

92

1981-1985

全国硕士学位研究生入学考试
化学试题精选详解

(下)

分析化学
物理化学
物质结构
化工原理

吉林科学技术出版社

1981—1985

全国硕士学位研究生入学考试
化学试题精选详解

(下)

吉林大学化学系 编

吉林科学技术出版社

夜最
又根

V,

作。
作四
设
摩久

相同

为1

$x_1 =$

L x_1

34

1981—1985
全国硕士学位研究生入学考试
化学试题精选详解
(下)

吉林大学化学系 编
吉林科学技术出版社出版 吉林省新华书店发行
长春市第十一印刷厂印刷

•

787×1092毫米16开本 21.75印张 536,000字
1986年8月第1版 1986年8月第1次印刷
印数: 1—3,000册
统一书号: 13376·43 定价: 4.30元

目 录

(下册)

分析化学	1
一、定性分析	1
二、误差与数据处理	6
三、酸碱滴定法	12
四、络合滴定法	20
五、沉淀平衡	28
六、氧化还原滴定法	32
七、有机试剂及萃取分离	38
八、分光光度法	40
九、仪器分析	44
十、选择题	58
物理化学	69
一、热力学	69
二、相平衡	105
三、化学平衡	120
四、电化学	141
五、动力学	182
六、统计热力学	233
七、胶体、表面化学	252
八、实验技术	259
物质结构	268
一、量子力学基础与原子结构	268
二、原子光谱	282
三、分子结构与分子轨道理论	287
四、分子光谱	298
五、络合物与配位场理论	306
六、晶体结构与X-射线晶体结构分析	309
化工原理	319

分 析 化 学

一、定 性 分 析

1. 用列表形式说明阳离子的硫化氢系统分析分组方案（内容为：分组依据的特性、包含的离子、组试剂、组的名称）。

（内蒙古大学1985年）

解：阳离子硫化氢系统分组方案

分组的依据	硫化物难溶于水				硫化物溶于水	
	硫化物难溶于稀酸			硫化物溶于稀酸	碳酸盐难溶于水	碳酸盐溶于水
	氯化物难溶于水	氯化物溶于水				
		硫化物不溶于Na ₂ S	硫化物溶于Na ₂ S			
组内离子	Ag ⁺ Hg ²⁺ Pb ²⁺ •	Pb ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	Hg ²⁺ As ^{III, V} Sb ^{III, V} Sn ^{IV}	Al ³⁺ Fe ²⁺ Cr ³⁺ Mn ²⁺ Fe ³⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	Ba ²⁺ Sr ²⁺ Ca ²⁺	Mg ²⁺ K ⁺ Na ⁺ NH ₄ ⁺ ••
组名称	I 组 盐酸组	II A	II B	III 组 硫化铵组	IV 组 碳酸铵组	V 组 易溶组
		II 组 硫化氢组				
组试剂	HCl	0.3MHCl H ₂ S		NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ S	NH ₃ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ CO ₃	—

* Pb²⁺浓度大时部分沉淀。

** NH₄⁺系统分析时引入铵盐，分析时应最先检出NH₄⁺。

2. (1) 在定性分析中用SCN⁻检验Co²⁺时，若溶液中存在Fe³⁺，怎样排除干扰？
 (2) 某学生用试剂架上的氯化亚锡溶液检验Hg²⁺离子时，未出现灰黑色或白色沉淀，是否可以说Hg²⁺不存在，为什么？怎样处理？
 (3) 怎样在SO₃²⁻、S²⁻混合溶液中分离并鉴定S²⁻？
 (4) 将某一阴离子未知液进行初步试验，得到下列结果，试推测什么阴离子可能存在？什么阴离子肯定存在？
 (a) 试液酸化时无气体发生；
 (b) 于酸性溶液中加入BaCl₂试液无白色沉淀析出；

- (c) 于硝酸存在下加入 AgNO_3 有黄色沉淀产生;
 (d) 于酸性溶液中使 KMnO_4 褪色, 但不能使碘淀粉溶液褪色;
 (e) 与 KI 无反应。

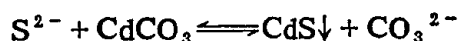
(华东师范大学1985年)

解: (1) 可用以下两种方法之一排除干扰:

- (a) 在溶液中加入大量 F^- 离子作为掩蔽剂, 使 Fe^{3+} 生成无色的 FeF_6^{3-} 而消除干扰;
 (b) 在溶液中加入 SnCl_2 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而消除干扰。

(2) 不能说 Hg^{2+} 不存在。因为 SnCl_2 容易失效。可作对照试验。若 SnCl_2 有效, 才能确定原试液中不存在 Hg^{2+} 。若 SnCl_2 失效, 应配制新鲜的 SnCl_2 溶液检验原溶液中是否存在 Hg^{2+} 。

(3) 在 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 混合液中加入 CdCO_3 , 则



S^{2-} 与 CdCO_3 发生反应生成 CdS 黄色沉淀, 进行离心分离, SO_3^{2-} 与 S^{2-} 就分开了。

若有黄色沉淀生成说明溶液中有 S^{2-} 存在, 因此这也是鉴定 S^{2-} 的反应。

(4) 在溶液中可能存在的离子有: Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Ac^- 。

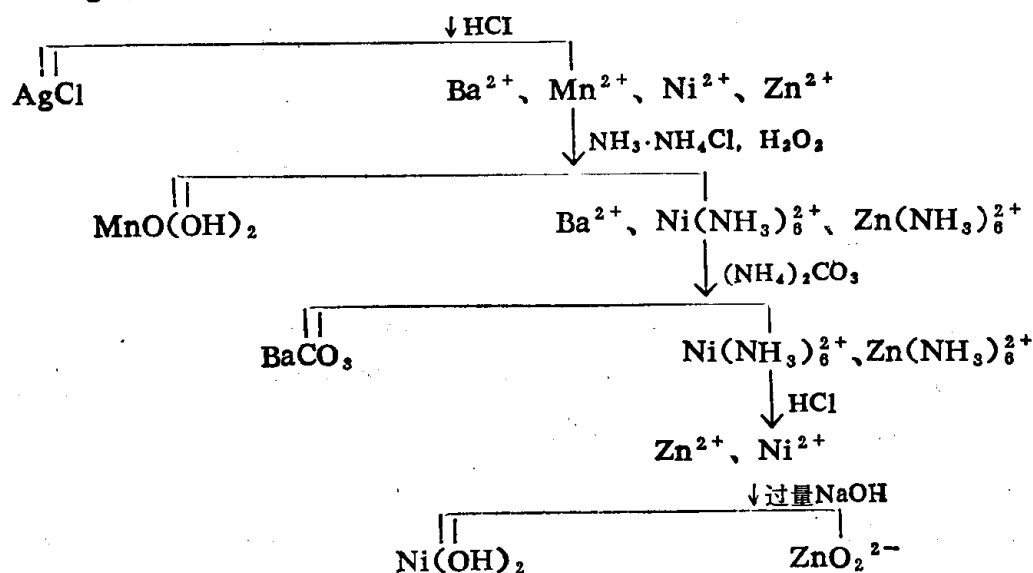
肯定存在的离子有 I^- 。

3. (1) 若某一溶液是由 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的硝酸盐溶液混合而成的, 试设计一个定性分析方案, 将五种金属元素逐一分离出来, 并写出它们在分离过程中的存在状态 (卷面只要求写出分离步骤示意图)。

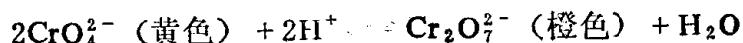
(2) 有一黄色结晶固体, 溶于水后, 以酸酸化, 溶液由黄色变为橙色, 通入硫化氢时生成近白色沉淀, 离心分离后, 在溶液中加入适量苛性钠生成灰绿色胶状沉淀, 加热时并有氨气逸出, 此沉淀能溶于过量苛性钠, 再加入过氧化氢溶液并加热, 则溶液转变为黄色。根据上述现象, 试推断此固体是什么物质? 写出各现象的化学反应方程式。

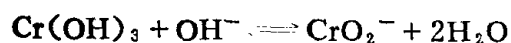
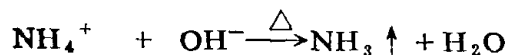
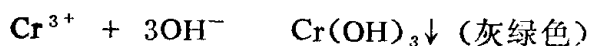
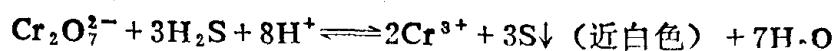
(东北工学院1985年)

解: (1) Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 混合液



(2) 黄色固体为 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 。



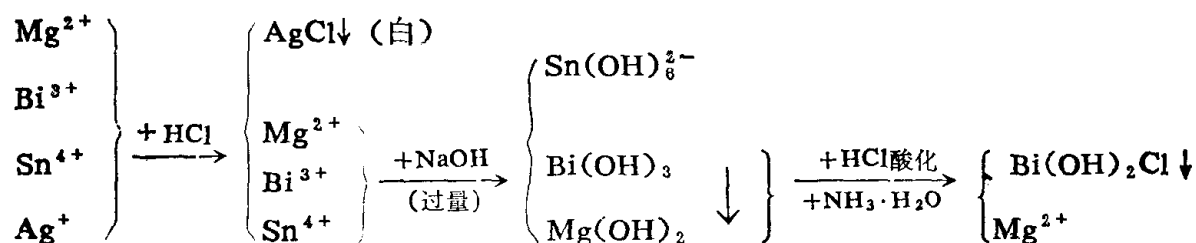


4. 用分析流程简图将下列两组离子一一分开, 并写出各步所加试剂及反应产物。

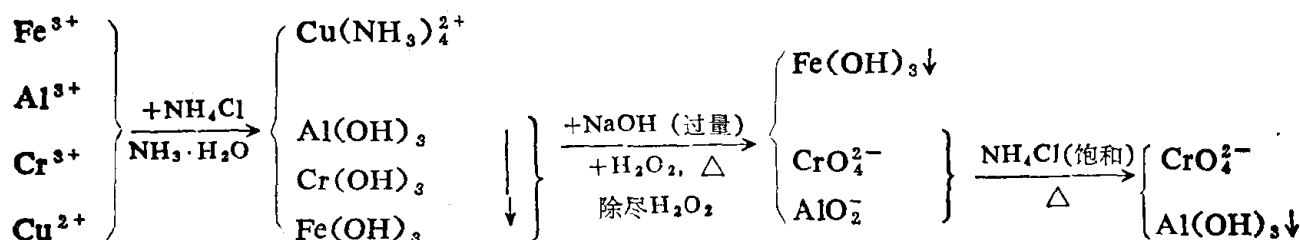
(1) Mg^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ag^+ ; (2) Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。

(中南矿冶学院1985年)

解: (1)



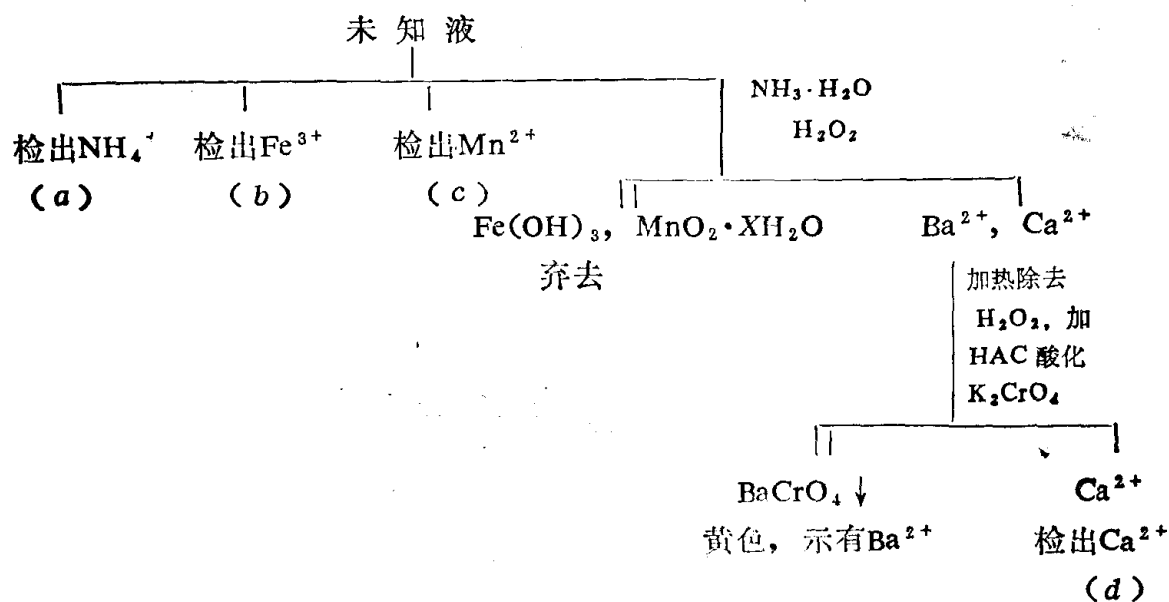
(2)



5. 有一酸性硝酸盐未知液, 可能含有 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 五种阳离子, 设计一分析方案, 鉴定此五种离子是否存在 (要求写出所加试剂、反应条件、主要产物、重要现象以及如何判断)。

(浙江大学1985年)

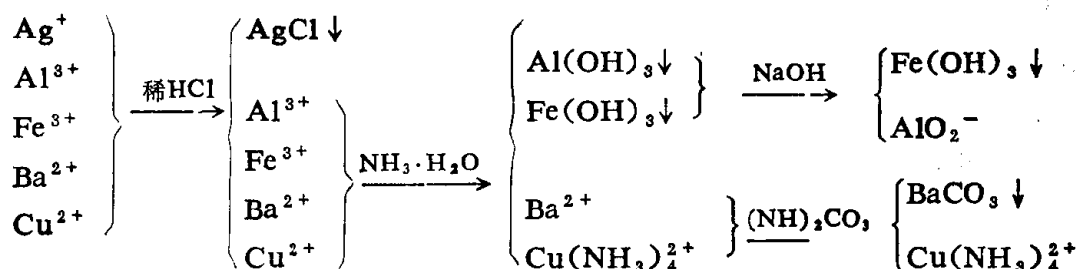
解:



- (a) 取 2 滴试液加 NaOH, 用石蕊纸气室法, 红色石蕊纸变蓝, 示有 NH_4^+ 。
 (b) 取 1 滴试液加 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 若生成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ 深蓝色, 示有 Fe^{3+} ;
 (c) 取 1 滴试液加 NaBiO_3 和硝酸, 若生成紫红色 MnO_4^- , 示有 Mn^{2+} ;
 (d) 取该分节试液加 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 若有 Ca^{2+} 则生成 CaC_2O_4 白色沉淀, 离心除去母液, 加 HCl 溶解沉淀, 在载片上做 CaSO_4 的显微结晶反应, 若有针菱形结晶出现, 示有 Ca^{2+} 。

6. 试以简表的方式系统地分离 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子 (要求不用 H_2S 及其它硫化物试剂)。
 (哈尔滨工业大学 1982 年)

解:



7. 有一试液中含有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 四种离子, 某同学按 H_2S 系统分组方法进行分析, 但最后没有检出 Ba^{2+} , 试指出 Ba^{2+} 丢失的原因及其可能存在于哪一部分溶液中, 写出上述各种离子的鉴定方法 (要求写出反应方程式及条件)。

(北京师范大学 1983 年)

解: (1) 按 H_2S 系统分组法进行分析, Ba^{2+} 在用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 沉淀 Zn^{2+} 时可能以 BaCO_3 的形式与 ZnS 一起沉淀而使 Ba^{2+} 丢失, 在沉淀 Zn^{2+} 时所用的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和氨水均应是不含 CO_3^{2-} 的;

(2) 各离子的鉴定方法如下:

Cu^{2+} : 硫化氢分组得到的 CuS 用硝酸溶解后用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 检验, 反应为



Zn^{2+} : 硫化铵分组得到的 ZnS (白) 沉淀用 HAc 和 H_2O_2 溶解, 除去 H_2O_2 后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$, 生成白色结晶形沉淀示有 Zn^{2+} , 反应为



Ba^{2+} : 碳酸铵分组得到的 BaCO_3 沉淀, 用 HAc 溶解后, 加入 K_2CrO_4 生成黄色沉淀示有 Ba^{2+} 存在, 其反应为 $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4 \downarrow \text{ (黄)}$

K^+ : 分组后的试液酸化后加热蒸干, 灼热除铵, 再用水制成试液, 用 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 检验, 反应为 $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow \text{ (黄色)}$

8. 下面是含阴离子试液的初步试验结果, 试将应鉴定的阴离子列出。

试液号	稀 H_2SO_4 Δ	BaCl_2 (中性或弱碱性)	AgNO_3 (稀 H_2SO_4)	KI -淀粉 (稀 H_2SO_4)	KMnO_4 (稀 H_2SO_4)	I_2 -淀粉 (稀 H_2SO_4)
(1)	-	+	+	-	?	-
(2)	+	-	+	-	+	+

(+: 有反应; -: 无反应; ?: 现象不明显)

(东北师范大学 1985 年)

解 (1) SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , Ac^- 。

(2) Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_3^- , Ac^- , ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也可能)。

9. 用六种试剂将下列六种固体物质从混合物中逐一溶解分出, 每种试剂只能溶解一种固体物质, 说明溶解顺序及溶解理由。如何检出其中的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} ? 这六种固体物质是:

CaCO_3 、 AgCl 、 NaNO_3 、 PbSO_4 、 SnS_2 、 CuS 。

(内蒙古大学1985)

解: (1) 水溶解 NaNO_3 (可溶于水);

(2) 稀 HCl 溶解 CaCO_3 (弱酸盐可溶于强酸);

(3) 氨水溶解 AgCl (生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$);

(4) 饱和 NH_4Ac 溶液溶解 PbSO_4 (生成 $\text{Pb}(\text{Ac})^+$);

(5) Na_2S 溶解 SnS_2 (生成 Na_2SnS_3);

(6) HNO_3 溶解 CuS (生成 $\text{S}^0\downarrow$)

检出: $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{AgCl}\downarrow$ (白)

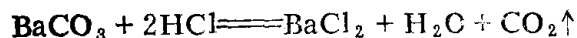
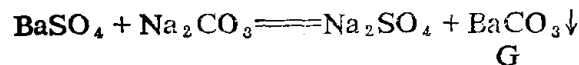
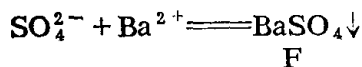
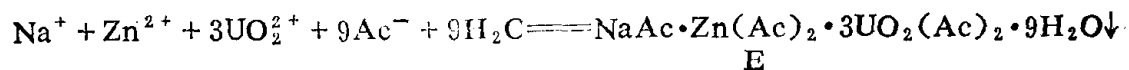
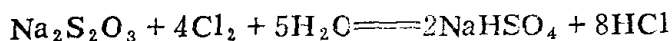
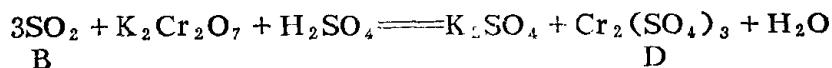
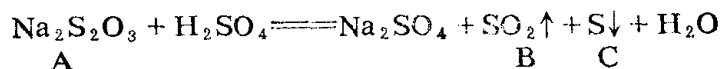
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$ (红棕色)

$\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{Ac}(\text{饱和}) \rightarrow \text{PbAc}^+ \xrightarrow{\text{ClO}_4^-} \text{PbCrO}_4\downarrow$ (黄) $\xrightarrow{\text{NaOH}} \text{PbO}_2^{2-}$

10. 一种无色透明的盐 A 溶于水, 在水溶液中加入稀硫酸有刺激性气体 B 产生, 同时有灰白色沉淀 C 析出。该气体 B 使重铬酸钾溶液变绿, 生成的绿色产物为 D, 若通氯气于 A 溶液中, 然后将溶液分为两份, 一份调节为醋酸酸性, 加入醋酸铀酰锌试剂, 有柠檬黄色结晶形沉淀 E 析出。另一份加入氯化钡溶液, 则生成白色沉淀 F, 此沉淀 F 不溶于稀盐酸, 而用热的浓碳酸钠溶液处理, 可转化为白色沉淀 G, 此沉淀 G 则溶于稀盐酸。问 A、B、C、D、E、F、G 各为什么物质? 写出各步骤的反应方程式。

(东北师范大学1982年)

解: 该物质的各步反应为:



11. 有一固体未知物, 可能含下列水溶性物质: BaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 、 K_2CrO_4 、 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 根据下面的实验事实, 指出上述化合物中哪些肯定存在? 哪些肯定不存在? 哪些不能确定?

- (1) 当用足量的水处理制得0.1M溶液时,有白色沉淀A生成,溶液B为无色透明;
 (2) 分离后,沉淀A能溶于稀HCl中;
 (3) 用0.1MBa(NO₃)₂处理溶液B,生成白色沉淀且不溶于稀HCl中;
 (4) 溶液B用NH₃·H₂O处理,无沉淀产生。

(哈尔滨工业大学1983年,北京师范大学1984年,杭州大学1985年)

解: (NH₄)₂SO₄、Ca(NO₃)₂、(NH₄)₂C₂O₄一定存在。
 BaCl₂、K₂CrO₄一定不存在。
 NaCl、MgCl₂存在与否不能确定。

二、误差与数据处理

1. 若定量分析的测定结果X是由A、B、C、D这四种测量值按下式计算出来的:

$$X = A - \frac{BC}{D}$$

ΔA、ΔB、ΔC、ΔD和ΔX依次

表示测量A、B、C、D时的绝对误差和这四种测量值所引起的分析结果的绝对误差。试推导出表示ΔX的最大可能值的代数式。(东北工学院1985年)

解: 设BC/D = R, 测B、C、和D所引起的R的绝对误差为ΔR, 则:

$$R + \Delta R = \frac{(B + \Delta B)(C + \Delta C)}{(D + \Delta D)} = \frac{BC + B\Delta C + C\Delta B}{D + \Delta D}$$

(ΔBΔC << BΔC或CΔB, 故可略去)

$$\Delta R = \frac{BC + B\Delta C + C\Delta B}{D + \Delta D} - \frac{BC}{D} = \frac{BD\Delta C + CD\Delta B - BC\Delta D}{D(D + \Delta D)} = \frac{BD\Delta C + CD\Delta B - BC\Delta D}{D^2}$$

(通常ΔD << D, 故D + ΔD ≈ D)

$$\text{所以 } (\Delta R)_{\text{最大}} = \frac{BD\Delta C + CD\Delta B + BC\Delta D}{D^2}$$

(误差最大时, 所有误差相加和, 负号改为正号), 上述式子可以整理为:

$$(\Delta R)_{\text{最大}} = \frac{BC}{D} \left(\frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta D}{D} \right)$$

$$\text{又因为 } X = A - \frac{BC}{D} = A - R$$

$$\text{则 } X + \Delta X = (A + \Delta A) - (R + \Delta R) \quad \Delta X = \Delta A - \Delta R$$

同上理由

$$(\Delta X)_{\text{最大}} = \Delta A + (\Delta R)_{\text{最大}} = \Delta A + \frac{BC}{D} \left(\frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta D}{D} \right)$$

2. 经四次测定Mn的分析结果平均值 $\bar{X} = 40.05\%$, 估计标准偏差 $S = 0.2\%$, 计算置信度在90%时 ($t = 2.35$) $\bar{X}$ 的置信界限。(北京工业学院1982年)

$$\text{解: } \mu = \bar{X} \pm t_{0.1, f} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$= 40.05 \pm 2.35 \frac{0.2}{\sqrt{4}}$$

$$= 40.05 \pm 0.24 (\%)$$

(置信度90%)

3. 用蒸馏法测定蛋白质中氮的百分含量, 得到下列结果: 5.12、5.32、5.22、5.32、5.02。计算分析的标准偏差和变动系数。并按90%置信度表示出分析结果。

(四川大学1982年)

解: $\bar{X} = \frac{5.12 + 5.32 + 5.32 + 5.22 + 5.02}{5} = 5.20$

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.18)^2 + (0.08)^2 + (0.02)^2 + (0.12)^2 + (0.12)^2}{5-1}}$$

$$= 0.13$$

$$\text{变动系数} = \frac{0.13}{5.20} \times 100\% = 2.5\%$$

结果表示:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}, \mu = 5.20 \pm \frac{2.13 \times 0.13}{\sqrt{5}}$$

$$\mu = 5.20 \pm 0.12 (\%)$$

90%置信度

4. 有人测定某样品中氯的百分含量, 四次测定的平均结果为47.60%, 给出如下结果表示式。

$$\mu = (47.60 \pm 0.13)\% \text{Cl}$$

95%置信度

求其个别测量的标准偏差为多少?

(吉林大学1984年)

解: $\frac{tS}{\sqrt{n}} = 0.13$

已知, $n = 4$, 由表查得95%置信度 $f = 3$ 的 t 值为3.18, 故

$$S = \frac{\sqrt{4} \times 0.13}{3.18} = 0.082 (\%)$$

5. 要使置信度为95%, 平均值的变差不超过 $\pm 2S$, 问至少应平行几次?

(云南大学1983年)

解: 变差 = $\frac{St}{\sqrt{n}} \leq 2S \quad t \leq 2\sqrt{n}$

由表 $t_{0.05, f}$ 值与对应的 $2\sqrt{n}$ 计算值相对照

$n = 2$	$f = 1$	$t_{0.05, 1} = 12.71$	$2\sqrt{2} = 2.83$
$n = 3$	$f = 2$	$t_{0.05, 2} = 4.30$	$2\sqrt{3} = 3.46$
$n = 4$	$f = 3$	$t_{0.05, 3} = 3.18$	$2\sqrt{4} = 4.00$
$n = 5$	$f = 4$	$t_{0.05, 4} = 2.78$	$2\sqrt{5} = 4.47$

故当 $n \geq 4$ 时满足不等式的要求, 于是应至少平行测定4次。

6. 测定某铁矿中 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$, 结果如下: 53.80、53.62、53.60、53.66。

- (1) 计算这组数据的平均值、中位数、标准偏差、变动系数;
(2) 计算置信度为95%时的平均值的置信区间。

(北京大学1985年)

解: $\bar{X} = \frac{53.80 + 53.62 + 53.60 + 53.66}{4} = 53.67$

中位数 $M = \frac{53.62 + 53.66}{2} = 53.64$

全距 = $53.80 - 53.60 = 0.20$

标准偏差 $S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 0.09$

变动系数 = $\frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.09}{53.67} \times 100\% = 0.17\%$

$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 53.67 \pm 3.18 \frac{0.09}{\sqrt{4}} = 53.67 \pm 0.14 (\%)$

7. 某一分析工作者测定了某合金中铜的百分含量, 五次测定的结果是:

20.05, 20.07, 20.00, 20.20, 20.02

- (1) 铜的真实含量介于19.99%—20.09%之间的概率大约是多少?
(2) 若将置信概率(置信度)定为99%, 则铜的真实含量将在哪一区间内变化?
(3) 在95%置信概率时, 欲使置信区间不大于 $\pm S$ (标准偏差), 问至少应平行测定几次?

Q值表 (置信概率90%)

测定次数	3	4	5	6
$Q_{0.90}$	0.94	0.76	0.64	0.56

(东北师范大学1985年)

解: (1) 本题附有Q值表, 表明需对数据中的可疑值作出是否该舍弃的判断。

$Q = \frac{20.20 - 20.07}{20.20 - 20.00} = 0.65 > Q_{0.90, 5} = 0.64$

故应舍去20.20。

$\bar{X} = \frac{20.05 + 20.07 + 20.00 + 20.02}{4} = 20.04$

$S = 0.031 \quad S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.016$

$tS_{\bar{X}} = \left| \frac{19.99 - 20.09}{2} \right| = 0.05 \quad t = \frac{0.05}{0.016} = 3$

由t表, $f = 3$ 的t值近似等于3的置信度为95%。

(2) 置信度为99%时, $t = 5.84$

$tS_{\bar{X}} = 5.84 \times 0.016 = 0.093$

$$\text{置信区间} = 20.04 \pm 0.09 = 19.95 - 20.13$$

$$(3) \quad t s_{\bar{X}} \leq S; \quad t \frac{S}{\sqrt{n}} \leq S \quad \therefore t \leq \sqrt{n}$$

$$n=6 \quad f=5 \quad t_{0.05, 5} = 2.57 \quad \sqrt{6} = 2.45$$

$$n=7 \quad f=6 \quad t_{0.05, 6} = 2.45 \quad \sqrt{7} = 2.67$$

$\therefore$ 测定次数应不少于7次。

8. 用沉淀滴定法测定纯NaCl中氯的百分含量, 得到下列结果: 60.06, 59.96, 59.86, 60.16, 60.44。

(1) 其中是否有可疑值需舍弃 (按 $4\bar{d}$ 规则);

(2) 求分析结果的平均值, 相对平均偏差, 标准偏差, 95%置信度下平均值的置信区间。

(3) 本法是否可靠 (以 t 检验法说明);

已知: Cl原子量35.453, Na原子量22.99。

(华东师范大学1985年)

解: (1) 60.44为可疑值, 用 $4\bar{d}$ 法判断其取舍。不包括可疑值的结果平均值为:

$$\bar{X} = (60.06 + 60.16 + 59.96 + 59.86) \times \frac{1}{4} = 60.01 (\%)$$

$$\bar{d} = [(60.06 - 60.01) + (60.16 - 60.01) + (60.01 - 59.96) + (60.01 - 59.86)] / 4 = 0.10 (\%)$$

可疑值与平均值之差与 $\bar{d}$ 相比大于4, 即:

$$\frac{(60.44 - 60.01)}{0.10} = 4.3 > 4$$

故该可疑值应舍去。

(2) 平均值 $\bar{X} = 60.01\%$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.10}{60.01} \times 100\% = 0.17\%$$

$$\text{标准偏差} S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.05^2 + 0.15^2 + 0.05^2 + 0.15^2}{4-1}} = 0.13 (\%)$$

95%置信度下平均值的置信区间。

$$\mu = \bar{X} \pm t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} = 60.01 \pm 3.18 \times \frac{0.13}{\sqrt{4}} = (60.01 \pm 0.21)\%$$

(3) NaCl中Cl含量的真值。

$$\mu = \frac{35.45}{35.45 + 22.99} \times 100\% = 60.66\%$$

由 t 检验来判断本测定方法是否可靠, 即检验是否有显著性差别。

$$t = \frac{|\mu - \bar{X}|}{S} \sqrt{n} = \frac{|60.66 - 60.01|}{0.13} \sqrt{4} = 10$$

查表得: $t_{0.05, 3} = 3.18 < 10$

故结果与真值有显著性差别, 此方法有系统误差存在, 结果不可靠。

9. 某人提出一新的测定方法, 并用此法分析了一个标准样品, 得到下列数据: 40.00%, 40.15%, 40.16%, 40.18%, 40.20% (按大小排列)。已知标准值为40.19%。置信水平95%时。

(1) 用格鲁布斯 (Grubbs) 法检验第一个值是否应该舍弃;

(2) 试用统计方法对新测定法做出评价。

格鲁布斯法T值表

测定次数	4	5	6
$T_{0.05, n}$	1.46	1.67	1.82

(南开大学1985年)

解: (1) 格鲁布斯法检验可疑值时, 不限于一个可疑值, 它的检验方法是把所有的测定结果平均求得平均值 $\bar{X}$, 求出标准偏差, 再对每个可疑值 X_i 求出相应的格鲁布斯检验参数 T 。实验上求得的 T_i 值与 T 表上相应于所要求的置信度和测定次数的值 $T_{\alpha, n}$ 相比较, 若 $T_i > T_{\alpha, n}$ 则 X_i 可以舍弃, $T_i < T_{\alpha, n}$ 则 X_i 应予保留。

$$T_i = \frac{|X_i - \bar{X}|}{S}$$

按上述处理方法处理本题数据:

$$\bar{X} = (40.00 + 40.15 + 40.16 + 40.18 + 40.20) / 5 = 40.14 (\%)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 0.079 (\%)$$

$$T_1 = \frac{|X_1 - \bar{X}|}{S} = \frac{|40.00 - 40.14|}{0.079} = 1.76$$

查得表值 $T_{0.05, 5} = 1.67$, 则有 $T_1 > T_{0.05, 5}$ 的结果, 所以40.00%这个值应予以舍弃。

(2) 对测定方法做评价, 看其测定结果的平均值与真值有无显著性差异, 即进行 t 检验。剔除可疑值后结果的平均值, 标准偏差为:

$$\bar{X} = (40.15 + 40.16 + 40.18 + 40.20) / 4 = 40.17 (\%)$$

$$S = 0.022 (\%)$$

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{S} = \frac{|40.19 - 40.17| \times \sqrt{4}}{0.022} = 1.82$$

求得 t 值与表值 $t_{0.05, 3} = 3.18$ 比较, 有 $t < t_{\alpha, f}$, 故平均值与标准值无显著性差异, 该测定方法可靠。

10. 有一水溶液含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{2+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^{-} 离子, 该溶液的全分析结果如下:

离 子	克/100毫升	离 子	克/100毫升
Ca ²⁺	0.4080	Cl ⁻	0.3763
Mg ²⁺	0.1339	SO ₄ ²⁻	0.9990
Na ⁺	0.2070	HCO ₃ ⁻	0.6322
K ⁺	0.0586		

试以阴阳离子总量比较, 判断分析结果是否可信。

(原子量: K 39.09, Na 22.99, Ca 40.08, Mg 24.31, Cl 35.45, S 32.06)

(华东石油学院1981年)

解: 求阳离子和阴离子分别的总毫克当量数

阳 离 子	毫克当量/100毫升	阴 离 子	毫克当量/100毫升
Ca ²⁺	20.36	Cl ⁻	10.61
Mg ²⁺	11.02	SO ₄ ²⁻	20.80
Na ⁺	9.00	HCO ₃ ⁻	10.36
K ⁺	1.50		
合 计	41.88	合 计	41.77

$$\text{平均值} = \frac{41.88 + 41.77}{2} = 41.825$$

$$\text{相对偏差} = \frac{0.055}{41.825} \times 100\% = 0.13\%$$

由此结果表明所得结果是可靠的。

本节许多题均附有 t 表, 这里一并给出。

t 值 表

α	0.10	0.05	0.01
f			
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.01	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.36	3.50

三、酸碱滴定法

1. 溶液中若含有两种弱酸HA和HB, 其分析浓度各为 C_{HA} 、 C_{HB} , 离解常数分别为 K_{HA} 、 K_{HB} 。

(1) 写出此溶液的质子条件;

(2) 导出求此溶液氢离子浓度的计算式;

(3) 求0.10M HAc与0.010M HCOOH混合溶液的pH值。已知 $K_{HAc} = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{HCOOH} = 1.8 \times 10^{-4}$

(东北师范大学1985年)

解: (1) $[H^+] = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$

(2) 根据质子条件和各个离解常数

$$[H^+] = \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]} + \frac{K_{HB}[HB]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}[HA] + K_{HB}[HB] + K_w}$$

$$\simeq \sqrt{K_{HA}C_{HA} + K_{HB}C_{HB} + K_w}$$

当 $K_{HB}C_{HB} \geq 25K_w$ 时

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}C_{HA} + K_{HB}C_{HB}}$$

$$(3) [H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.10 + 1.8 \times 10^{-4} \times 0.010} \\ = 1.9 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.72$$

2. 根据酸碱质子 (共轭酸碱) 理论计算下列各题。

(1) 0.0100M Na_2HPO_4 溶液的pH值 (用精确式计算);

(2) 含有0.1000M $NH_3 \cdot H_2O$ 和0.0020M NH_4Cl 溶液的pH值;

(3) 0.2000M NH_4CN 溶液的pH值 (按近似公式计算);

(4) $[H^+] = 10^{-8}$ 及 $[H^+] = 10^{-12}$ M时, 0.2000M $NaCN$ 溶液中 CN^- 的浓度。

$$H_3PO_4; K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}; K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}; HCN \quad K_a = 6.2 \times 10^{-10}.$$

$$NH_3; K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

(北京钢铁学院1982年)

解: (1)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}C + K_w)}{K_{a_2} + C}} = \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8} \times (4.4 \times 10^{-13} \times 0.01 + 10^{-14})}{6.3 \times 10^{-8} + 0.01}}$$

$$= 3.01 \times 10^{-10}$$

$$pH = 9.52$$

(2) 按近似式计算

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HB}}{C_B} = \frac{10^{-14} \times 0.002}{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.11 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{1.11 \times 10^{-11}} = 9 \times 10^{-4}$$

将此值与 $C_{\text{NH}_4^+}$ 比较, 表明 $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4^+} + [\text{OH}^-]$ 中的 $[\text{OH}^-]$ 不可省略。因而应当用较精确的公式计算。

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{NH}_4^+} + [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3}}$$

将 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ 代入并整理得到:

$$[\text{H}^+]^2 - \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}} K_a [\text{H}^+] - \frac{K_a K_w}{C_{\text{NH}_3}} = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 - \frac{2 \times 10^{-3}}{0.1} \times 5.56 \times 10^{-10} [\text{H}^+] - \frac{5.56 \times 10^{-10} \times 10^{-14}}{0.1} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 1.48 \times 10^{-11} \text{ M} \quad \text{pH} = 10.83$$

$$(3) \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K'_{a_1}} = \sqrt{5.56 \times 10^{-10} \times 6.2 \times 10^{-10}} = 5.87 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.23$$

$$(4) \quad [\text{CN}^-] = C \Phi_{\text{CN}^-} = C \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ 时 } [\text{CN}^-] = 0.2 \times \frac{6.2 \times 10^{-10}}{6.2 \times 10^{-10} + 10^{-8}} = 0.0117 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ 时 } [\text{CN}^-] = 0.2 \times \frac{6.2 \times 10^{-10}}{6.2 \times 10^{-10} + 10^{-12}} = 0.1997 \text{ M}$$

3. 求0.50M乳酸和0.40M乳酸钠缓冲液的缓冲容量 (提示: 自己推出一种不用 K_a 值的公式进行计算)。

(武汉大学1985年)

解: 该缓冲体系的质子条件是:

$$b + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}^-]$$

各项都对 dpH 做微商, 则

$$\beta = \frac{db}{\text{dpH}} = -\frac{d[\text{H}^+]}{\text{dpH}} + \frac{d[\text{OH}^-]}{\text{dpH}} + \frac{d[\text{B}^-]}{\text{dpH}} = \beta_{\text{H}^+} + \beta_{\text{OH}^-} + \beta_{\text{HOB}}$$

在缓冲溶液的条件下, 缓冲容量 β 的主要贡献来源于 β_{HB} , 因此

$$\beta \approx \beta_{\text{HB}} = \frac{d[\text{B}]}{\text{dpH}} = \frac{d}{\text{dpH}} \left(\frac{CK_a}{K_a + [\text{H}^+]} \right)$$