

第一章

分析化学的定义、任务和作用

1. 分析化学是获得物质的组成和结构的信息科学。（对）
2. 分析化学的任务是定性分析和定量分析。（错）
3. 分析化学被称为科学技术的眼睛，是进行科学研究的基础。（对）
4. 分析化学是一门学科，仪器分析也是一门学科。（错）

分析化学的分类与选择

填空：

1. 分析化学根据测定原理的不同可分为（化学分析）和（仪器分析）。
2. 化学分析法是以物质的（化学反应）为基础的分析方法，它包括（滴定分析）和（重量分析）两类分析方法。
3. 按照试样用量，称取样品质量高于（ ）为常量分析，小于（ ）为超微量分析。
4. 根据分析任务，分析化学可分为（定性分析）、（定量分析）和（结构分析）。

滴定分析法概述

单选：

1. 在滴定分析中，一般用指示剂颜色的突变来判断化学计量点的到达，在指示剂变色时停止滴定，这一点称为（C）
A. 化学计量点 B. 滴定误差
C. 滴定终点 D. 滴定分析
2. 在滴定分析中，对其化学反应的主要要求是（A）
A. 反应必须定量完成 B. 反应必须有颜色
C. 滴定剂与被滴定物必须是 1:1 反应
D. 滴定剂必须是基准物
3. EDTA 滴定 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 混合液中的 Al^{3+} ，应采用（B）

- A. 直接滴定法 B. 返滴定法
C. 置换滴定法 D. 间接滴定法

4. 使用高锰酸钾法测定石灰石中钙的含量时，应采用的滴定方式是（D）

- A. 直接滴定法 B. 返滴定法
C. 置换滴定法 D. 间接滴定法

填空：

1. 在滴定分析中，指示剂变色时停止滴定的这一点称为(滴定终点)。实际分析操作中滴定终点与理论上的化学计量点不可能恰好相符，它们之间的误差称为（终点误差）。

1. 滴定误差指（滴定终点与化学计量点不一定恰好吻合造成的分析误差）。

2. 由于（返滴定法）、（置换滴定法）、（间接滴定）等滴定方法式的应用，大大扩展了滴定分析的应用范围。

2. 适合滴定分析的化学反应应该具备 4 个条件是（有确定的化学计量关系）、（反应定量进行）、（速度快）和（有确定终点的方法）。

简答：

1. 什么是滴定分析法

滴定分析法是将标准溶液滴加到被测物质的溶液中（或者用被滴定物质滴加到标准溶液中），直到标准溶液与被测物质按化学计量关系定量反应完为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量的分析方法

2. 简述滴定分析法对化学反应的要求

1. 反应必须具有确定的化学计量关系； 反应必须定量的进行； 反应必须有较快的反应速度； 反应必须具有适当简便的方法确定滴定终点

3. 简述定量分析的基本过程。

定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的含量。要完成一项定量分析工作，通常包括以下几个步骤：（1）取样；（2）试样分解及分析试液的制备；（3）分离及测定；（4）分析结

果的评价

基准物质和标准溶液

单选：

1. 以下试剂能作为基准物质的是（D）
- A. 优级纯 NaOH B. 分析纯 CaO
- C. 分析纯 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分析纯的金属铜
2. 可以用直接法配制的标准溶液是（C）
- A. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ B. NaNO_3
- C. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ D. KMnO_4
3. 以下物质必须采用间接法配制标准溶液的是（B）
- A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- C. Zn D. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4. 用硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）做基准物质标定 HCl 时，如硼砂部分失水，则标出的 HCl 浓度(B)
- A. 偏高 B. 偏低
- C. 误差与指示剂有关 D. 无影响

填空：

1. 作为基准物质，除了必须满足以直接法配制标准溶液的物质所应具备的条件外，为了降低称量误差，在可能的情况下，最好还具有（较大的摩尔质量）。
1. 标准溶液是指(已知准确浓度)的溶液；得到标准溶液的方法有（直接法）和（标定法）。
2. 常用于标定 HCl 溶液浓度的基准物质有（ $\text{A} \text{CO}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）；常用于标定 NaOH 的基准物质有（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）。
2. NaOH 因保存不当吸收了 CO_2 ，若以此 NaOH 溶液滴定 HAc 至计量点，则 HAc 的分析结果

将（偏高）。

判断：

- 1. 标准溶液都可以长期保存。（错）
- 2. 基准物质能用于直接配置或标定标准溶液。（对）
- 3. 标定 EDTA 的基准物质是草酸钠。（错）
- 4. 可以用来直接标定 NaOH 溶液浓度的基准物质是邻苯二甲酸氢钾。（对）

简答：

标定 HCl 溶液的浓度时，可用 Na_2CO_3 或硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）为基准物质，选哪一种作为基准物质更好为什么

选硼砂作为基准物质更好。 原因：HCl 与两者均按 1:2 计量比进行反应，硼砂摩尔质量大，称量时相对误差小。

滴定分析中的计算

单选：

- 1. 在 1L L HCl 溶液中，需要加多少毫升水，才能使稀释后的 HCl 溶液对 CaO 的滴定度 $T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = \text{ml}$ 。 [$M_{\text{r}(\text{CaO})} =]$ (C)
A. B.
C. C.
- 2. 今有 L HCL 溶液 1L；欲将其配制成浓度为 L HCl 溶液，需加入 L HCl 溶液多少毫升 (C)
A. B.
C. D.
- 3. 欲配制草酸钠溶液以标定 L KMnO_4 溶液，如要使标定时两种溶液消耗的体积相等，则草酸钠应配制的浓度为 (A)
A. L B. L
4

C. L D. L

4. 将含铝试样溶解后加入过量的 EDTA 标准溶液，使 Al^{3+} 与 EDTA 完全络合。然后用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定，则 Al_2O_3 与 EDTA 之间的物质的量之比为(B)

- A. 1:1 B. 1:2
C. 1:3 D. 1:4

填空：

1. 以硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 为基准物质标定 HCl 溶液，反应为 $Na_2B_4O_7 + 5H_2O = 2NaH_2BO_3$ ， $NaH_2BO_3 + HCl = NaCl + H_3BO_3$ 按反应式进行反应， $Na_2B_4O_7$ 与 H 之间的物质的量之比为 (1:2)。
2. 称取纯 $K_2Cr_2O_7$ ，配制成 1000ml 溶液，则此 $c(K_2Cr_2O_7)$ 为 () mol/L; $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$ 为 () mol/L。 [$Mr(K_2Cr_2O_7) =$]
3. $KMnO_4$ 溶液作为氧化剂，在不同介质中可被还原至不同价态，在酸性介质中还原时，其基本单位为 ($\frac{1}{5}KMnO_4$)。
4. 浓度为 L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液，其对铁的滴定度 $T_{(K_2Cr_2O_7/Fe)}$ 为 () g/ml。

第三章

1. 某人对样品进行了 5 次测定，求得的各次测定值的偏差分别为:;;;, 此偏差计算结果(B)
- A. 正确 B. 不正确
C. 说明测定误差小 D. 说明测定误差大
2. 关于提高准确度的方法，以下描述正确的是 (B)
- A. 增加平行测定次数，可以减小系统误差
B. 作空白试验可以估算出试剂不纯等因素带来的误差

- C. 只要提高测定值的精密度，就可以提高测量的准确度
- D. 通过对仪器进行校正可减免偶然误差
3. 作对照试验的目的是（C）
- A. 提高分析方法的精密度 B. 使标准偏差减小
- C. 检查分析方法的系统误差 D. 消除随机误差
4. 下列定义不正确的是（D）
- A. 绝对误差是测定值与真实值之间的误差
- B. 相对误差是绝对误差在真实值中所占的百分比
- C. 偏差是指测定值与各次测量结果的平均值之差
- D. 总体平均值就是真实值
5. 下列定义正确的是（A）
- A. 精密度高，偶然误差一定小 B. 精密度高，准确度一定好
- C. 精密度高，系统误差一定小 D. 分析工作中要求分析误差为零
6. 对某试样进行平行三次测定，得 CaO 平均含量为%，而真实含量为%，则 $\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\%$ 为（B）
- A. 相对误差 B. 绝对误差
- C. 相对偏差 D. 绝对偏差
7. 分析测定中的偶然误差，就统计规律来讲（D）
- A. 数值固定不变 B. 数值随机可变
- C. 无法确定 D. 正负误差出现的几率相等
8. 误差的正确定义（B）
- A. 测量值与其算术平均值之差 B. 测量值与真实值之差
- C. 含有误差之差与真实值之差 D. 算术平均值与其真实值之差
9. 下列属于仪器和方法误差的是（B）
- A. 滴定终点判断不当 B. 天平砝码质量不准确
- C. 溶解时没有完全溶解 D. 滴定管读数时个人习惯偏高偏低
10. 下列消除系统误差方法不正确的是（D）
- A. 称量时试纸吸收了水分（烘干再称）

- B. 天平砝码受到腐蚀（更换砝码）
- C. 重量法测定时沉淀不完全（更换沉淀剂，使其沉淀完全）
- D. 滴定管读数时最后一位估读不准（多次测量求平均值）

填空：

1. 减小偶然误差的方法是（增加平行测定次数）。
2. 用分光法测定某试样中微量铜的含量，六次测定结果分别为%，%，%，%，%，%，单次测定的平均偏差为（）。
1. 消除系统误差的方法包括（对照试验），（空白试验），（校准仪器）和分析结果的校正。
3. 分析天平的一次测量误差为 $\pm$ ，为了使称量的相对误差小于 $\pm$ %，则称取的样品质量必须在（）g 以上。

判断：

1. 对某项测定来说，它的系统误差大小是不可测量的。（错）
2. 在分析测定中，测定的精密度越高，则分析结果的准确度越高。（错）
3. 增加平行测定次数可以提高分析结果的准确度。（错）
4. 相对平均偏差越小，分析结果准确度越高。（错）
5. 溶解试样的水中含有干扰组分所引起的误差称为系统误差。（对）
6. 基准物质不纯所引起的试剂误差一般用对照试验进行校正。（对）
7. 绝对误差就是误差的绝对值。（错）
8. 移液管转移溶液之后残留量稍有不同属于随机误差。（对）
9. 增加平行测定次数可以减小随机误差。（对）
10. 为了检验蒸馏水、试剂是否有杂质，可以做空白试验。（对）

简答：

什么是精密度和准确度，二者与系统误差、随机误差有何关系

答：准确度是表示测定结果与真实值接近的程度；精密度是表示平行测定值之间的接近程度，及测定的重现性；系统误差影响分析结果的准确度，随机误差影响分析结果的精密度。

单选：

1. 用 100ml 容量瓶配制溶液，其体积应记录为（C）

- A. 100ml B.
C. D.

2. 下列叙述不正确的是（B）

- A. 溶液 pH 为，读数有两位有效数字
B. 试样的质量有四位有效数字
C. 用滴定管测的标准溶液的体积为是四位有效数字
D. 从 50ml 移液管中可以准确放出标准溶液

3. 下列各数中，有效数字位数为四位的是（A）

- A. $\text{CaO}\% = \%$ B. $[\text{H}^+] = \text{L}$
C. $\text{Ph} =$ D. 420g

4. 用 20ml 移液管移取的溶液的体积应记录为（C）

- A. 20ml B.
C. D.

5. $\text{PKa} =$ ，其 Ka 值应该包括（ ）位有效数字。（C）

- A. 4 B. 3 C. 2 D. 1

6. $\text{PH} =$ ， H^+ 的浓度应该包括（ ）位有效数字。（C）

- B. 3 C. 2

7. 用返滴定法滴定某酸，为了保证测定的准确度，再用浓度相近的 HCl 返滴定，消耗了，正确的报告结果为（C）

- A. 10% B. % C. % D. %

8. $X =$ 的计算结果应取有效数字的位数是（B）

- A. 5 B. 3 C. 6 D. 4

9. 准确量取溶液应选取的仪器是 (D)

- A. 50ml 量筒 B. 100ml 量筒
C. 25ml 碱式滴定管 D. 10ml 移液管

10. 下列算式的结果应保留的有效数字位数是(D):

$$w(X) = \frac{0.1000 (25.00 - 24.50) 246.47}{1.000 \cdot 1000} \cdot 100\% \text{ 。 (D)}$$

- A. 五位 B. 四位 C. 三位 D. 二位

11. 由计算器计算得的结果，按有效数字运算规则将结果修约为 (B)

- A. B. C. D.

12. 测定试样中 CaO 的质量分数称取试样，滴定耗去 EDTA 标准溶液, 以下结果表示正确的是 (B)

- A. 10% B. % C. % D. %

13. 算式 $w(X) = \frac{0.1208 (25.00 - 24.50) 246.47}{1.000 \cdot 1000} \cdot 100\%$ ，计算结果中各有几位有效数字 (D)

- A. 一位 B. 两位 C. 三位 D. 四位

14. 已知某溶液 pH 为，其 H⁺的浓度正确值为 (D)

- A. L B. L C. L D. L

填空:

影响沉淀纯度的主要因素是（共沉淀）和（后沉淀）。

判断:

1. 有效数字是指所使用的仪器可以显示的数字。（错）
2. 有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字。（错）
3. lgK_a=有效数字位数为二位。（对）

- 1. 正态分布曲线反映出（填空：随机）误差的分布特点。
- 2. 当数据无限多时将无限多次测定的平均值称为（总体平均值）。
- 3. 在确认消除系统误差的前提下总体平均值就是（真值）。
- 4. 当测定次数非常多时，总体标准偏差与总体平均偏差的关系式为（ = ）。
- 5. 正态分布曲线最高点的横坐标值为（总体平均值）
- 6. （总体标准偏差）决定正态分布曲线的形状，其数值越小，数据的（精密度）越好，曲线瘦高，其数值越大，数据分散，曲线扁平。
- 7. 测定合金中铜的含量，5 次测定平均值 X=, s=, 置信度 95%时的置信区间是（ ）。(P=94%时, =)
- 8. 某地下水中 F-含量，经 5 次测量，其平均值为 L, s=L, 置信度为 90%的置信区间为（ ）。(P=90%,)
- 9. 某建筑材料中锰的质量分数平均值为%, 测定次数为 3 次, S=%, 置信度 95%时的置信区间是（% %）。(P=95%,)
- 10. 总体标准偏差与总体平均偏差的关系（ = ）。正态分布的表达式为
$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$
, 其中 σ 表示（总体标准偏差）， μ 表示（总体平均值）。
- 11. 平均值的置信区间是指（ $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ ）。
- 12. 测定合金中铜的含量，4 次测定平均值 X=%, s=%, 置信度 95%时的置信区间是（ % % ）。(P=95%时,)
- 13. 测定合金中铜的含量，4 次测定平均值 X=%, s=%, 置信度 90%时的置信区间是（% % ）。(P=90%时,)
- 14. 标准正态分布曲线的表达式为（ $y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ ）。
- 15. 正态分布曲线对应的峰面积表示在某一区间的测量值或某一范围内（随机误差）出现的概率。

判断：

- 1. 总体标准偏差越小，数据的精密度越好，正态分布曲线曲线瘦高；反之，其数值越大，曲线扁平。（对）
- 2. 总体平均值就是真值。（错）
- 3. 正态分布曲线中，绝对值相等的正负误差出现的概率相等。（对）
- 4. 置信度越高，置信区间也就越宽，其所估计的区间包含真值的可能性也就越大。（对）

简答：

- 1. 在置信度相同的条件下，置信区间是大一点还是小一点好为什么

1. 小一点好，因为平均值的置信区间表示为 $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ ，置信区间的大小取决于 $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ ，

在置信度相同、测量次数一定时，置信度只与 s 有关，所以置信区间小一点，说明测量方法的精密度较好。

- 2. 什么是置信区间，写出其数学表达式。

2. 置信区间是在一定置信水平时，以测量结果为中心，包括总体平均值在内的可信范围，其

数学表达式为 $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ 。

计算：

- 1. 按照正态分布求区间（ -0.5 ， 1.5 ）出现的概率。（已知：| | 0.5，面积为；| | 1，面积为；| |=，面积为）

u $\frac{x}{0.5}$

0.5 x 0.5

0.5 x 1.5

已知：| | 0.5，面积为0.1915；| | 1.5，面积为0.4332；

P 0.1915 0.4332 0.6247

2. 求某试样中 Cu 质量分数的标准值为%, =%, 且测量过程没有系统误差, 求分析结果大于%的概率。(已知: | |=时, 面积为: | |=时, 面积为; | |=时, 面积为)

$$|u| = \frac{|x - \mu|}{\sigma} = \frac{|1.70\% - 1.48\%|}{0.10\%} = 2.2$$

大于%的概率为测定某铜矿中铜含量的四次的测定结果分别为%, %, %, %, 计算置信度为 90%, 99% 时, 总体平均值的置信区间。(已知: , , ,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{40.53\% + 40.48\% + 40.57\% + 40.42\%}{4} = 40.50\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.06\%$$

置信度为 90%时,, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = (\quad)$ 置信度为 98%时,, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = (\quad) \%$

3. 已知某方法测定铁的标准偏差 =, 用此方法测得某样品中铁的含量为%, 假设该结果分别是一次测定、五次测定或者十次测定而得到的, 分别计算 95%置信度时平均值的置信区间, 并对计算结果做出说明(置信度为 95%时, u=。

1. 由 $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ 得, 当 n=2 时, $12.87 \pm \frac{12.71 \times 0.15}{\sqrt{2}} = 12.87 \pm 1.35$; 当 n=5 时,

$12.87 \pm \frac{2.78 \times 0.15}{\sqrt{5}} = 12.87 \pm 0.18$; 当 n=10 时 ,

$12.87 \pm \frac{2.26 \times 0.15}{\sqrt{10}} = 12.87 \pm 0.10$

2. 测定某一试样中 Fe₂O₃ 的百分含量时, 得到的数据如下(已消除了系统误差):, , , , 。设置信度为 95%。求算术平均值、平均偏差、标准偏差和平均值的置信区间。(已知:, ,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{12.32 + 12.38 + 12.44 + 12.45 + 12.52 + 12.75}{6} = 12.48 ;$$

$$\bar{d} = \frac{0.16 + 0.10 + 0.04 + 0.03 + 0.04 + 0.27}{6} = 0.11$$

$$s = \sqrt{\frac{0.16^2 + 0.10^2 + 0.04^2 + 0.03^2 + 0.04^2 + 0.27^2}{6-1}} = 0.15;$$

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12.48 \pm \frac{2.571 \times 0.15}{\sqrt{6}} = 12.48 \pm 0.16$$

1. 某标准样中含硫%，标准分析法 =%，现在按照标准方法进行分析，四次测定的质量分数分别是%，%，%，%，置信度为 95%时，分析结果平均值的置信区间是多少如果 未知，如何报告该分析结果。（置信度为 95%时，u=， $\bar{x}$ 0.074%，s 1.8 10⁻³% ；

$$\bar{x} \pm \frac{us}{\sqrt{n}} = 0.074\% \pm \frac{1.96 \times 0.002\%}{\sqrt{4}} = (0.074 \pm 0.002)\%$$
 ；如果不知道标准分析法的

，则可用 t 分布的方法报告平均值的置信区间，置信度为 95%，n=4 时，

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 0.074\% \pm \frac{3.18 \times 0.0018\%}{\sqrt{4}} = (0.074 \pm 0.003)\%$$
 单选：

1. 判断两种分析方法的分析结果是否存在显著性差异，应采用（ ）检验法。（B）
- A. F B. t C. Q D. G
2. 对两组数据进行显著性检验的基本步骤是（A）
- A. 可疑数据的取舍 精密度检验 准确度检验
- B. 可疑数据的取舍 准确度检验 精密度检验
- C. 精密度检验 可疑数据的取舍 准确度检验
- D. 精密度检验 准确度检验 可疑数据的取舍
3. 有两组分析数据，要比较它们的精密度有无显著性差异，应采用（ ）检验法。（A）
- A. F B. t C. Q D. G
4. 测定某药物中钼（ g g⁻¹）的含量，4 次测量结果分别为,,,. 应采用 4 $\bar{d}$ 法，下列结论正确的是（C）
- A. 为异常值，应该舍去 B. 为异常值，应该舍去
- C. 四次测量结果均无异常 D. 以上说法都不正确
5. 下列不属于可疑值取舍的方法的是（B）

- A. $4\bar{d}$ B. F 检验法 C. 格鲁不斯法 D. Q 检验法

6. 测定某药物中钼（ g g^{-1} ）的含量，4 次测量结果分别为,,,.应用 $4\bar{d}$ 法验证这个数据是否该舍去，关于验证过程说法正确的是（C）

- A. $\bar{x}=$ B. $\bar{d}=$
C. 数据存在异常，应该舍去 D. 以上说法都不正确

7. 测定某药物中钼（ g g^{-1} ）的含量，4 次测量结果分别为,,,.应用 $4\bar{d}$ 法验证这个数据是否该舍去，关于验证过程说法不正确的是（D）（置信度为 95%， $T=$

- A. $\bar{x}=$ B. $S=$
C. 数据不存在异常，不应该舍去 D. 以上说法都不正确

8. 经一组数据由小到大按顺序排列为： $X_1, X_2, \cdots X_{n-1}, X_n$ ，若 X_n 为可疑值，则统计量 Q 为（A）

- A. $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ B. $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_{n-1}}$ C. $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$ D. $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_{n-1}}$

9. 经一组数据由小到大按顺序排列为： $X_1, X_2, \cdots X_{n-1}, X_n$ ，若 X_1 为可疑值，则统计量 Q 为（C）

- A. $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ B. $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_{n-1}}$ C. $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$ D. $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_{n-1}}$

10. 经一组数据由小到大按顺序排列为： $X_1, X_2, \cdots X_{n-1}, X_n$ ，若 X_1 为可疑值，则统计量 T 为（A）

- A. $\frac{\bar{x} - x_1}{s}$ B. $\frac{\bar{x} - x_n}{s}$ C. $\frac{x_1 - \bar{x}}{s}$ D. $\frac{x_n - \bar{x}}{s}$

11. 下列说法不正确的是（D）

- A. 根据正态分布规律，偏差超过 3 的测量值通常可以舍去
B. 根据正态分布规律，偏差超过 4 的测量值通常可以舍去
C. 对于少量实验数据，偏差大于 4 的测量值通常可以舍去
D. 以上说法都不正确

12. 在下列方法中，不能减免分析测定中系统误差的是（B）

- A. 进行对照实验 B. 增加测定次数 C. 做空白试验 D. 校准仪器

13. 可用于减小测定过程中偶然误差的方法是 (D)
- A. 对照试验 B. 空白试验 C. 校正仪器 D. 增加平行测定次数
14. 下列说法不正确的是 (D)
- A. 称量时称取样品的质量不能太小，可以减少测量误差
- B. 滴定时消耗的滴定剂体积必须大于 20ml，可以减小测量误差
- C. 对测量对象的量进行合理的选择，可以减小测量误差
- D. 以上说法都不对
15. 提高分析结果准确度的方法不包括下面的 (D)
- A. 选择合适的方法 B. 消除系统误差
- C. 减小测量误差 D. 消除随机误差

填空：

1. F 检验是通过比较两组数据的 (公差 s^2)，以确定它们的 (精密度) 是否存在显著性差异。
2. 3~5 次的分析测定中，可疑值的取舍常采用 (Q) 检验法。
3. 统计学中对可疑值的取舍的方法包括 ($\bar{d}$ 法)、(格鲁不斯法)、(Q 检验法) 等方法。

简答：

简述消除系统误差和减小随机误差的方法。

消除系统误差的方法是对照试验、空白试验、校准仪器和分析结果的校正：减小随机误差的方法是增加平行测定次数。

单选：

第五章

填空：

- 1. 根据酸碱质子理论， $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的共轭碱是 $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ 。
- 2. 酸碱滴定法是以（酸碱）反应为基础的一种滴定分析法，其反应实质可表示为 $(\text{H}^++\text{OH}^-=\text{H}_2\text{O})$ 。
- 3. 活度可以认为是离子在化学反应中起作用的（有效浓度）。活度与浓度的比值称为活度系数，它的大小可以说明实际溶液偏离（理想浓度）的尺度。
- 4. 溶液中的中性分子，由于电荷数为零，所以其活度系数近似为（1）。
- 5. L 的 AlCl_3 溶液的离子强度 a 为（ ）mol/L。

单选：

- 1. H_3PO_4 的 pK_{a1} ， pK_{a2} ， pK_{a3} 分别是,,，当 H_3PO_4 溶液的 $\text{pH}=\text{}$ 时， $[\text{HPO}_4^{2-}]:[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 是 (D)
A. 10:1 B. 1:5 C. 1:2 D. 1:10
- 2. H_3PO_4 的 pK_{a1} ， pK_{a2} ， pK_{a3} 分别是,,，当 H_3PO_4 溶液的 $\text{pH}=\text{}$ 时，溶液中的主要存在形式是 (A)
A. H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} B. H_2PO_4^-
C. HPO_4^{2-} D. HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-}
- 3. H_3PO_4 的 pK_{a1} ， pK_{a2} ， pK_{a3} 分别是,,，当 H_3PO_4 溶液的 $\text{pH}=\text{}$ 时，溶液中的存在形式的浓度大小，正确的是 (B)
A. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]>[\text{HPO}_4^{2-}]$ B. $[\text{HPO}_4^{2-}]>[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
C. $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]>[\text{HPO}_4^{2-}]$ D. $[\text{PO}_4^{3-}]>[\text{HPO}_4^{2-}]$
- 4. 某二元弱酸的 pK_{a1} ， pK_{a2} 分别是和。 $\text{pH}=\text{}$ 的 L 的 H_2B 溶液中， HB^- 的平衡浓度是 (C)
A. L B. L
C. L D. L

填空：

- 1. 酒石酸 (H_2A) 的 $\text{pK}_{a1}=\text{}$ ， $\text{pK}_{a2}=\text{}$ 。在酒石酸中，当 $[\text{HA}^-]$ 达到最大值是的 $\text{pH}=\text{}$ ()。
- 2. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pK}_{a1}=\text{}$ ， $\text{pK}_{a2}=\text{}$ 。当 $\text{pH}=\text{}$ 时，草酸溶液的主要存在形式是 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 HC_2O_4^-)。

3. 酒石酸 (H_2A) 的 pK_{a1} = , pK_{a2} = 。 $[\text{H}_2\text{A}]=[\text{A}^{2-}]$ 时的 pH = ()。
4. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 pK_{a1} = , pK_{a2} = 。 当 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 达到最大时的 pH = ()。

判断：

1. HAc 溶液中，当 $\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}}$ 时， $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^-]$ 。(对)
2. 弱酸中各组分在溶液中的分布分数与弱酸的总浓度有关。(错)
3. EDTA 在溶液中是六元酸，因此 EDTA 在溶液中只能以六种形式存在。(错)
4. 酸的浓度与酸度在概念上是相同的。(错)

单选：

1. 在纯水加入一些酸，则溶液中 (A)
- A. $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 的乘积不变 B. $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 的乘积增大
- C. $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 的乘积减小 D. $[\text{OH}^-]$ 浓度增大
2. 以 L 的 NaOH 滴定 L 的 H_3PO_4 (K_{a1} = ; K_{a2} = ; $\text{K}_{\text{a3}}=5\times 10^{-13}$) 至生成 NaH_2PO_4 时溶液的 pH 值为 (D)
- A. B. C. D.
3. 按酸碱质子理论， NaH_2PO_4 是 (D)
- A. 中性物质 B. 酸性物质 C. 碱性物质 D. 两性物质
4. 下列各组酸碱对中，不属于共轭酸碱对的是 (D)
- A. $\text{H}_2\text{Ac}^+ \text{---} \text{HAc}$ B. $\text{NH}_3 \text{---} \text{NH}_2^-$
- C. $\text{HNO}_3 \text{---} \text{NO}_3^-$ D. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{---} \text{SO}_4^{2-}$
5. 下列阴离子的水溶液中，若浓度相同，碱度最强的是 (B)
- A. CN^- ($\text{K}_{\text{HCN}} =$) B. S^{2-} ($\text{K}_{\text{HS}^-} =$; $\text{K}_{\text{H}_2\text{S}} =$)
- C. F^- ($\text{K}_{\text{HF}} =$) D. CH_3COO^- ($\text{K}_{\text{HAc}} =$)
6. 以 L 的 NaOH 滴定 L 盐酸羟胺 (羟胺: pK_{b} =) 溶液，则滴定至化学计量点的 pH 是 (D)
- A. B. C. D.
7. 以 NaOH 滴定 H_3PO_4 (K_{a1} = ; K_{a2} = ; K_{a3} =) 至生成 NaH_2PO_4 时溶液的 pH 值为 (A)

A. B. C. D.

8. 已知某酸的浓度为 L，而其酸度大于 L，则这种酸为 (A)

A. H_2SO_4 B. HCl C. HAc D. HF

填空：

- 1. 已知 HAc 的 pK_a =, 则 L NaAc 溶液的 pH = ()。
- 2. NH_4HCO_3 水溶液的质子条件式 ($[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$)。
- 3. Na_2HPO_4 水溶液的质子条件式 ($[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$)。
- 4. $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液的质子条件式 ($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$)。

判断：

- 1. KH_2PO_4 水溶液的质子条件式为： $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$ 。(错)
- 2. NaHCO_3 中含有氢，故其水溶液呈酸性。(错)
- 3. 计算 L NaCN (HCN 的 K_a =) 溶液的 OH^- 浓度可用最简式计算。(错)
- 4. 计算 L 甲酸 (甲酸的 K_a =) 溶液的 H^+ 浓度可用最简式计算。(对)

计算：

1. 计算 L 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液的 pH 值。(草酸的 K_{a1} =; K_{a2} =)

答： $\frac{2\text{K}_{a2}}{(\text{K}_{a1} c)^{1/2}} <$, 所以可当一元酸处理： $c/\text{K}_{a1} < 100$, $c\text{K}_{a1} > 10\text{K}_w$
 $[\text{H}^+]^2 + \text{K}_{a1} [\text{H}^+] - c\text{K}_{a1} = 0$, 解得： $[\text{H}^+] = \text{L}$, 故 $\text{pH} =$

2. 计算 L 酒石酸氢钾溶液的 pH 值。(酒石酸氢钾的 K_{a1} =; K_{a2} =)

答： $c\text{K}_{a2} > 10\text{K}_{a1}$, $c/\text{K}_{a1} < 10$, $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\text{K}_{a1} \text{K}_{a2} c}{\text{K}_{a1} c}}$, 带入数据得： $[\text{H}^+] = \text{L}$

故：pH=

3. 计算 L H_2O_2 溶液的 pH 值。（ H_2O_2 的 K_a =）

答： $c/K_a < 10K_w$, $cK_a > 100$, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c K_w}$, 带入数据得： $[\text{H}^+] = L$

故：pH=

4. 计算 L Na_2HPO_4 溶液的 pH 值。（ H_3PO_4 的 K_{a1} =; K_{a2} =; K_{a3} =）

答： $c/K_{a3} < 10K_w$, $c/K_{a2} > 10$, $[\text{H}^+] = [K_{a2}(K_{a2} + K_w)/c]^{1/2}$, 带入数据得： $[\text{H}^+] =$

故：pH=

单选：

1. 对标准缓冲溶液 pH 的计算，正确的说法是：（C）

- A. 一般不能计算，只能由实验值得到
- B. 计算时一定要用精确式
- C. 计算时必须考虑离子强度的影响
- D. 根据缓冲范围决定计算公式

2. 欲配制 pH= 的缓冲溶液，应选用下列何种弱酸或弱碱和它们的盐来配制。（B）

- A. Na_2OH (K_b =)
- B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K_b =)
- C. HAc (K_a =)
- D. HNO_2 (K_a =)

3. H_3PO_4 的 pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} 分别是,, , 欲用 H_3PO_4 和 NaOH 配制 pH= 的缓冲溶液时，应使用 H_3PO_4 和 NaOH 的物质的量之比为：（ C）

- A. 1： 1
- B. 1： 2
- C. 2： 1
- D. 2： 3

4. H_3PO_4 的 pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} 分别是,, , 欲用 H_3PO_4 和 NaOH 配制 pH= 的缓冲溶液时，应使用 H_3PO_4 和 NaOH 的物质的量之比为：（D）

- A. 1： 2
- B. 2： 3
- C. 3： 2
- : 1

填空：

- 1. 缓冲溶液的缓冲容量的大小与缓冲溶液的（总浓度）及（共轭酸碱浓度比）有关。
- 2. 缓冲指数的数学定义为（ $\beta = dc/dpH$ ），对于 $HB \rightleftharpoons B$ 缓冲体系，当（ $pH=pK_a$ ）时，缓冲指数最大。
- 3. NH_3 的 $pK_b =$ ，则 $NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$ 缓冲液 pH 缓冲范围是（ $\sim$ ）。
- 4. 当（ $pH=pK_a$ ）时，缓冲指数最大，其数值为（ $$ ）。

判断：

- 1. 缓冲溶液是由某一种弱酸或弱碱的共轭酸碱对组成的。（对）
- 2. 缓冲溶液任意稀释 pH 值保持不变。（错）
- 3. 缓冲溶液的缓冲容量越大，其缓冲范围也越大。（错）
- 4. 缓冲溶液在任何 pH 值下都能起到缓冲作用。（错）

计算：

- 1. 配制 pH=总浓度为 L 的六次甲基四胺缓冲溶液 500mL，应称取 $(CH_2)_6N_4$ 多少克加入 6mol/L HCl 多少毫升（已知 $(CH_2)_6N_4$ 的 $pK_b =$ ， $M_r[(CH_2)_6N_4]=140$ ）

答： $m[(CH_2)_6N_4]=$ ，
设该缓冲溶液中共轭酸的浓度为 X，则共轭碱的浓度为（ $$ ）

$pK_a=14-pK_b==$ ， $pH=pK_a+lg/X$ ，
 $=+lg/X$ ，解得： $X=.0675$

加入 6mol/L HCl： $\frac{V}{6} =$

- 2. 欲将 100mL L HCl 溶液的 pH 从增加至时，需要加入固体醋酸钠（NaAc）多少克（不考虑加入 NaAc 后溶液体化） [$M_r(NaAc) =$ ， $pK_a(HAc)=$]

答： 根据 $pH=pK_a+lg\{[Ac^-]/HAc\}$ ，即 $=+lg\{[Ac^-]/HAc\}$
 $[Ac^-]/HAc]=$ ，加入 NaAc 使 HCl 定量变为 HAc， $[HAc]=L$ ，同时还有过量 NaAc
 $[Ac^-]=[HAc]/2=L$

- 3. $m(NaAc)=$ 今有 L 乳酸溶液 500mL，需加入多少克 NaOH 才能使溶液的 pH 值等于（已

知： 乳酸的 pK_a =, M_r (NaOH)=)

答： 设加入 NaOH 物质的量为 X，根据 $pH=pK_a+lg\{[A^-]/[HA]\}$

即 $=+lg\{[A^-]/[HA]\}=+lg[X/$ ，解得：

故应加入 NaOH 的量为： =

4. 计算 L 二氯乙酸和 L 二氯乙酸钠缓冲溶液的 pH。（已知： $Cl_2CHCOOH$ 的 K_a =)

答： 先用最简式求得近似的 H^+ 浓度： $[H^+]=K_a [Cl_2CHCOOH]/[Cl_2CHCOO^-]$

$[H^+]=$ 可知 $[H^+]$ 和 $[Cl_2CHCOOH]$ 、 $[Cl_2CHCOONa]$ 在相同数量级上，故应采用近似

式计算：

$[H^+]=K_a ([Cl_2CHCOOH]-[H^+]) / ([Cl_2CHCOO^-]+[H^+])$ ，解得： $[H^+]=L$

$pH=$

单选：

1. 酸碱滴定中选择指示剂的原则是（B）

A. $K_a=K_{HIn}$

B. 指示剂的变色范围全部或部分落入滴定的 pH 突跃范围之内

C. 指示剂的变色范围与化学计量点完全符合

D. 指示剂的变色范围应完全落在滴定的 pH 突跃范围之内

2. 将酚酞指示剂加到某无色溶液中，溶液仍然无色，表明溶液的酸碱性为（D）

A. 酸性

B. 中性

C. 碱性

D. 不能确定其酸碱性

3. 将甲基橙指示剂加到某无色溶液中，溶液呈红色，表明溶液酸碱性为（D）

A. 酸性

B. 中性

C. 碱性

D. 不能确定其酸碱性

4. 用 L NaOH 滴定 L $HCOOH$ (pK_a =)。对此滴定适合的指示剂是（B）

A. 酚酞 (pK_a =)

B. 中性红 (pK_a =)

C. 甲基橙 (pK_a =)

D. 溴酚蓝 (pK_a =)

填空：

- 1. 用指示剂确定滴定终点时，选择指示剂的原则是指示剂的变色点与（化学计量点）接近；为使滴定误差在 0.1% 之内，指示剂的变色点应处于（滴定突跃）范围内。
- 2. 依通常计算，指示剂变色范围应为 $pH=pK_a \pm 1$ 。但甲基橙（ $pK_a=$ ）实际变色范围（ $\sim$ ）与此不符，这是由于（人眼对不同颜色的敏锐程度不同造成的）。
- 3. 已知甲基橙 $pK_a=$ ，当溶液 $pH=$ 时， $[In^-]/[HIn^-]$ 的比值为（）；当溶液 $pH=$ 时， $[In^-]/[HIn^-]$ 的比值为（10）。
- 4. 对酚酞这类型的单色指示剂而言，若指示剂用量太多，其变色范围向（pH 低）（指 pH 高或低）的方向移动。

判断：

- 1. 酸碱指示剂本身必须是有机弱酸或弱碱。（对）
- 2. 只要在滴定突跃范围内本身的酸碱指示剂即可作为酸碱滴定的指示剂。（对）
- 3. 酸碱滴定中，根据指示剂选择原则选出的指示剂，正确使用时，产生的误差在 % 范围内。（对）
- 4. 双色指示剂就是混合指示剂。（错）

单选：

- 1. 测定 $(NH_4)_2SO_4$ 中的氮时，不能用 NaOH 直接滴定，只是因为（D）
A. NH_3 的 K_b 太小 B. $(NH_4)_2SO_4$ 不是酸
C. $(NH_4)_2SO_4$ 中不含游离 H_2SO_4 D. NH_4^+ 的 K_a 太小
- 2. 用 L HCl 滴定 L NH_3 （ $pK_b=$ ）的突跃范围为 $\sim$ ，若用 L HCl 滴定 L $pK_b=$ 的某碱，pH 的突跃范围为（C）
A. $\sim$ B. $\sim$ C. $\sim$ D. $\sim$
- 3. 以甲基橙为指示剂，能用 HCl 标准溶液直接滴定的碱是（A）
A. PO_4^{3-} （ HPO_4^{2-} 的 $pK_{a1}=$ ； $pK_{a2}=$ ； $pK_{a3}=$ ）

- B. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ =; $\text{pK}_{\text{a}2}$ =)
- C. Ac^- (HAc 的 pK_{a} =) D. HCOO^- (HCOOH 的 pK_{a} =)
4. 以 HCl 标准溶液滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时，分别以甲基橙和酚酞作指示剂，耗用 HCl 的体积分别以 $V_{\text{甲}}$ 和 $V_{\text{酚}}$ 表示，则二者之间的关系是 (A)
- A. $V_{\text{甲}} > V_{\text{酚}}$ B. $V_{\text{甲}} = V_{\text{酚}}$ C. $V_{\text{甲}} < V_{\text{酚}}$ D. 无法确定
5. 下列酸碱滴定中，由于滴定突跃不明显而不能用直接滴定法进行滴定分析的是 (D)
- A. HCl 滴定 NaCN (HCN : pK_{a} =) B. HCl 滴定苯酚钠 (苯酚: pK_{a} =)
- C. NaOH 滴定吡啶盐 (吡啶: pK_{b} =) D. NaOH 滴定甲胺盐 (甲胺: pK_{b} =)
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，一下描述滴定曲线 pH 突跃大小，正确的是 (C)
- A. 化学计量点前后%的 pH 均增大
- B. 化学计量点前%的 pH 不变，化学计量点后%的 pH 增大
- C. 化学计量点前%的 pH 减小，化学计量点后%的 pH 增大
- D. 化学计量点前后%的 pH 均减小
7. 用标准 NaOH 溶液滴定同浓度的 HAc ，若两者的浓度均增大 10 倍，一下描述滴定曲线 pH 突跃大小，正确的是 (B)
- E. 化学计量点前后%的 pH 均增大
- F. 化学计量点前%的 pH 不变，化学计量点后%的 pH 增大
- G. 化学计量点前%的 pH 减小，化学计量点后%的 pH 增大
- H. 化学计量点前后%的 pH 均减小
8. 用 L NaOH 滴定 L HAc (pK_{a} =) 的突跃范围为 $\sim$ ，若用 L NaOH 滴定 L pK_{a} =的某酸， pH 突跃范围为 (D)
- A. $\sim$ B. $\sim$ C. $\sim$ D. $\sim$

填空：

1. 已知某三元酸的解离常数分别为 $\text{K}_{\text{a}1} = 1 \times 10^{-3}$ ， $\text{K}_{\text{a}2} = 1 \times 10^{-5}$ ， $\text{K}_{\text{a}3} = 1 \times 10^{-6}$ ，如将它配成溶液后，

- 用标准 NaOH 溶液滴定时有 (1) 个 pH 突跃。
2. 用强碱滴定弱酸时，要求弱酸的 $C_{sp} \cdot K_a \geq 10^{-8}$ ；用强酸滴定弱碱时，要求弱碱的 $C_{sp} \cdot K_b \geq 10^{-8}$ 。
3. 用 0.1 mol/L HCl 溶液滴定 0.1 mol/L NH_3 ($pK_b = 4.75$) 和甲胺 ($pK_b = 3.36$) 的混合溶液时，在滴定曲线上，出现 (2) 个滴定突跃。
4. 在用酚酞滴定一元弱碱时，决定滴定突跃范围的因素有 (弱碱的强弱) 和 (弱碱的浓度)。

1. 判断：

1. 酸碱滴定中酸碱浓度均增大 10 倍，突跃范围就增加 2 个 pH 值。(错)
2. 酸碱滴定中，若指示剂恰好在化学计量点变色，就不存在滴定误差。(错)
3. 0.1 mol/L NaOH 滴定同浓度的甲酸 ($pK_a = 3.75$) 和乙酸 ($pK_a = 4.75$)，前者比后者突跃范围大。(对)
4. 滴定分析中，反应常数 K_t 越大，反应越完全，则滴定突跃范围越宽，结果越准确。(对)

简答：

1. 为什么 NaOH 标准溶液能直接滴定醋酸，而不能直接滴定硼酸 (醋酸的 $pK_a = 4.75$ ，硼酸的 $pK_a = 9.24$)
因为醋酸的 pK_a 为 4.75，满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故可用 NaOH 标准溶液直接滴定；硼酸的 pK_a 为 9.24，不满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故不可用 NaOH 标准溶液直接滴定。
2. 为什么 HCl 标准溶液可直接滴定硼砂，而不能直接滴定醋酸钠试加以说明。(醋酸的 $pK_a = 4.75$ ，硼酸的 $pK_a = 9.24$ ，硼砂溶于水的反应为： $B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$)
硼砂溶于水的反应为： $B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_2BO_3^- + 3H_3BO_3$ ， $H_2BO_3^-$ 是 H_3BO_3 的共轭碱，故 $H_2BO_3^-$ 的 $pK_b = 4.75$ ，它是一个中强碱，可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故可用 HCl 标准溶液直接滴定；醋酸钠是醋酸的共轭碱， $pK_b = 9.24$ ， K_b 很小，不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故不可用 HCl 标准溶液直接滴定。
3. $CH_2ClCOOH$ 和吡啶能否用酸碱滴定法直接测定如果可以，应选用哪种指示剂为什么
($CH_2ClCOOH$ 的 $pK_a = 2.86$ ，吡啶的 $pK_b = 8.75$)
 $CH_2ClCOOH$ 为酸，其 pK_a 为 2.86，满足 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故可用 NaOH 标准溶液直接滴定，以酚酞为指示剂；吡啶为碱，其 pK_b 为 8.75，不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的标准滴定条件，故不可用酸碱

滴定法直接测定。

4. 用 NaOH 溶液滴定 $H_2C_2O_4$ (pK_{a1} = ; pK_{a2} =) 时会出现几个滴定突跃应采用何种指示剂指示终点

1. $cK_{a1} > 10^{-8}$, $cK_{a2} > 10^{-8}$, 所以 $H_2C_2O_4$ 两级解离出来的 H^+ 都能准确的滴定。 $cK_{a1}/cK_{a2} < 100$, 所以 $H_2C_2O_4$ 两级解离出来的 H^+ 不能分步滴定, 因此 NaOH 溶液滴定 $H_2C_2O_4$ 只出现 1 个滴定突跃, 可选用酚酞为指示剂。

计算

:

1. 一元弱酸 (HA) 试样, 加水 50mL 使其溶解, 然后用 L NaOH 标准溶液滴至化学计量点, 用去 NaOH 溶液。在滴定过程中发现, 当加入 NaOH 溶液, 使溶液的 pH 值为。求: (1) HA 的分子量; (2) HA 的 K_a ; (3) 计算化学计量点时的 pH 值; (4) 应选用何种指示剂

答: (1) 设该一元弱酸的分子量为 M, 则

, 解得: $M = mol$

(2) $pH = pK_a + \lg(c_A / c_{HA})$, $c_A =$ $c_{HA} =$ 于是 $= pK_a + \lg$, $pK_a =$, $K_a =$

(3) 化学计量点时, HA 与 NaOH 完全反应生成 NaA,

$c_{HA} =$,
 $C/K_b > 100$, $cK_b > 10K_w$, 故可采用最简式 $[OH^-] = (K_b c)^{1/2} = L$
 $pOH =$, $pH =$, 化学计量点的 $pH =$, 故可用酚酞作指示剂。

2. 以 L NaOH 溶液滴定 L 的某二元弱酸 H_2A 溶液, 已知当中和至 $pH =$ 时, $\frac{H_2A}{HA} =$, 中和至 $pH =$ 时, $\frac{HA}{A^{2-}} =$ 。计算 (1) 中和至第一化学计量点时, 溶液的 pH 值是多少选用何种指示剂 (2) 中和至第二化学 计量点时, 溶液的 pH 值是多少选用何种指示剂

答: 根据 $\frac{H_2A}{HA} =$, $[H^+]^2 = K_{a1} [H^+]$, $K_{a1} = [H^+]$

根据 $\frac{HA}{A^{2-}} =$ 可得, $K_{a1} [H^+] = K_{a1} K_{a2}$, $K_{a2} =$

(1) 滴至第一化学计量点时, 生成 NaHA, 为两性物质, $c_{HA} = L$,

$cK_{a2} \gg 10K_w$ ，但 c 与 K_{a1} 比较，不能忽略，故： $[H^+] = [K_{a1}K_{a2} / (K_{a1} + c)]^{1/2}$
pH=选用甲基橙作指示剂

(2) 滴至第二化学计量点时，生成 Na_2A ， $c_{A^{2-}} = L$ ，

因为 $c_{A^{2-}}K_{a1} = c_{A^{2-}}K_w / K_{a2} = (10^{-4} / >) > 10K_w$ ，

$c_{A^{2-}} / K_{b2} = (10^{-14} / >) > 100$

$[OH^-] = (cK_{b1})^{1/2} = L$

pOH= pH= 选用酚酞为指示剂

3. 以 L $NaOH$ 溶液滴定 L HAc ($K_a =$) 溶液，计算滴定前，滴定突跃范围（滴定误差在 %范围）及化学计量点的 pH 值。

答： 滴定前 L HAc ($pK_a =$ 溶液， $c/K_a > 100$ ， $cK_a > 10K_w$ ，

可用最简式： $[H^+] = (K_a c)^{1/2} = L$ ，pH=

滴定误差%，加入 $NaOH$ 时

因为 $NaOH$ 的滴入，溶液为 HAc 及其共轭碱 Ac^- 组成的缓冲溶液，

$pH = pK_a + \lg [Ac^-] / [HAc] = + \lg =$

滴定误差+%，加入 $NaOH$ 时， $NaOH$ 过量，

$[OH^-] =$ ，pOH=，pH=

滴定突跃范围：~

化学计量点， $NaOH$ 和 HAc 定量反应全部生成 $NaAc$ ，又因溶液的体积增大 1 倍，

故： $c_{Ac^-} = L$ ，此时溶液的碱度主要由 Ac^- 的解离所决定。

$K_b = K_w / K_a =$ ， $c/K_b > 100$ ， $cK_b > 10K_w$ ，

所以 $[OH^-] = (cK_b)^{1/2} =$ ，

pOH= pH=

4. 以 L HCl 溶液滴定 L NH_3 ($K_b =$) 溶液，计算滴定前，滴定突跃范围（滴定误差在 %范围）及化学计量点的 pH 值。

答： 滴定前 L NH_3 溶液， $c/K_b > 100$ ， $cK_b > 10K_w$

可用最简式 $[OH^-] = (cK_b)^{1/2} = L$ ，pOH= pH=

滴定误差%，加入 HCl 时

因为 HCl 的滴入，溶液为 NH_3 及其共轭酸 NH_4^+ 组成的缓冲溶液，

$$\text{pH}=\text{pK}_b+\lg[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]=+\lg=$$

滴定误差+%，加入 NaOH 时，HCl 过量，

$$[\text{H}^+]=, \text{pOH}=, \text{pH}=$$

滴定突跃范围：~

化学计量点，HCl 和 NH_3 定量反应全部生成 NH_4Cl ，又因溶液的体积增大 1 倍，

故： $c_{\text{NH}_4^+}=\text{L}$ ，此时溶液的酸度主要由 NH_4^+ 的解离所决定。

$$K_a=K_w/K_b=, c/K_a>100, cK_a>10K_w,$$

$$\text{所以}[\text{H}^+]=(cK_a)^{1/2}=, \text{pH}=$$

单选：

1. 用 HCl 溶液滴定某碱液，量取两份碱液，一份以甲基橙为指示剂，消耗 HCl 体积为 V_1 ，另一份以酚酞为指示剂，消耗 HCl 体积为 V_2 。若 $V_1=V_2$ ，则该碱液为（ C ）
A. Na_2CO_3 B. NaHCO_3 C. NaOH D. $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
2. 某碱样溶液，以酚酞作指示剂，用标准盐酸溶液滴定至终点，耗去的体积为 V_1 ，继以甲基橙为指示剂，又耗去盐酸体积为 V_2 。若 $V_2<V_1$ ，则此碱样溶液使（ A ）
A. $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ B. NaHCO_3 C. $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$ D. Na_2CO_3
3. 用克氏定氮法测定一有机物中的氮的含量时，称取试样，用 50mL L HCl 吸收氮，过量的酸用 L NaOH 标准溶液回滴，用去，则该试样中氮的百分含量为（ C ）
A. % B. 31% C. % D. 25%
4. 工业上测定硼酸含量时，一般在硼酸中加入甘露醇等生成配合酸，再以酚酞作指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定。不用 NaOH 直接滴定的原因是（ A ）
A. 滴定误差大 B. 生成物剧毒
C. 存在副反应 D. 反应速度慢

填空：

1. 采用酸碱滴定法测定钢铁中磷的含量时，试样溶解后，磷应以 (PO_4^{3-}) 形式存在。
2. 测定蛋白质中含氮量时，通常用蒸馏法，产生的 NH_3 用 (HCl) 吸收，过量的 (HCl) 用 (NaOH) 标准溶液回滴。
3. 今有 $a\text{g}$ 的某 Na_2CO_3 试样，以甲基橙为指示剂，用浓度为 $c\text{mol/L}$ 的 HCl 溶液滴定，耗去 $b\text{mL}$ (已知的摩尔质量为 mol)。则 $\text{Na}_2\text{CO}_3\%$ = (a)。
4. 铵盐中氮的测定通常采用 (酸碱) 滴定法，常用的有 (蒸馏法) 和 (甲醛法) 两种方法。

判断：

1. 在水溶液中用酸碱滴定法测定 NaAc 的含量：加入一定量的标准 HCl 溶液，然后再用 NaOH 标准溶液返滴定过量的 HCl 。(错)
2. 硼酸是一种弱酸，不能直接滴定，可以加入甘露醇强化滴定。(对)
3. 用 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 基准物质溶液，以甲基橙作指示剂，其物质质量关系为： $n(\text{HCl})$ ： $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1:1$ 。(错)
4. H_2SO_4 是二元酸，因此用 NaOH 滴定有两个突跃。(错)

简答：

1. 有人试图在水溶液中用酸碱滴定法测定 NaAc 的含量，即加入一定量的标准 HCl 溶液，然后用标准溶液返滴定过量的 HCl 。上述测定操作是否正确，为什么 (HAc 的 pK_a =)

答：操作不正确， NaAc 和 HCl 反应生成一定量的 HAc ， HAc 的酸性不是很弱，用 NaCl 返滴 HCl 时， HAc 也被中和。

2. 为了测定大理石中 CaCO_3 的含量，能否直接用标准 HAc 溶液滴定正确的操作应如何进行

答：不能。用标准溶液滴定固体物质时，应采用返滴定法。先在 CaCO_3 入过量的 HCl 标准溶液，让 HCl 与 CaCO_3 充分反应，再用标准溶液回滴过量的酸。

3. ；简述酸碱滴定法和氧化还原滴定法的主要区别。

答：酸碱滴定法：a. 以质子传递反应为基础的滴定分析。b. 滴定剂为强碱或酸。c. 指示剂为有机酸或弱酸。d. 滴定过程中溶液的 pH 值发生变化。 氧化还原滴定法：a. 以电子传递反

应为基础的滴定分析。b. 滴定剂为强氧化剂或还原剂。c. 指示剂为氧化还原指示剂或显色指示剂。d. 滴定过程中溶液的氧化还原电对电位值发生变化。

4. 采用蒸馏法测定铵盐的含量时，蒸馏出来的 NH_3 导入近饱和的 H_3BO_3 溶液吸收，然后用标准 HCl 溶液滴定。问能否用 HAc 溶液代替 H_3BO_3 作为吸收液为什么

答：不能用 HAc 溶液代替 H_3BO_3 作为吸收剂。 H_3BO_3 的酸性极弱，它可以吸收 NH_3 ，但不影响滴定，不必定量加入； HAc 的酸性较强，会影响滴定。

计算：

1：有一 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物，以 L HCl 溶液滴定，用酚酞指示终点时耗去，试求当以甲基橙指示终点时，将需要多少毫升的 HCl 溶液（ Na_2CO_3 ； NaHCO_3 ）

答： 当用酚酞作指示剂时，只有 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与 HCl 反应， $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 n_{\text{HCl}}$

故 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \quad m_{\text{NaHCO}_3} = \quad$ 当滴至甲基橙变色时 Na_2CO_3 消耗 $\text{HCl} =$
 NaHCO_3 消耗 $\text{HCl} \quad \quad \quad$ 共消耗 $\text{HCl} +=$

2:往含 CaCO_3 及不与酸左洋杂质的石灰石里加入 L 溶液，过量的酸需用 NaOH 溶液回滴。已知 1mLNaOH 溶液相当于溶液。求石灰石的纯度及 CO_2 的质量分数。（ CaCO_3 ； CO_2 ）

答： $2\text{HCl}+\text{CaCO}_3=\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$

$\text{CaCO}_3\%=[1/2 \quad \quad \quad \text{CO}_2\%=[1/2$ 称取混合碱试样，加酚酞指示剂，用 LHCl 溶液滴定至

终点，计耗去酸溶液，再加甲基橙指示剂，滴定至终点，又耗去酸。求试样中各组分的质量分数。（ Na_2CO_3 ； NaOH ）

答： 因为 $V_1=>V_2=$ ，所以，混合碱中含有 NaOH 和 Na_2CO_3 ，

以酚酞为指示剂， HCl 中和了 NaOH 和 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，以甲基橙为指示剂， HCl 中和了 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{Na}_2\text{CO}_3\%=\text{NaOH}\%=[$ 有一 $\text{HCl}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 混合试液，吸取，用甲基红——溴甲酚绿指示终点，需 LNaOH 溶液，另取试液，加入甘露醇后，需上述碱溶液滴定至酚酞终点，求试液中 HCl 与 H_3BO_3 的含量，以 mg/mL 表示。

答： HCl 的含量= $\quad \quad \quad \text{H}_3\text{BO}_3$ 的含量=

第六章

单选：

1. 下列螯合物中属于“00 型”螯合剂的是（A）

- A. 酒石酸 B. 邻二氮菲 C. EDTA D. 巯基乙酸

2. 下列螯合物中属于“S0 型”螯合剂的是（D）

- A. 酒石酸 B. 邻二氮菲 C. EDTA D. 巯基乙酸

3. 以 EDTA 为滴定剂，质量叙述中哪一种是错误的（D）

- A. 在碱性较高的溶液中，可形成 MHY 络合物
B. 在碱性较高的溶液中，可形成 MOHY 络合物
C. 不论形成 MHY 或 MOHY，均有利于滴定反应
D. 不论溶液 pH 值的大小，只形成 MY 一种形式络合物

4. 在 pH=10 的氨性缓冲溶液中，用 EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时，下列关系式中哪一个正确的（C）

- A. $[Zn^{2+}] = [Y^{4-}]$ B. $[Zn^{2+}] / [Y^{4-}]$ C. $[Zn^{2+}]^2 = \frac{[ZnY]}{K'_{ZnY}}$ D. $[Zn^{2+}] = \frac{[ZnY]}{K'_{ZnY}}$

5. 在 pH=10 的氨性缓冲溶液中，用 EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时，下列关系式中哪一个正确的（B）

- A. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} - \lg Y_H$ B. $pZn_{sp} = pZn'_{sp}$
C. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} + pZn_{NH_3}$ D. $pZn'_{sp} = pZn_{sp} - \lg Zn_{NH_3}$

6. EDTA 滴定 Zn^{2+} 时，加入 NH_3-NH_4Cl 可（D）

- A. 防止干扰 B. 加大反应速度
C. 使金属离子指示剂变色更敏锐 D. 防止 Zn^{2+} 水解

7. 在 pH=时，EDTA 是以（ ）形式存在的（C）

- A. H_6Y^{2+} B. H_3Y^- C. H_2Y^{2-} D. Y^{4-}

8. EDTA 是乙二胺四乙酸二钠盐，它是（D）

- A. 简单配体 B. 单齿配体 C. 双齿配体 D. 多齿配体

9. EDTA 和绝大多数的金属离子生成的配位化合物是 (C)
- A. 1:2 型 B. 1:3 型 C. 1:1 型 D. 2:1 型
10. EDTA 的各种型体中，和金属离子形成的主要型体是 (C)
- A. Y^{4-} B. HY^{3-} C. H_2Y^{2-} D. H_3Y^{-}

填空：

1. 络合滴定又被称为（配位滴定），是以（络合反应）为基础的滴定法。
2. 简单络合物无法满足滴定分析的基本要求，只有（汞量法）和（氰量法）具有一些实际意义。
3. EDTA 的化学名称为（乙二胺四乙酸），当溶液酸度较高时，可作（六元酸）酸，有（七）种存在形式。

判断：

1. 螯合物具有稳定性高、配合比简单、选择性较好的特点。（对）
2. 简单络合物的逐级稳定常数较为接近，无法作为掩蔽剂使用。（错）
3. EDTA 酸在水中的溶解度不大，所以一般制成它的二钠盐，称 EDTA。（对）
4. EDTA 是一个多基配位体，所以和金属离子生成稳定的环状配合物。（对）

计算：

用 L EDTA 滴定浓度为 L La^{3+} 和 L Mg^{2+} 混合溶液中的 La^{3+} ，若以二甲酚橙做指示剂，滴定 La^{3+} 的终点误差为多少（已知： $\lg K'_{LaIn}$ 在 pH= 时为； $\lg Y_{(H)}$ 为。且 Mg^{2+} 与二甲酚橙不显色； $\lg K_{LaY} =$ ， $\lg K_{MgY} =$ ）

答： $\lg Y = \lg Y_{(H)} + \lg Y_{(Mg)} - 1 =$ ， $\lg K' = \lg K - \lg Y =$ $pLa_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K' + \lg C_{La}^{sp}) = \frac{1}{2} + 2 =$ ，pH=

时， $\lg K'_{MIn} =$

$$pLa_{++} = , E_1 = \frac{10^{-0.48} \cdot 10^{0.48}}{\sqrt{10^{8.36} \cdot 10^{-2}}} \cdot 100\% = \%$$

单选：

1. 若络合滴定反应为： $M+Y=MY$ ，则酸效应系数 $Y(H)$ 表达式为 (D)
- A. $[Y]/c[Y]$ B. $[HiY]/c[Y]$ C. $[Y]/([Y]+[HiY])$ D. $([Y]+[HiY])/[Y]$
2. 在 EDTA 络合滴定中 (B)
- A. 酸效应系数愈大，络合物的稳定性愈大
- B. 酸效应系数愈小，络合物的稳定性愈大
- C. pH 值愈大，酸效应系数愈大
- D. 酸效应系数愈大，络合滴定曲线的 pM 突跃范围愈大
3. 对配位反应中的条件稳定常数，正确的叙述是 (A)
- A. 条件稳定常数是实验条件下的实际稳定常数
- B. 酸效应系数并不总是使条件稳定常数减小
- C. 所有的副反应均使条件稳定常数减小
- D. 条件稳定常数与配位滴定突跃无关
4. H_2O_2 能和 $TiOY$ 生成 $TiO(H_2O_2)Y$ ，这使 $TiOY$ 的条件稳定常数 (A)
- 增大 B. 减小 C. 不变 D. 无法确定
5. 今有 A, B 同浓度的 Zn^{2+} --EDTA 溶液两份；A 为 pH=10 的 NaOH 溶液；B 为 pH=10 的氨性缓冲溶液。对叙述两份溶液 K'_{ZnY} 的大小，哪一种是正确的 (C)
- A. A 溶液的 K'_{ZnY} 和 B 溶液相等 B. A 溶液的 K'_{ZnY} 小于 B 溶液的 K'_{ZnY}
- C. A 溶液的 K'_{ZnY} 大于 B 溶液的 K'_{ZnY} D. 无法确定
6. 下列说法正确的是 (C)
- A. pH 值越低，则 $Y(H)$ 值越高，配合物越稳定

- B. pH 值越高，则 $\alpha_{Y(H)}$ 值越高，配合物越稳定
- C. pH 值越高，则 $\alpha_{Y(H)}$ 值越低，配合物越稳定
- D. pH 值越低，则 $\alpha_{Y(H)}$ 值越低，配合物越稳定
7. 在配位滴定中，金属离子与 EDTA 形成配合物越稳定，在滴定时允许的 pH 值 (B)
- A. 越高 B. 越低 C. 中性 D. 不要求
8. 在配位滴定中，条件稳定常数 K'_{MY} 总是比原来的绝对稳定常数 K_{MY} 小，这是因为 (C)
- A. 生成物发生副反应 B. $pH > 12$
- C. M、Y 均发生副反应 D. $\alpha_M = 1$

填空：

EDTA 的酸效应曲线是指 ($pH - \lg \alpha_{Y(H)}$)，当溶液的 pH 越大，则 ($\lg \alpha_{Y(H)}$) 越小。

判断：

1. EDTA 滴定金属离子反应中，因酸效应的作用，使 $K'_{(MY')}$ 总是大于 $K_{(MY)}$ 。(错)
2. 不论溶液的 pH 值的大小，EDTA 和金属离子只形成 MY 一种形式络合物。(错)
3. $\alpha_{Y(H)}$ 值随溶液中 pH 值变化而变化，pH 低，则 $\alpha_{Y(H)}$ 值高，对配位滴定有利。(错)

简答：

1. Hg^{2+} 既能与 EDTA 生成 HgY^{2-} ，还能与 NH_3 、 OH^- 继续生成 $Hg(NH_3)_3Y^{3-}$ 和 $Hg(OH)Y^{3-}$ 。若在 $pH=10$ 的氨性溶液中，用 EDTA 滴定 Hg^{2+} ，增大缓冲剂的总浓度（即增大 $C_{NH_4^{++}NH_3}$ ）此时 $\lg K'_{HgY^{2-}}$ 值是增大还是减小滴定的突跃范围是增大还是减小试简述其原因。

因 为 $\lg K'_{HgY^{2-}} = \lg K_{HgY^{2-}} - \lg \alpha_{Hg} - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{HgY^{2-}}$ ， 又 因 为

$\alpha_{HgY^{2-}} = \frac{(NH_3)_3 + (OH^-) - 1}{(NH_3)_3 + (OH^-)}$ 增大缓冲剂的总浓度时， $[NH_3]$ 增大， $[OH^-]$ 不变，即

$\alpha_{HgY^{2-}}$ 增大， $\alpha_{HgY^{2-}}$ 增大， $\lg K'_{HgY^{2-}}$ 增大，突跃范围增大。

2. H_2O_2 能与 $YiOY$ 形成三元络合物 $TiO(H_2O_2)_2Y$ ，试问它使 $TiOY$ 的条件稳定常数加大了还是减小了为什么

单选：

1. 在 $pH=10$ 的氨性缓冲溶液中，用 EDTA 滴定同浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时，下列关系式中哪一个是正确的（B）

- A. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} + \lg Z_{NH_3}$

C. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} + p Z_{NH_3}$
- B. $pZn_{sp} = pZn'_{sp} - \lg Z_{NH_3}$

D. $pZn'_{sp} = \lg Z_{NH_3} - pZn'_{sp}$

2. 用 EDTA 直接滴定有色金属离子，终点所呈现的颜色是（D）

- A. 指示剂—金属离子络合物的颜色
- B. 游离指示剂的颜色
- C. EDTA—金属离子络合物的颜色
- D. 上述 B 与 C 的混合有色

3. 以 EDTA 滴定 Zn^{2+} ，可选用的指示剂是（B）

- A. 酚酞 B. 二甲酚橙 C. 二苯胺磺酸钠 D. 淀粉

4. 在配位滴定中，不能在酸性范围内使用的指示剂是（B）

- A. 络黑 T B. 钙指示剂 C. 二甲酚橙 D. 磺基水杨酸

5. EDTA 和金属离子配合物 MY，金属离子和指示剂的配合物 MIn，当 $K'_{MIn} > K'_{MY}$ 时，指示剂（C）

- A. 僵化 B. 失效 C. 封闭 D. 无影响

6. 指示剂的僵化可以通过（A）避免

- A. 加入有机剂或加热

C. 增大体积
- B. 加水

D. 减少指示剂用量

7. 金属指示剂的封闭，是因为（D）

- A. 指示剂不稳定 B. Min 溶解度小

C. $K'_{MIn} < K'_{MY}$ D. $K'_{MIn} > K'_{MY}$

8. 配位滴定时，选用指示剂应使 K_{MIn} 适当小于 K_{MY} ，若 K_{MY} 过小，会使指示剂（B）

- A. 变色过晚 B. 变色过早 C. 不变色 D. 无影响

填空：

- EDTA 络合物条件形成常数 K'_{MY} 随溶液的酸度的变化而变化，酸度（大（小），则 K'_{MY} 越（小（大））；络合物越（不稳定（稳定），滴定突跃越（小（大））。
- 络合滴定中 C_M 越大，滴定曲线的起点就（越低），pM 突跃就越（大）。
- 络合滴定中 K_M 越大， K'_M 值相应（增大，pM 突跃就越（小）。
- 络合滴定中酸度越大， K'_M 值相应（减小），pM 突跃就越（小）。
- 络合滴定中 $M_{(L)}$ 越大， K'_M 值相应（减小），pM 突跃就越（小）。
- 络合滴定中 $MY_{(H)}$ 越大， K'_M 值相应（增大），pM 突跃就越（大）。
- 络合指示剂的显色反应（灵敏）、（迅速）、（良好的变色可逆性）。
- 络合指示剂的显色络合物应（水），如果生成（胶体）溶液或（沉淀），则会使变色不明显。
- 络合指示剂的显色络合物稳定性要（适当），稳定性太（高（低）），会使终点（拖后（提前））。
- 络合指示剂一般为（有机弱酸），存在着（酸效应），它的变色点将（随 pH 变化而变化）。
- 络合指示剂僵化现象是指示剂在终点颜色变化非常缓慢的现象）。
- 络合指示剂封闭现象是指示剂在终点颜色不变的现象）。
- 产生络合指示剂封闭现象的原因是（溶液中金属离子与指示剂形成十分稳定的络合物）。
- 产生络合指示剂僵化现象的原因是（溶液中金属离子与指示剂形成难溶于水的有色络合物）。
- 在选择络合指示剂是，必须考虑（体系酸度），使（ pM_{sp} 与 pM_{ep} 一致）。
- 络合滴定中， pM'_{ep} 由指示剂的（ pM_{sp} ）来决定，并要求尽量与（ ）一致。
- 已知 $M_{(L)}$ 值，经查表的 pM_{ep} ，则 $pM'_{ep} = (pM_{ep} - M_{(L)})$ 。

18. 已知 $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$ = , 经查表的 pZn_{ep} = , 则 pZn'_{ep} = ()。

19. 已知 $\alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)}$ = , 经查表的 K'_{CuIn} = , 则 pCu'_{ep} = ()。

判断：

- 1. 金属指示剂与金属离子生成的配合物越稳定，测定准确度越高。(错)
- 2. EDTA 滴定金属离子至终点时，溶液呈现的颜色是 MY 的颜色。(错)
- 3. 金属离子指示剂与金属离子生成的络合物过于稳定称为指示剂的僵化现象。(错)
- 4. 金属离子指示剂与金属离子生成的络合物过于稳定称为指示剂的封闭现象。(对)
- 5. 金属离子指示剂与金属离子生成难溶于水的络合物称为指示剂的僵化现象。(对)
- 6. 避免金属指示剂僵化的办法是加入有机剂或加热以增加其溶解度。(对)

简答：

1. 什么是金属指示剂的封闭现象简要说明如何消除。

答：由于溶液中存在的某些离子与指示剂形成十分稳定的络合物，且比该金属离子与 EDTA 形成的螯合物还稳定，因而造成颜色不变的现象，称为指示剂的封闭现象。待测离子对指示剂的封闭，可用返滴定法消除，干扰离子对指示剂的封闭，可加入适当的掩蔽剂加以消除。

2. 什么是金属指示剂的僵化现象教育说明如何消除。

答：由于金属离子与指示剂生成难溶于水的有色络合物，虽然它的稳定性比该金属离子与 EDTA 生成的螯合物差，但置换速度缓慢，使终点拖长的现象，称为指示剂的僵化。僵化现象一般采用加热适当的有机溶剂或加热使指示剂颜色变化敏锐。

3. 简述影响络合滴定中 pM' 突跃大小的因素。

答：(1) C_{M} 越大，滴定曲线起点越低， pM' 突跃就越大；(2) K'_{MY} 值越大，滴定曲线尾部平台越高， pM' 突跃就越大。影响 K'_{MY} 值大小的因素有：a. K_{MY} 值越大， K'_{MY} 值越大；b. pH 值越大， $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 值越大， K'_{MY} 值越大。

4. 简述金属离子指示剂应具备的条件。

答显色络合物应与显色剂的颜色显著不同；显色反应灵敏、迅速、有良好的变色可逆性；显色络合物稳定性要适当；指示剂化学性质稳定，便于运输和储藏。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/318032057046007040>