

中国科学技术大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

分析化学

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效, 可使用非编程计算器

一、选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

- 测定 BaCl_2 试样中 Ba 的质量分数, 四次测定得到置信度 90% 时平均值的置信区间为 $(62.85 \pm 0.09)\%$, 对此区间有四种理解, 其中理解全部错误的是
(1) 总体平均值 μ 落在此区间的概率为 90%
(2) 有 90% 的把握此区间包含总体平均值在内
(3) 再做一次测定结果落入此区间的概率为 90%
(4) 有 90% 的测量值落入此区间
(A) 1,2,3 (B) 1,2,4 (C) 1,3,4 (D) 2,3,4
- 移取饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 50.00 mL, 用 0.05000 mol/L HCl 标准溶液滴定, 终点时, 耗去 20.00 mL, 由此得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的 K_{sp} 为
(A) 1.6×10^{-5} (B) 8.0×10^{-6}
(C) 2.0×10^{-6} (D) 4.0×10^{-6}
- 0.05 mol/L SnCl_2 溶液 10 mL 与 0.10 mol/L FeCl_3 溶液 20 mL 相混合, 平衡时体系的电位是
[已知此条件时 $\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14 \text{ V}$]
(A) 0.14 V (B) 0.32 V (C) 0.50 V (D) 0.68 V
- 在 pH=5 的六次甲基四胺缓冲溶液中, 用 0.02000 mol/L 的 EDTA 滴定同浓度的 Pb^{2+} , 化学计量点时, pY 是
[pH 5 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 6.4$, $\lg K(\text{PbY}) = 18.0$]
(A) 6.8 (B) 7.2 (C) 10.0 (D) 13.2
- 做对照试验的目的是
(A) 提高实验的精密度
(B) 使标准偏差减小
(C) 检查系统误差是否存在
(D) 清除随机误差

6. EDTA 的 $pK_{a1} \sim pK_{a6}$ 分别是 0.9, 1.6, 2.0, 2.67, 6.16 和 10.26。EDTA 二钠盐 (Na_2H_2Y) 水溶液 pH 约是
(A) 1.25 (B) 1.8 (C) 2.34 (D) 4.42
7. 将酚酞分别加入 MnS (a) 的饱和水溶液; CuS (b) 的饱和水溶液中 [已知: $K_{sp}(MnS)=2 \times 10^{-10}$; $K_{sp}(CuS)=6 \times 10^{-36}$; $H_2S: K_{a1}=1.3 \times 10^{-7}, K_{a2}=7.1 \times 10^{-15}$], 可观察到
(A) a、b 均无色
(B) a 中无色, b 中呈红色
(C) a 中呈红色 b 中无色
(D) a、b 均呈红色
8. 下列表述中错误的是
(A) 由于无定形沉淀颗粒小, 为防止沉淀穿滤, 应选用致密滤纸(慢速)
(B) 微溶化合物的临界值(Q/S)愈大, 则愈不容易均相成核
(C) 相对过饱和度愈大, 分散度愈高
(D) 均相成核作用是指构晶离子自发形成晶核
9. 某溶液中含有微量的 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 加入足量的 HCl 后, 再通过阴离子交换树脂柱, 被保留在树脂上的离子是
(A) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (B) Fe^{3+} (C) Ca^{2+} (D) Mg^{2+}
10. 用 HCl 溶液滴定 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 混合液, 以酚酞为指示剂, 耗去 HCl 溶液 $V_1 mL$, 继以甲基橙为指示剂继续滴定, 又耗去 HCl 溶液 $V_2 mL$, V_1 与 V_2 的关系是
(A) $V_1 > V_2$ (B) $V_1 = V_2$ (C) $2V_1 = V_2$ (D) $V_1 = 2V_2$
11. 用 EDTA 滴定 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 混合液中的 Zn^{2+} , 为消除干扰, 应采用
(A) KCN 掩蔽 (B) KCN 掩蔽后, 甲醛解蔽
(C) 甲醛掩蔽 (D) 甲醛掩蔽后, KCN 解蔽
12. 今有一混合溶液含有 Ba^{2+} 和 Zn^{2+} , 现若测定其中的 Zn^{2+} , 你认为选用下列哪种方法较为简单?
(A) 酸碱滴定 (B) 络合滴定 (C) 氧化还原滴定 (D) 沉淀滴定
13. 用新方法测定某一样品, 若不知样品的组成, 则你认为应采用下列哪种方法来检验新方法是否存在系统误差?
(A) 空白试验 (B) 分析结果校正 (C) 校准仪器 (D) 对照试验
14. 现若测定酱油中的 $NaCl$, 你认为下面方法中, 哪一种较为合理?
(A) 重铬酸钾法 (B) 碘量法 (C) 莫尔法 (D) EDTA 滴定法

15. 在实验室中尽量少用铬酸洗液, 是因为铬酸洗液

- A. 价格较高 B. 易引入杂质 C. 易分解 D. 危害环境

二、填空题 (每小题 2 分, 共 30 分)

1. 某水样中含有 $0.0025 \text{ mol/L Ca}^{2+}$, 其密度为 1.002 g/mL , 则水样中 Ca 为 $\text{ } \mu\text{g/g}$ 。 [$A_r(\text{Ca})=40.08$]

2. BaSO_4 法测定钡的含量, 下述情况使测定结果偏高或偏低, 还是无影响 ?

(1) 沉淀中包藏了 BaCl_2 _____

(2) 灼烧过程中部分 BaSO_4 被还原为 BaS _____

3. 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 HCl 浓度及操作均无问题, 则引起此结果的原因是 _____。

4. 在含有 Ca^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的酸性溶液中, 加入尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 并加热, 能析出较大颗粒的 CaC_2O_4 沉淀。尿素发生的反应是 _____。得到较大颗粒 CaC_2O_4 的原因是 _____。

5. 测定某试样中 Cu 的质量分数, 经平行测定四次, 得平均值为 20.10%, 标准差为 0.021%, 则置信度为 95% 时的置信区间为 (列式并算出结果) _____。

95% 置信度的 t 值如下:

自由度	3	4	5
t	3.18	2.78	2.57

6. 已知: $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.15 \text{ V}$

则反应 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 的平衡常数为 _____。

7. 以法扬司法测定卤化物, 确定终点的指示剂是属于 _____, 它指示终点的原理是基于 _____。

8. 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 常使用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 溶液, 其作用是 _____。

9. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位在加入 HCl 溶液后会_____；加入邻二氮菲后会_____。(指升高、降低或不变)

10. 在以下各类滴定体系中,增大反应物浓度,突跃范围变大最显著的有_____；完全不改变的有_____。(填入编号)

- | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| (1) $\text{OH}^- - \text{H}^+$ | (2) $\text{OH}^- - \text{HA}$ | (3) $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{A}$ (至 HA^-) |
| (4) $\text{EDTA} - \text{Ca}^{2+}$ | (5) $\text{Fe}^{3+} - \text{Sn}^{2+}$ | (6) $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$ |

11. $c \text{ mol/L NaAc} + c \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 溶液的质子条件_____。

12. 碘量法是利用 I_2 的_____和 I^- 的_____来进行滴定的方法。

13. 用 NaOH 标准溶液测定 HCl 和 HAc 混合样中的 HCl , 若用酚酞作指示剂, 则 HAc 的存在将造成 HCl 的测定结果_____。(填偏高、偏低或无影响)

14. 去离子水是采用_____技术制备的。

15. 根据随机误差的正态分布曲线, 某测定值出现在 $u = \pm 2.0$ 之间的概率为 95.46%, 则此测定值出现在 $u < 2.0$ 之外的概率为_____。

三. 计算题(共 6 题, 70 分)

1. (15 分) 欲配制 $\text{pH} = 0.64$ 的缓冲溶液。称取纯三氯乙酸(CCl_3COOH) 16.3 g, 溶于水后, 加入 2.0 g 固体 NaOH , 溶解后以水稀释至 1 L。试问:

(1) 实际上所配缓冲溶液的 pH 为多少?

(2) 若要配制 $\text{pH} = 0.64$ 的三氯乙酸缓冲溶液, 需加入多少摩尔强酸或强碱?

[已知 $M_r(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 163.4$, $K_a(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 0.23$, $M_r(\text{NaOH}) = 40.0$]

2. (15 分) 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中 Fe_2O_3 含量。称取铁矿石试样 1.000g, 用酸溶解后, 以 SnCl_2 把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 再用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。若使滴定管上消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液体积读数在数值上恰好等于试样中 Fe_2O_3 的质量分数, 则配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的浓度为多少?

[已知 $M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2$, $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7$]

3. (10 分) 将 15mmol 氯化银沉淀置于 500mL 氨水中, 已知氨水平衡时的浓度为 0.50mol/L, 计算溶液中游离的 Ag^+ 离子浓度。

[已知 Ag^+ 与 NH_3 络合物的 $\beta_1 = 10^{3.24}$ 、 $\beta_2 = 10^{7.05}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$]

4. (10 分) 在不含其它成分的 AgCl 与 AgBr 混合物中, $m(\text{Cl}) : m(\text{Br})$ 为 1:2, 试求混合物中 Ag 的质量分数。

$[A_r(\text{Cl}) = 35.45, A_r(\text{Br}) = 79.90, A_r(\text{Ag}) = 107.87]$

5. (10 分) 称取某含铅锌镁试样 0.4080g, 溶于酸后, 加入酒石酸, 用氨水调至碱性, 加入 KCN, 滴定时耗去 0.02060mol/L EDTA 42.20mL。然后加入二巯基丙醇置换 PbY, 再滴定时耗去 0.00765mol/L Mg^{2+} 标液 19.30mL。最后加入甲醛, 又消耗 0.02060mol/L EDTA 28.60mL 计算试样中铅、镁、锌的质量分数。

$[A_r(\text{Pb})=207.2, A_r(\text{Mg})=24.31, A_r(\text{Zn})=65.38]$

6. (10 分) 某螯合物在氯仿和水中的分配比为 6.4, 现有浓度为 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的该螯合物水溶液 25.0mL, 每次用氯仿 10.0mL 萃取 6 次。计算萃取率及水溶液中剩余的该螯合物的浓度是多少?

四. 简答题(共 2 题, 20 分)

1. (10 分) 为什么在测定 MnO_4^- 时一般不采用 Fe^{2+} 标准溶液直接滴定, 而是在 MnO_4^- 试液中加入过量 Fe^{2+} 标准溶液, 再使用 KMnO_4 标准溶液回滴?
2. (10 分) 要得到晶形沉淀, 需控制那些沉淀条件?