

华中科技大学

二〇〇六年招收硕士研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学

适用专业: 环境科学 能源与环境工程

(除画图题外, 所有答案都必须写在答题纸上, 写在试题上及草稿纸上无效, 考完后试题随答题纸交回)

一、选择题 (共 13 题 每题 2 分, 共 26 分)

1. 若仅设想常量分析用的滴定管读数误差 $\pm 0.01\text{mL}$, 若要求测定的相对误差小于 0.1%, 消耗滴定液应大于----- ()
(A) 10mL (B) 20mL (C) 30mL (D) 40mL
2. 下列关于提高分析结果准确度的表述中正确的是----- ()
(1) 选择灵敏度高的仪器分析方法
(2) 增加平行测定次数减小随机误差
(3) 称样量越大越好
(4) 做对照试验消除系统误差
(A) 1,2 (B) 1,3 (C) 2,3 (D) 2,4
3. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 电对的条件电位与 pH 的关系是----- ()
(A) $\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} - 0.047\text{pH}$ (B) $\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} - 0.094\text{pH}$
(C) $\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} - 0.12\text{pH}$ (D) $\varphi^{\ominus'} = \varphi^{\ominus} - 0.47\text{pH}$
4. 分析测定中随机误差的特点是----- ()
(A) 数值有一定范围 (B) 数值无规律可循
(C) 大小误差出现的概率相同 (D) 正负误差出现的概率相同
5. 用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 在化学计量点的电位是----- ()
[$\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14\text{V}$]
(A) 0.75V (B) 0.68V (C) 0.41V (D) 0.32V

6. 在一定酸度下,用 EDTA 滴定金属离子 M。当溶液中存在干扰离子 N 时,影响络合剂总副反应系数大小的因素是----- ()
- (A) 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$
 (B) 共存离子副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$
 (C) 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 和共存离子副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$
 (D) 络合物稳定常数 $K(MY)$ 和 $K(NY)$ 之比值
7. 下面四种关于置信区间的表述中正确的是----- ()
- (1) 在一定的概率下以样本平均值为中心包含总体平均值在内的区间
 (2) 宽度和中心值做随机变动的区间以一定的概率包含总体平均值在内
 (3) 以总体平均值为中心的某个区间
 (4) 总体平均值以一定的概率落在该区间
 (A) 1,2 (B) 3,4 (C) 1,3 (D) 2,4
8. (1) 用 0.02 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.1 mol/L Fe^{2+} 溶液
 (2) 用 0.002 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.01 mol/L Fe^{2+} 溶液
 上述两种情况下其滴定突跃将是 ----- ()
- (A) 一样大 (B) (1)>(2)
 (C) (2)>(1) (D) 缺电位值,无法判断
9. 已知 $\varphi^{\ominus'}(Ce^{4+}/Ce^{3+})=1.44$ V, $\varphi^{\ominus'}(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.68$ V, 则反应 $Ce^{4+}+Fe^{2+}=Ce^{3+}+Fe^{3+}$ 在化学计量点时溶液中 $c(Fe^{3+})/c(Fe^{2+})$ 为 ----- ()
- (A) 1.1×10^{-18} (B) 92.5
 (C) 36.2 (D) 2.8×10^6
10. 用 NaOH 溶液滴定某弱酸 HA,若两者浓度相同,当滴定至 50% 时溶液 pH = 5.00; 当滴定至 100% 时溶液 pH = 8.00; 当滴定至 200% 时溶液 pH = 12.00, 则该酸 pK_a 值是----- ()
- (A) 5.00 (B) 8.00
 (C) 12.00 (D) 7.00
11. pH = 5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液中,用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至化学计量点时,以下关系正确的是----- ()
- (A) $[Zn^{2+}] = [Y^{4-}]$ (B) $[Zn^{2+}] = [Y']$
 (C) $[Y^{4-}] = [ZnY] / K(ZnY)$ (D) $c(Y) = [MY]$
12. 下列说法错误的是----- ()
- (A) 朗伯-比尔定律只适于单色光
 (B) Fe^{2+} -邻二氮菲溶液是红色,应选择红色滤光片

- (C) 紫外区应选择的光源是氢灯
(D) 摩尔吸光系数 ϵ 值愈大,说明反应愈灵敏

13. 在非缓冲溶液中用 EDTA 滴定金属离子时,溶液的 pH 将------()
(A) 升高 (B) 降低
(C) 不变 (D) 与金属离子价态有关

二、填空题 (共 17 题, 每题 2 分, 共 34 分)

1. 一有色溶液在某波长下遵守比尔定律,浓度为 $x \text{ mol/L}$ 时吸收入射光的 15.0%, 在相同条件下,浓度为 $2x$ 的该有色溶液的 T 是 _____ %。

2. 某溶液中弱酸的浓度为 $c(\text{HA})$, 其共轭碱的浓度为 $c(\text{A}^-)$, 该溶液的最大缓冲容量($\beta_{\max}$)应等于 _____。(写出计算式)

3. 10mL 0.050mol/L SnCl_2 溶液与 20mL 0.10mol/L FeCl_3 溶液相混合,平衡时体系电位是 _____。

[已知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14\text{V}$]

4. 已知 Ag^+-NH_3 络合物的 $K_1=10^{3.20}$, $K_2=10^{3.80}$ 。在含有 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ AgNO_3 的氨性缓冲溶液中, 已知其中游离 NH_3 的浓度为 1.0 mol/L , 则平衡时 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 浓度为 _____。

5. 下列现象各是什么反应? (填 A,B,C,D)

- (1) MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} 时, Cl^- 的氧化被加快 _____
(2) MnO_4^- 滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时, 速度由慢到快 _____
(3) Ag^+ 存在时, Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- _____
(4) PbSO_4 沉淀随 H_2SO_4 浓度增大溶解度增加 _____

- (A) 催化反应 (B) 自动催化反应
(C) 副反应 (D) 诱导反应

6. 常用的分解试样的方法有: _____ 法、_____ 法、_____ 法。

7. 根据下表所给数据推断 pAg (浓度均为 0.1 mol/L)。

体系	pAg		
	化学计量点前 0.1%	化学计量点	化学计量点后 0.1%
AgNO_3 滴定 NaCl	5.20	4.75	4.30
AgNO_3 滴定 NaI		7.92	

8. 为了降低测量误差,吸光光度分析中比较适宜的吸光值范围是_____,吸光度值为_____时误差最小。

9. 用 BaSO_4 重量法测定 Na_2SO_4 试剂纯度时,若沉淀吸留(包藏)了 Na_2SO_4 , 测定结果_____,若吸留了 NH_4Cl 则结果_____。(填偏高、偏低或无影响)

10. 某溶液 pH 为 2.12, 该 pH 具有_____位有效数字, 其氢离子活度为_____。

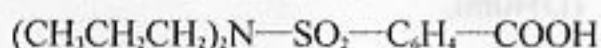
11. 在一定条件下,以 0.020mol/L EDTA 溶液滴定等浓度的金属离子 M。设其条件稳定常数 $K'(\text{MY})=10^{8.0}$, 当滴定误差 $E_t=\pm 0.1\%$ 时,滴定突跃范围有_____个 pM 单位。

12. 写出下列实验中所使用的指示剂的名称。

用重铬酸钾法测铁_____。

间接碘量法测铜_____。

13. 抗痛风药丙磺舒的结构式为:



为准确测定原料药含量宜用_____；欲测定很稀溶液中丙磺舒含量宜用_____。(填(1)、(2)、(3)、(4))

(1)紫外可见吸光光度法 (2)原子吸收光谱法 (3)酸碱滴定法 (4)铈量法

14. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁, 试样重 1.000 g , 若使滴定管上的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积读数在数值上恰好等于试样中铁的质量分数, 则配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为_____ mol/L 。

$$[M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=294.2, A_r(\text{Fe})=55.85]$$

15. 符合朗伯-比尔定律的有色溶液进行光度分析时,所选择的滤光片应是有色溶液的_____色。

16. 摩尔吸光系数的物理意义是_____。

17. 某工厂经常测定铜矿中铜的质量分数, 固定称取矿样 1.000 g , 为使滴定管读数恰好为 $w(\text{Cu})$, 则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度应配制成_____ mol/L 。

$$[A_r(\text{Cu})=63.55]$$

三、计算题 (共 4 题, 每题 15 分, 共 60 分)

1. 今有 CaCO_3 试样, 已知其中约含 10% 的 PbCO_3 。若将 0.1 g 试样溶解后, 加入 $\text{pH}=5.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 此时 $c(\text{HAc}+\text{Ac}^-)=0.15 \text{ mol/L}$ 。溶液总体积为 25 mL, 然后以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 试判断此滴定能否获得准确的结果(不考虑滴定时体积的变化)?

已知 $\lg K(\text{PbY})=18.0, \lg K(\text{CaY})=10.7, K_a(\text{HAc})=1.8 \times 10^{-5}$

$\text{pH}=5.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.6, \text{Pb}^{2+}$ 与 Ac^- 所生成络合物的 $\beta_1=10^{1.9}, \beta_2=10^{3.3}$,

$M_r(\text{CaCO}_3)=100, M_r(\text{PbCO}_3)=267$

2. 溶液中 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的浓度为 0.1 mol/L , $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$ 。当加入 KI 后, 使 I^- 的浓度保持为 $[\text{I}^-]=0.1 \text{ mol/L}$, 此条件下能否生成 AgI 沉淀? 若能沉淀, 计算 $c(\text{Ag})_s$ 。

$K_{sp}(\text{AgI})=9.3 \times 10^{-17}; \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \lg \beta_2=7.05$

AgI 络离子 $\lg \beta_1=6.58, \lg \beta_2=11.74, \lg \beta_3=13.68$

3. 取 10 mL $\text{pH}=4.74$ 的醋酸缓冲溶液, 加至某分析操作液中, 使其总体积为 100 mL, 如果要求该操作液具有最大缓冲容量 0.10 mol/L , 那么欲配制 500 mL 此缓冲溶液需取冰醋酸(17 mol/L)多少毫升? 需醋酸钠 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

$[M_r(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=136, \text{p}K_a(\text{HAc})=4.74]$

4. 标定某 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L)为: 0.2034, 0.2031, 0.2036, 0.2046, 与参考值 0.2030 比较是否差异显著(显著水平 0.05)? 若再测定一次为 0.2035, 用格鲁布斯法检验 0.2046 这个值是否应舍掉, 然后与参考值比较是否有显著差异? 已知: $T_{0.05,5}=1.67, t_{0.05,3}=3.18, t_{0.05,4}=2.78$

四、问答题 (共 3 题, 每题 10 分, 共 30 分)

1. 试举一种配制不含 CO_3^{2-} 的 NaOH 溶液的方法。
2. 用酸碱滴定法测定 H_2SO_4 和 H_3PO_4 混合液中两种酸的浓度。用简单流程表明实验步骤(标液、指示剂), 并写出结果的计算式。
3. 为了测定某污水中 SO_4^{2-} 的含量, 移取一定量的试液, 加入 $\text{pH}=10.5$ 的氨性缓冲溶液, 然后加入过量的 BaCl_2 标准溶液, 以铬黑 T 为指示剂, 再用 EDTA 标准溶液进行返滴定。实验表明, 当用 EDTA 返滴定至蓝色终点时, 稍过片刻, 颜色立即返为紫红色, 其原因何在? 为了正确判断滴定终点并获得较好的准确度, 应如何改进上述操作?