

中国地质大学研究生院

2006 年 ^{硕士} 研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学 313

适用专业: 分析化学

(特别提醒: 所有答案都必须写在答题纸上, 写在本试题纸上及草稿纸上无效。考完后试题随答题纸一起交回。)

一、选择题或填充题 (30 分, 将答案写在答题纸上):

1. 若以 Na_2CO_3 为基准物标定 HCl 溶液的浓度, 而基准物中含少量 K_2CO_3 , 测得的 HCl 的浓度:
(A) ☒ 偏低 (B) 偏高 (C) 无影响。
2. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=2.12$, $\text{p}K_{\text{a}2}=7.20$, $\text{p}K_{\text{a}3}=12.36$, 调节磷酸盐溶液的 pH 至 6.0 时, 此时溶液中各有关存在形式浓度间的关系是:
(A) $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{PO}_4^{3-}]$; (B) $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{PO}_4^{3-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
(C) $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_3\text{PO}_4]$; (D) ☒ $[\text{H}_3\text{PO}_4] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{HPO}_4^{2-}]$
3. 在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 混合溶液中, 欲测定 Cu^{2+} , 较合适的分析方法是:
(A) ☒ 碘量法; (B) 分光光度法;
(C) EDTA 配位滴定法; (D) 沉淀滴定法。
4. 以下叙述正确的是:
(A) 用 NaOH 滴定 HCl , 选甲基橙为指示剂的终点误差是正值;
(B) 用 HCl 滴定 NaOH , 选酚酞为指示剂的终点误差为正值; ☒
(C) 用蒸馏法测 NH_4^+ , 若采用 HCl 吸收 NH_3 , 以 NaOH 返滴剩余的盐酸至 pH 为 7, 终点误差为负值;
(D) 用蒸馏法测 NH_4^+ , 若采用 H_3BO_3 吸收 NH_3 , 以 HCl 返滴剩余的硼酸至甲基橙变色, 终点误差为负值。
5. 影响有色络合物的摩尔吸光系数的因素是:
(A) 比色皿的厚度; (B) 入射光的波长; ☒
(C) 有色物的浓度; (D) 络合物的稳定常数。
6. 以重量法测定某试样中的含砷量, 首先使之形成 Ag_3AsO_4 沉淀, 然后将其转化为 AgCl 沉淀, 以 AgCl 的质量计算试样中 As_2O_3 含量时使用的化学因数是: (提示: M 表示化合物的摩尔质量)

准考证号码: 104916107242847

分析化学

报考学科、专业:

李建国

姓名:

(A) $M(\text{As}_2\text{O}_3)/M(\text{AgCl})$; (B) $M(\text{As}_2\text{O}_3)/3M(\text{AgCl})$;

(C) $M(\text{As}_2\text{O}_3)/6M(\text{AgCl})$; (D) $3M(\text{As}_2\text{O}_3)/M(\text{AgCl})$ 。

7. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 电对的条件电位与 pH 关系是:

(A) $E^0 = E^0 - 0.047\text{pH}$; (B) $E^0 = E^0 - 0.094\text{pH}$;

(C) $E^0 = E^0 - 0.12\text{pH}$; (D) $E^0 = E^0 - 0.47\text{pH}$ 。

8. 某矿样 0.5kg, 缩分系数 $K=0.2$, 粉碎到全部样品通过 20 号筛

($d=0.83\text{mm}$) 后, 根据缩分公式可知, 此时应缩分的次数是:

(A) 3 次, (B) 2 次, (C) 1 次, (D) 不需缩分。

9. 相同质量的 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} , 各用一种显色剂在同样体积溶液中显色, 用分光光度法测定, 前者用 2cm 比色皿, 后者用 1cm 比色皿, 测得的吸光度相同, 则两有色络合物的摩尔吸光系数为: [已知

($A(r)(\text{Fe})=55.85, A(r)(\text{Cd})=112.4$)]

(A) 基本相同;

(B) Fe^{3+} 约为 Cd^{2+} 的两倍;

(C) Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的两倍; (D) Cd^{2+} 约为 Fe^{3+} 的四倍。

10. 在 $\text{pH}=5$ 的六次甲基四胺缓冲液中, 用 $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定同浓度的 Pb^{2+} , 化学计量点时, pY 值是: (已知 $\text{pH} 5$

时, $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 6.4, \lg K_{\text{PbY}} = 18.0$)

(A) 6.8; (B) 7.2; (C) 10.0; (D) 13.2。

11. 含有 0.125 克 I_2 的 KI 溶液 25.0mL, 用 25.0mL CCl_4 与之一一起振荡。当 I_2 在 CCl_4 和 KI 溶液之间的分配达到平衡后, 在水相中测得 0.005000 克 I_2 , 若每次均用 25mL CCl_4 萃取, 一共萃取二次, 则二次萃取的萃取率是:

(A) 86.0%

(B) 96.0%

(C) 99.0%

(D) 99.8%

中国地质大学(北京) 2019 年硕士研究生入学考试试题

特别提醒：所有答案必须写在答题纸上，写在本试题纸上及草稿纸上无效。
考完后试题随答题纸一起交回。

12. 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}=8 \times 10^{-16}$ 。当 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 溶液，加 NaOH 进行沉淀时，要使其沉淀达 99.99% 以上。试问溶液中的 pH 至少应为 8.49。若考虑溶液中除剩余 Fe^{2+} 外，尚有少量 FeOH^+ (形成常数 $\beta=10^4$)，溶液的 pH 至少应该为 。

13. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液的质子平衡式是 $[\text{H}] = [\text{HPO}_4] + 2[\text{PO}_4] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{LiH}_2\text{PO}_4]$

14. 有机沉淀剂的主要优点是 选择性强、效率高。

二、回答以下问题 (60 分)

1. 介绍有机化合物中定量测定氮的方法原理及过程。
2. 实验室有两台原子吸收仪。一台是旧仪器，另一台是性能较好的新仪器，如何判断两台仪器测量的数据是否存在显著性差异？
3. 设计测定双组分 $\text{HCl}-\text{MgCl}_2$ 混合液中两组分浓度的分析方案，并写出浓度计算式。
4. 解释液液萃取中的几个概念：(1) 分配系数 (2) 分配比 (3) 萃取率。
5. (1) 什么是酸碱缓冲溶液？推导缓冲溶液的 pH 的计算公式。(2) 举例说明缓冲溶液的重要作用，并列举 3—4 种具有缓冲能力的体系。

三、计算题：(60 分)

1. 以 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某二元弱酸 H_2A 溶液，已知当滴定至 $\text{pH}=1.92$ 时， $[\text{H}_2\text{A}]=[\text{HA}^-]$ ，滴定至 $\text{pH}=6.22$ 时， $[\text{HA}^-]=[\text{A}^{2-}]$ 。计算：(1) 中和至第一化学计量点时，溶液的 pH 值为多少？选用何种指示剂为宜？(2) 中和至第二化学计量点时，溶液的 pH 值为多少？选用何种指示剂为宜？
2. $\text{pH}=5.0$ 时，以二甲酚橙为指示剂，用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液滴定 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液(其中含有 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$)，计算终点误差。
已知 $\text{pH}=5.0$ 时， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.6$ ，滴定至终点时锌离子浓度 $p_{\text{Zn}(\text{ep})}=4.8$ ， $\lg K(\text{ZnY})=16.5$ ， $\lg K(\text{CaY})=10.7$ 。

3. 平行六次测定水样中 Cl^- 的含量, 其平均值为 10.00ng/L , 标准偏差 $s=0.7$, 求置信度分别为 90% 与 95% 时平均值的置信区间, 并说明置信度与置信区间的关系。

附表 $t_{\alpha, f}$ 值 (双边)

f	置信度	
	P=0.90	P=0.95
1	6.31	12.71
2	2.92	4.30
3	2.35	3.18
4	2.13	2.78
5	2.02	2.57
6	1.94	2.45

4. 已知 $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0.80\text{V}$, AgI 的 $K_{\text{sp}}=9.3\times 10^{-17}$, 求 $E^0_{\text{AgI}/\text{Ag}}$ 。
5. 符合朗伯-比耳定律的一有色溶液, 当浓度为 c 时, 透光率为 T , 在比色皿厚度不变的情况下, 透光率为 $T^{1/2}$ 和 $T^{3/2}$ 时, 其溶液的浓度分别为多少?
6. 用浓度为 $c_{\text{EDTA}}=0.0500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液滴定 100.0mL 浓度为

$c_{\text{Zn}^{2+}}=0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} , 设滴定反应为:

$\text{H}_2\text{Y} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnY} + 2\text{H}^+$, 滴定开始时, $\text{pH}=5.50$, 若溶液中无缓冲溶液, 滴定至终点时, 溶液的 pH 为多少? 通过计算说明 EDTA 配位滴定时加入缓冲溶液的必要性。