

## 河南师范大学

## 二 00 九年硕士研究生入学考试业务课试卷

科目代码: 606 名称: 分析化学 适用专业或方向: 分析化学、无机化学

(必须在答题纸上答题, 在试卷上答题无效, 答题纸可向监考老师索要)

## 一、选择题 (共 20 题 40 分)

- 在 pH=10 氨性缓冲液中, 以 EDTA 滴定  $Zn^{2+}$ , 已计算出  $\lg \alpha_{Zn(NH_3)}=4.7$ ,  $\lg \alpha_{Zn(OH)}=2.4$ , 此时  $\lg \alpha_{Zn}$  值为----- (B)  
(A) 7.1 (B) 4.7 (C) 2.4 (D) 2.3
- 用  $BaSO_4$  重量法测定  $Ba^{2+}$  含量, 若结果偏低, 可能是由于-----  
(D)  
(A) 沉淀中含有  $Fe^{3+}$  等杂质 (B) 沉淀中包藏了  $BaCl_2$   
(C) 沉淀剂  $H_2SO_4$  在灼烧时挥发 (D) 沉淀灼烧的时间不足
- 已知  $H_3PO_4$  的  $pK_{a1}=2.12$ ,  $pK_{a2}=7.20$ ,  $pK_{a3}=12.36$ 。今有一磷酸盐溶液的 pH = 4.66, 则其主要存在形式是----- (C)  
(A)  $HPO_4^{2-}$  (B)  $H_2PO_4^-$   
(C)  $HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$  (D)  $H_2PO_4^- + H_3PO_4$
- 相同浓度的  $CO_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$  三种碱性物质水溶液, 其碱性强弱(由大至小)的顺序是----- (C)  
(已知  $H_2CO_3$   $pK_{a1}=6.38$   $pK_{a2}=10.25$   
 $H_2S$   $pK_{a1}=6.88$   $pK_{a2}=14.15$   
 $H_2C_2O_4$   $pK_{a1}=1.22$   $pK_{a2}=4.19$ )  
(A)  $CO_3^{2-} > S^{2-} > C_2O_4^{2-}$  (B)  $S^{2-} > C_2O_4^{2-} > CO_3^{2-}$   
(C)  $S^{2-} > CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-}$  (D)  $C_2O_4^{2-} > S^{2-} > CO_3^{2-}$
- 分光光度计检测器直接测定的是----- (C)  
(A) 入射光的强度 (B) 吸收光的强度  
(C) 透过光的强度 (D) 散射光的强度
- 络合滴定中, 若  $E_t \leq 0.1\%$ 、 $\Delta pM = \pm 0.2$ , 欲用控制酸度滴定 M, 则要求  $\lg K(MY)$

$-\lg K(NY)$  大于----- (B)  
(A) 5 (B) 6 (C) 7 (D) 8

7. 甲醛法测定  $\text{NH}_4^+$ , 基于以下反应置换出“酸”, 再用 NaOH 滴定



$\text{NH}_4^+$  与 NaOH 的计量关系  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NaOH})$  是----- (B)

{ $\text{p}K_b[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 8.87$ }

- (A) 4:3 (B) 4:4(1:1)  
(C) 4:6 (D) 2:1

8. 以下溶液稀释 10 倍时 pH 改变最小的是----- (A)

- (A) 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液 (B) 0.1 mol/L NaAc 溶液  
(C) 0.1 mol/L HAc 溶液 (D) 0.1 mol/L HCl 溶液

9. 以下标准溶液可以用直接法配制的是----- (B)

- (A)  $\text{KMnO}_4$  (B) NaOH (C)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (D)  $\text{FeSO}_4$

10. 在重量分析中, 待测物质中含的杂质与待测物的离子半径相近, 在沉淀过程中往往形成

- (A)  
(A) 混晶 (B) 吸留  
(C) 包藏 (D) 后沉淀

11.  $\text{OH}^-$  的共轭酸是----- (C)

- (A)  $\text{H}^+$  (B)  $\text{H}_2\text{O}$   
(C)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (D)  $\text{O}^{2-}$

12. 在  $\text{pH} = 10.0$  的氨性缓冲溶液中, 以  $0.020 \text{ mol/L}$  EDTA 滴定相同浓度的  $\text{Zn}^{2+}$ , 已知:  
 $\lg K(\text{ZnY}) = 16.5$ ,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.5$ ,  $\lg \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} = 5.0$ ,  $\lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 2.4$ , 则化学计量点时 pZn 值为----- (D)

- (A) 6.5 (B) 8.0 (C) 11.5 (D) 10.0

13. 在  $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  混合液中, 用 EDTA 法测定  $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  含量时, 为了消除  $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  的干扰, 最简便的方法是----- (B)

- (A) 沉淀分离法 (B) 控制酸度法  
(C) 络合掩蔽法 (D) 溶剂萃取法

14. 配制以下标准溶液必须用间接法配制的是----- (B)

- (A) NaCl (B)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (C) NaOH (D)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

15. 有色络合物的摩尔吸光系数( $\epsilon$ )与下述各因素有关的是----- ( C )  
 (A) 比色皿厚度 (B) 有色络合物的浓度  
 (C) 入射光的波长 (D) 络合物的稳定性
16. 为标定 HCl 溶液可以选择的基准物是----- ( A )  
 (A) NaOH (B)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (D)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
17. 欲配制 pH=9 的缓冲溶液,应选用----- ( B )  
 (A)  $\text{NH}_2\text{OH}$ (羟氨) ( $K_b = 9.1 \times 10^{-9}$ ) (B)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
 (C)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) (D)  $\text{HCOOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ )
18. 莫尔法测定  $\text{Cl}^-$  含量时,要求 pH 在 6.5~10 范围内,若酸度过高则 ( C )  
 (A) AgCl 沉淀不完全 (B) AgCl 吸附  $\text{Cl}^-$  增强  
 (C)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀不易形成 (D) AgCl 沉淀易胶溶
19. 用邻苯二甲酸氢钾为基准物标定 0.1 mol/L NaOH 溶液,每份基准物的称取量宜为  
 $[M_r(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.2]$  ----- ( B )  
 (A) 0.2 g 左右 (B) 0.2 g ~ 0.4 g  
 (C) 0.4 g ~ 0.8 g (D) 0.8 g ~ 1.6 g
20. 在 pH=5.0 时,用 EDTA 溶液滴定含有  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和大量 F 等离子的溶液,已知  
 $\lg K(\text{AlY})=16.3$ ,  $\lg K(\text{ZnY})=16.5$ ,  $\lg K(\text{MgY})=8.7$ ,  $\lg \alpha_{Y(\text{H})}=6.5$ , 则测得的是  
 ----- ( B )  
 (A) Al, Zn, Mg 总量 (B) Zn 和 Mg 的总量  
 (C) Zn 的含量 (D) Mg 的含量

## 二、填空题 ( 共 20 题 40 分 )

21. 吸光光度法进行定量分析的依据是 吸光光度定律, 用公式表示为  
 $A = \epsilon b c$ , 式中各项符号各表示: A 为吸光度, b 为厚度, c 为浓度。
22. EDTA 滴定 M+N 混合液中的 M [设  $\lg K(\text{MY}) > \lg K(\text{NY})$ ], 若  $E_t = \pm 0.1\%$ 、 $\Delta pM = \pm 0.2$ 、 $c(\text{M})/c(\text{N})=1$ ,  $\lg K(\text{MY}) - \lg K(\text{NY})$  最少应为 6。
23. 写出下列溶液的质子条件式:  
 (1) 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液:  $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4^+] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$   
 (2) 0.1 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液:  $[\text{H}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]$
24. 某显色剂 R 分别与金属离子 M 和 N 形成有色络合物 MR 和 NR, 在某一波长下分别测

得MR和NR的吸光度为0.250和0.150,则在此波长下MR和NR的总吸光度为 0.504

25. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,在不同波长测定的摩尔吸光系数 不同 (指相同与否),在  $\lambda$  波长条件下,摩尔吸光系数的数值最大。

26. 用莫尔法测定  $\text{Cl}^-$  的含量时,酸度过高,将使  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  不易形成,碱性太强,将生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。

27. 共沉淀现象是指 溶液中进行沉淀时,将溶液中被沉淀的离子一起沉淀下来的现象。

28. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,通过1cm比色皿时,光减弱程度为66.2%,其吸光度值为 0.179,当将原溶液稀释至三倍时,其透射比为 87.2%。

29. 在进行实际试样分析时,为消除干扰组分的影响,常用的掩蔽方法有: 沉淀掩蔽法、络合掩蔽法、氧化还原掩蔽法、离子交换掩蔽法。

30. 金属离子  $M$  与络合剂  $L$  生成  $n$  级络合物,其副反应系数  $\alpha_{M(L)}$  的计算公式是  $\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n$ 。若溶液中有两种络合剂  $L$  和  $A$  同时对金属离子  $M$  产生副反应,其总副反应系数  $\alpha_M$  可表示为  $\alpha_M = \alpha_{M(A)} + \alpha_{M(L)} - 1$ 。

31. 10mL 0.050mol/L  $\text{SnCl}_2$  溶液与 20mL 0.10mol/L  $\text{FeCl}_3$  溶液相混合,平衡时体系电位是 0.5。  
[已知  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14\text{V}$ ]  
 $\frac{2 \times 0.68 + 0.14 \times 1}{3}$

32. 若以金属锌为基准物,以二甲酚橙为指示剂标定 EDTA,而配制 EDTA 的水中含有  $\text{Ca}^{2+}$ ,用此标定后的 EDTA 测定  $\text{CaCO}_3$  试剂纯度,其结果 偏高 (指偏高,低或无影响)

33. 实验室为检查某一新方法有无系统误差,通常可采用 空白试验、标准物质法 和 回收率法 等进行对照试验。

34. 克氏法测定氮时,称取 0.2800 g 有机物,经消化处理后蒸出的  $\text{NH}_3$  正好中和 20.00 mL 0.2500 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,则该有机物中氮的质量分数  $w(\text{N})$  [ $A_r(\text{N})=14.00$ ] 为 50%。

35. 以甲基橙为指示剂,用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  滴定  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶液,以测定  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  试剂的纯度,结果表明该试剂的纯度为 110%。已确定  $\text{HCl}$  浓度及操作均无

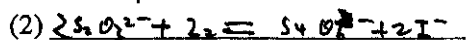
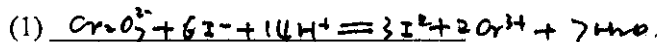
问题, 则引起此结果的原因是  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  含有的结晶水与化学式不符.

36. 用  $\text{KMnO}_4$  法可间接测定  $\text{Ca}^{2+}$ 。先将  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , 再经过滤, 洗涤后将沉淀溶于热的稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 最后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。若此时溶液的酸度过高, 使结果 偏低; 若溶液的酸度过低, 则结果 无影响。(答偏低, 偏高或无影响)

37. 配制  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时, 要用 新煮沸过的水, 原因是 防止水中  $\text{O}_2$  及  $\text{CO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  反应

38. 20 mL 0.50 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液与 5.0 mL 1.0 mol/L 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液相混合后, 其 pH 是 4.8 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{pK}_{a1} \sim \text{pK}_{a3}$  分别是 2.12, 7.20, 12.36)

39. 写出用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的反应方程式:



40. 容量分析中对基准物质的主要要求是

(1) 物质组成与化学式相符, 在空气中稳定, 不发生反应; (3) 易溶于水

### 三、计算题 (共 8 题 60 分)

41. 5 分 计算  $\text{CuS}$  在纯水中的溶解度。

$[\text{pK}_{sp}(\text{CuS})=35.2, \text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S})=7.1, \text{pK}_{a2}(\text{HS}^-)=12.9]$

$(K_{sp} \text{ of } \text{CuS})$

42. 5 分

某酸性溶液含 0.088 mg  $\text{Fe}^{3+}$ , 用  $\text{KSCN}$  显色后稀至 50 mL, 在 480 nm 波长处用 1 cm 比色皿测得吸光度为 0.740。计算  $\text{Fe-SCN}$  络合物的摩尔吸光系数  $[A_{\epsilon}(\text{Fe})=55.85]$ 。

43. 10 分

在  $\text{pH} = 10.0$  的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T 作指示剂, 用  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  EDTA 滴定相同浓度的  $\text{Zn}^{2+}$ 。若终点时游离氨的浓度为 0.20 mol/L, 计算终点误差。

[已知  $\text{pH} = 10.0$  时,  $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 0.45$ , 终点时  $(\text{pZn}')_t = 5.5$ ,  $\lg K(\text{ZnY}) = 16.5$ ,  $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$  络合物的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$  分别为 2.37, 4.81, 7.31, 9.46]

44. 10 分

有纯铜 0.1105 g, 用酸溶解后加入过量的  $\text{KI}$ , 以淀粉作指示剂滴定析出的碘, 耗去 39.42 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液。另取一份铜矿试样 0.2129 g, 用相同的方法测定, 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液

28.42 mL, 求铜矿中铜的质量分数。[ $A_r(\text{Cu}) = 63.55$ ]

5分

45. 称取某矿石 0.8000 g, 用重量法测知  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  共 0.5500 g。将此沉淀溶于酸后, 将  $\text{Fe(III)}$  还原为  $\text{Fe(II)}$ , 然后用 0.03750 mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定, 用去 24.85 mL。计算试样中  $\text{FeO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数。[ $M_r(\text{FeO}) = 71.85$ ,  $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7$ ,  $M_r(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101.96$ ]

46. 10 分

测定某一  $w(\text{Mn}) = 2.85\%$  标准钢样的  $w(\text{Mn})/\%$ , 结果为: 2.75, 2.78, 2.62, 2.70。计算 95% 置信度的平均值置信区间。此区间是否包含真值在内? 若置信度定为 99%, 是否包含真值在内?

f	3	4
$t_{0.05}$	3.18	2.78
$t_{0.01}$	5.84	4.60

$$t_{0.05} = 3.18$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 2.713$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.07$$

$$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha/2}}{\sqrt{n}} = 2.71 \pm 0.11$$

$$2.71 \pm 0.20$$

47. 10 分

称取 1.250 g 纯一元弱酸 HA, 溶于适量水后稀至 50.00 mL, 然后用 0.1000 mol/L NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量

点时, NaOH 溶液用量为 37.10 mL。当滴入 7.42 mL NaOH 溶液时, 测得  $\text{pH} = 4.30$ 。计算: (1) 一元弱酸 HA 的摩尔质量; (2) HA 的解离常数  $K_a$ ; (3) 滴定至化学计量点时溶液的 pH。

48. 5 分

$\text{pH} = 5.0$  时, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.02000 mol/L EDTA 溶液滴定 0.02000 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  溶液(其中含有 0.020 mol/L  $\text{Ca}^{2+}$ ), 问能否准确滴定溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。

$$[\lg K(\text{ZnY}) = 16.5, \lg K(\text{CaY}) = 10.7]$$

#### 四、问答题 (共 2 题 10 分)

49. 5 分

分析天平的称量误差为  $\pm 0.1\text{mg}$ , 称样量分别为 0.05g、0.2g、1.0g 时可能引起的相对误差各为多少? 这些结果说明什么问题?

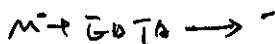
$$\frac{0.1 \times 10^{-3}}{0.05} = 2 \times 10^{-3} \quad \frac{0.1 \times 10^{-3}}{0.2} = 0.5 \times 10^{-3} \quad \frac{0.1 \times 10^{-3}}{1.0} = 0.1 \times 10^{-3}$$

50. 5 分

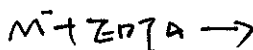
在进行络合滴定时, 为什么要加入缓冲溶液控制滴定体系保持一定的 pH?

结果说明络合物的性质时, 相对误差小。

因为 EDTA 随 pH 变化



与金属离子络合要受到溶液中



$[\text{H}^+]$  的果知同。古又知同缓冲

溶液使溶液保持一定 pH