

试卷编号: A 卷

河南师范大学

二〇一〇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)

1. 下列四种表述中正确的是----- ()
 - (1) 绝对误差是测定值与真值之差
 - (2) 偏差是测定值与平均值之差
 - (3) 在消除系统误差的前提下, 误差为 0
 - (4) 总体平均值就是真值

(A) 1,2 (B) 2,4 (C) 3,4 (D) 1,4
2. 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----- ()

(A) 7.1 (B) 4.7 (C) 2.4 (D) 2.3
3. 在 $Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 混合液中, 用 EDTA 法测定 Fe^{3+}, Al^{3+} 含量时, 为了消除 Ca^{2+}, Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是----- ()

(A) 沉淀分离法 (B) 控制酸度法
(C) 络合掩蔽法 (D) 溶剂萃取法
4. 已知 H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$, 若以 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液, 则第二化学计量点的 pH 约为----- ()

(A) 4.9 (B) 7.7 (C) 9.7 (D) 10.7
5. 欲配制 pH=9 的缓冲溶液, 应选用----- ()

(A) NH_2OH (羟氨) ($K_b = 9.1 \times 10^{-9}$) (B) $NH_3 \cdot H_2O$ ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)
(C) CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) (D) $HCOOH$ ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)
6. 莫尔法测定 Cl⁻ 含量时, 要求介质的 pH 在 6.5~10 范围内, 若酸度过高则----- ()

(A) AgCl 沉淀不完全 (B) AgCl 吸附 Cl⁻ 增强
(C) Ag_2CrO_4 沉淀不易形成 (D) AgCl 沉淀易胶溶

7. 以下标准溶液可以用直接法配制的是----- ()
 (A) KMnO_4 (B) NaOH (C) FeSO_4 (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
8. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} = 2.12$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, $\text{p}K_{a3} = 12.36$ 。今有一磷酸盐溶液的 $\text{pH} = 4.66$, 则其主要存在形式是----- ()
 (A) HPO_4^{2-} (B) H_2PO_4^-
 (C) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (D) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4$
9. 以下情况产生的误差属于系统误差的是----- ()
 (A) 指示剂变色点与化学计量点不一致
 (B) 滴定管读数最后一位估测不准
 (C) 称样时砝码数值记错
 (D) 称量过程中天平零点稍有变动
10. 在金属离子 M 和 N 等浓度的混合液中, 以 HIn 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液直接滴定其中的 M, 若 $E_t \leq 0.1\%$, $\Delta\text{pM} = \pm 0.2$, 则要求----- ()
 (A) $\lg K(\text{MY}) - \lg K(\text{NY}) \geq 6$ (B) $K(\text{MY}) < K(\text{MIn})$
 (C) $\text{pH} = \text{p}K'_{\text{MY}}$ (D) NIn 与 HIn 的颜色应有明显的差别
11. 用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , 当体系电位为 0.68V 时, 滴定分数为----- ()
 [$\varphi^{\ominus'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44\text{V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$]
 (A) 0 (B) 50% (C) 100% (D) 200%
12. 在用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe 时, 加入 H_3PO_4 的主要目的是----- ()
 (A) 提高酸度, 使滴定反应趋于完全
 (B) 提高化学计量点前 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位, 使二苯胺磺酸钠不致提前变色
 (C) 降低化学计量点前 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位, 使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色
 (D) 有利于形成 Hg_2Cl_2 白色丝状沉淀
13. 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 [$M_r(\text{KHC}_8\text{H}_8\text{O}_4) = 204.2$] ----- ()
 (A) 0.2 g 左右 (B) $0.2 \text{ g} \sim 0.4 \text{ g}$
 (C) $0.4 \text{ g} \sim 0.8 \text{ g}$ (D) $0.8 \text{ g} \sim 1.6 \text{ g}$
14. 测定试样中 CaO 的质量分数, 称取试样 0.908 g , 滴定耗去 EDTA 标准溶液 20.50 mL , 以下结果表示正确的是----- ()

- (A) 10% (B) 10.1% (C) 10.08% (D) 10.077%

15. 为下列溶液选择计算 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 的合理公式(请填写 A,B 等):

- (1) 0.10mol/L 三乙醇胺($pK_b = 6.24$) _____
 (2) 0.10mol/L 邻苯二甲酸氢钾($pK_{a1} = 2.95$ 、 $pK_{a2} = 5.41$) _____
 (3) 0.10mol/L $H_2C_2O_4$ ($pK_{a1} = 1.22$ 、 $pK_{a2} = 4.19$) _____
 (4) 0.10mol/L 苯甲酸($pK_a = 4.21$) _____

A. $[H^+] = \sqrt{K_{a1}(c - [H^+])}$ B. $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$

C. $[H^+] = \sqrt{K_a c}$ D. $[OH^-] = \sqrt{K_b c}$

16. 有色络合物的摩尔吸光系数(ϵ)与下述各因素有关的是----- ()

- (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

17. 0.10 mol/L HCl 和 1.0 mol/L HAc($pK_a = 4.74$)混合液的 pH 为----- ()

- (A) 2.37 (B) 1.30 (C) 1.00 (D) 3.37

18. 沉淀重量法中,称量形的摩尔质量越大,将使----- ()

- (A) 沉淀易于过滤洗涤 (B) 沉淀纯净
 (C) 沉淀的溶解度减小 (D) 测定结果准确度高

19. 下列几种误差属于系统误差的是 ()

- (1) 方法误差
 (2) 操作误差
 (3) 仪器和试剂误差
 (4) 环境的温度、湿度、灰尘等造成的误差

- (A) 1,3,4 (B) 1,2,4 (C) 1,2,3 (D) 2,3,

20. 吸光光度分析中比较适宜的吸光度范围是 ()

- (A) 0.1~1.2 (B) 0.2~0.8
 (C) 0.05~0.6 (D) 0.2~1.5

二、填空题 (共 20 题 40 分)

21. 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 $BaCl_2$ 则结果 _____。(填偏高、偏低或无影响)

22. 某混合碱(可能含有 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$)溶液,用 HCl 溶液滴定至酚酞终点,消

耗 HCl V_1 (mL),再滴定至甲基橙终点,又消耗 HCl V_2 (mL),若 $V_1 > V_2$, 则混合碱的组成为 _____;若 $V_1 < V_2$,则混合碱的组成为 _____。

23. 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 _____。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 α_M 可表示为 _____。

24. KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 的理论计算滴定曲线在化学计量点后与实验滴定曲线有较大的差别,这是因为 _____;而化学计量点电位不在滴定突跃中点,这又是因为 _____。

25. 碘量法测定 Cu^{2+} , 所涉及三个反应式是:

(1) _____ (2) _____

(3) _____

26. 写出下列溶液的质子条件式:

(1) 0.1 mol/L NH_4Ac 溶液: _____

(2) 0.1 mol/L H_3PO_4 溶液: _____

27. 重量法测定铝时,称量形式可以是 Al_2O_3 ($M_r=101.96$),也可以是 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ ($M_r=495.4$),试样中铝含量小时采用 _____ 称量形式测定结果的准确度高,如果在操作过程中称量形式均损失 1mg,则铝的损失量分别为 _____ 和 _____。
[$M_r(\text{Al})=26.98$]

28. 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 Ca^{2+} ,用此标定后的 EDTA 测定 CaCO_3 试剂纯度,其结果 _____。(指偏高,低或无影响)

29. 对于某金属离子 M 与 EDTA 的络合物 MY,其 $\lg K'(\text{MY})$ 先随溶液 pH 增大而增大这是由于 _____,而后又减小;这是由于 _____。

30. 直接滴定法对化学反应的要求是 _____;

31. 实验证明,在较低浓度 Na_2SO_4 存在下, PbSO_4 的溶解度降低,但当 Na_2SO_4 的浓度 $c \geq 0.2 \text{ mol/L}$ 时, PbSO_4 的溶解度却增大,这是因为 _____。

32. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液,当浓度改变时,其最大吸收波长(λ_{max}) _____,摩尔吸光系数 _____,吸收峰的高度 _____(回答变或不变)。

33. 在滴定分析中若指示剂的变色点与化学计量点恰好相同,____(能或不能)说滴定误差为零。这是因 为

34. 在重量分析中,沉淀纯度降低的主要原因有_____。

35. 佛尔哈德法测定 Ag^+ 时,应在_____(酸性,中性),这是因为

36. 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_____。

37. 在 $\text{pH}=10.0$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 介质中,以 EDTA 溶液滴定等浓度的 Zn^{2+} ,若溶液中游离 NH_3 的浓度增大,化学计量点时的 pZn' _____ ; pZn _____。(填增大或减小)

38. 实验室为检查某一新方法有无系统误差,通常可采用_____、
_____和_____等进行对照试验。

39. 用莫尔法测定 Cl^- 的含量时,酸度过高,将使_____,碱性太强,将生成

40. 根据下表所给数据,判断用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时表中各点的 φ 值(V):

浓度	化学计量点 前 0.1%	化学计量点	化学计量点 后 0.1%
0.10 mol/L	0.86	1.06	1.26
0.010 mol/L			

三、计算题 (共 8 题 60 分)

41. (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。

42. (10 分) 在含有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 $\text{pH}=9.0$ 的氨性缓冲液中,用 0.02000 mol/L EDTA 溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 溶液。计算化学计量点时 pCu 值。

已知 $\lg K(\text{CuY})=18.8$, $\text{pH}=9.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{OH})}=1.3$, $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})}=0.8$;

$$\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)}=7.2, \lg \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)}=7.7。$$

43. (5 分) 称取某含铬铁矿 0.5000g, 溶解后将铬氧化至 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 加入 0.2631 mol/L 的

Fe^{2+} 溶液 50.00mL, 以 0.04862mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定过量的 Fe^{2+} , 需要 16.35mL 到达终点。计算该铁矿中含 Cr 的质量分数。 [$A_r(\text{Cr})=52.00$]

44. (10 分)用双硫脲分光光度法测 Pb^{2+} , 已知 Pb^{2+} 的质量浓度为 0.080 mg/50 mL, 用 2 cm 比色皿于 520 nm 处测得 $T=53.0\%$, 计算吸光系数和摩尔吸光系数 [$A_r(\text{Pb})=207.2$].

45. (5 分) 比较 CaC_2O_4 在 $\text{pH}=8.0$ 和在纯水中的溶解度。
[$\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=8.64$, $\text{p}K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1.25$, $\text{p}K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=4.29$]

46. (10 分) 51. 测定某 $w(\text{Mn})=2.85\%$ 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

47. (5 分) 0.20 mol/L 某二元酸(H_2A)溶液, 用等浓度的 NaOH 标准溶液滴定, 计算滴定至第一个化学计量点的 pH ? (设 H_2A 的 $K_{\text{a1}} = 4.0 \times 10^{-4}$, $K_{\text{a2}} = 2.5 \times 10^{-9}$)

48. (5 分) 计算 $\text{pH}=10.0$ 时, 以铬黑 T 作指示剂, 用 0.0200 mol/L EDTA 溶液滴定 0.0200 mol/L Ca^{2+} 的终点误差。
[$\text{pH}=10.0$ 时 $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{OH})}=0.5$, $\text{pCa}_t(\text{铬黑 T})=3.8$, $\lg K(\text{CaY})=10.7$]

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?

50. 5 分

水溶液中含有 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} , 若用沉淀分离法使铁和铬分离, 应采取什么方法?