \mu\text{g/g} \quad (2分)$$

5. 解:



$$1 \quad x$$

$$n \quad 0.1676/44.011$$



$$1 \quad z/2$$

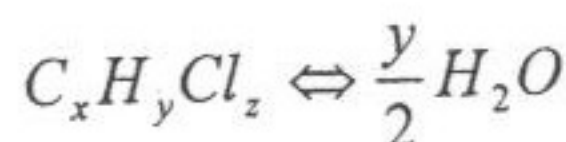
$$n' \quad 0.2627/143.32$$

$$n = 0.1013/0.1218 \times n' = \frac{2}{z} \times 7.621 \times 10^{-4}$$

$$\therefore z = y = 2/5 x \quad (2分)$$

$$\therefore C: 45.15\%; H: 1.51\%; Cl: 53.35\%$$

$$\text{最简式: } C_5H_2Cl_2 \quad (\text{每个 } 0.5 \text{ 分})$$



$$1 \quad y/2$$

$$n \quad 0.0137/18.00$$

$$\therefore n = \frac{1}{x} \times 0.003808 \quad (2分)$$

$$n = \frac{2}{y} \times 7.611 \times 10^{-4} \quad (2分)$$

$$n' = \frac{2}{z} \times 9.164 \times 10^{-4} \quad (2分)$$

四、问答题 (每题 10 分, 共 30 分)

1. 答: (1)生成 BaSO_4 的反应不完全, 在重量法中可加过量的沉淀剂(如硫酸或氯化钡)使其完全, 而滴定分析基于计量反应, 不能多加试剂; (2) 生成 BaSO_4 反应要达到完全, 速度较慢, 易过饱和, 不宜用于滴定, 而在重量法中可采用加热和陈化等措施。
2. 答: 这是因为有下面几种情况:
 - (1)溶液中存在的杂质在不同条件下有不同影响。例如 EDTA 试剂中有 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 杂质时, 在不同 pH 条件下, Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 与 EDTA 的反应能力不同。在碱性介质中, Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 与 EDTA 均能反应完全; 在弱酸—弱碱介质中, 只有 Pb^{2+} 能反应完全, Ca^{2+} 不能反应或反应不完全; 在强酸介质中, Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 与 EDTA 均不能反应。可见, 若用其它基准物质, 由于酸度不同, 杂质的影响就不同, 从而带来误差。
 - (2) 不同指示剂的变色点 pM 不同, 有时也会带来误差。
 - (3) 对有些金属离子与 EDTA 反应完全程度稍差, 如 Al 与 EDTA 的反应即使在过量和加热的情况下, 也难以反应完全。如果这种情况下不用纯 Al 的基准物标定, 这种系统误差很难消除。
3. 答: 丁二酮肟是一种选择性比较高的试剂, 只与 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Fe^{2+} 反应生成不溶物。此外, 丁二酮肟还能与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 反应生成水溶性配合物。所以 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 等不干扰 Ni^{2+} 的分离。为此, 溶解样品时需将铁转为 Fe^{3+} 即可, 故需用浓硝酸溶解样品。

五、综合题 (每题 10 分, 共 20 分)

1. 解:

方法原理: 先取一份样, 用 NaOH 标准溶液滴定, 测出 HCl 组分的量; 然后另取一份同样数量的样品, 用莫尔法测定 NH_4Cl 和 HCl 总量; 两者差值即为 NH_4Cl 的量。

简要步骤:

- (1) 根据样品中 HCl 含量大小 (可粗分析得知大致含量), 取一定量的样品, 用甲基橙作指示剂, 用 NaOH 标准溶液 (用邻苯二甲酸氢钾作基准标定) 滴定至橙色为终点, 由此可算出 HCl 的量。
- (2) 另取一份同样体积的样品, 用 NaOH 溶液调至 pH 近中性, 用 K_2CrO_4 作指示剂, 用 AgNO_3 标准溶液 (用氯化钠作基准标定) 滴定至砖红色出现为终点。由此可算出 NH_4Cl 和 HCl 总量。
- (3) 利用 (2) 和 (1) 结果的差值可算出 NH_4Cl 的量。

2. 解:

方法原理: 在铝样中, 加入盐酸后, 分别成为 FeCl_4^- 和 Al^{3+} , 然后利用阴离子交换树脂除去 FeCl_4^- , 从而实现将 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 分离的目的。

简要步骤:

取一份试样将其放入分液漏斗中, 加入一定量的盐酸, 然后将其溶液注入装有强酸性阴离子交换树脂的分离柱中, 这样 FeCl_4^- 被保留在分离柱上同时 Al^{3+} 流出分离柱从而与 FeCl_4^- 分离。