

中国科学技术大学

2011 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

☐ √ 需使用计算器

☐ 不使用计算器

一、选择题（每小题 2 分，共 50 分）

1. 用 EDTA 滴定法分析合肥市自来水的硬度，选用的基准物质应为

- A. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ B. Na_2CO_3 C. CaCO_3 D. 邻苯二甲酸氢钾

2. 终点误差是指下列哪种因素所引起的分析结果的误差：

- A. 化学计量点与终点不一致 B. 滴定反应时有副反应发生
C. 滴定管最后一位读数不准确 D. 标准溶液与被测物质不是 1:1 反应

3. 欲配制 $\text{pH}=5.0$ 的缓冲溶液，缓冲体系最好选择

- A. 甲酸 ($\text{pK}_a=3.76$) — NaOH B. 氨水 ($\text{pK}_b=4.74$) — HCl
C. 六亚甲基四胺 ($\text{pK}_b=8.85$) — HCl D. 硼砂 ($\text{pK}_a=9.24$) — HCl

4. 假定某酸碱指示剂 HIn 的变色范围为 1.50 个 pH 单位，若观察到刚显酸式(HIn)色时比率 $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ 或刚显碱式(In^-)色时比率 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 相同。请问当指示剂刚显碱式色时， $[\text{HIn}]$ 形式在指示剂中所占的比率是：

- A. 50% B. 15% C. 9% D. 无法确定

5. 下列有关一元线性回归不正确的说法是

- A. 任何回归线都有相关系数 γ B. 回归线是使各数据点误差最小的直线
C. 回归线总是通过零点 D. 回归线只在一定区间表示变量的相关性

6. 在少量实验数据的误差处理中，使用 t 分布代替正态分布是由于：

- (1). 实际测定次数是有限的 (2). 总体标准差 σ 无法知道
(3). 少量数据不符合统计规律 (4). 总体平均值 μ 无法知道
A. 1,3 B. 1,2 C. 2,3 D. 2,4

7. 在重量分析中，如果杂质沉淀量在沉淀放置过程中随着放置时间而增大，则这种沾污是由于

- A. 形成混晶 B. 表面吸附 C. 形成双电层 D. 继沉淀

8. 已知 O_2/H_2O $E^0 = 1.23V$, Sn^{4+}/Sn^{2+} $E^0 = 0.68V$, 而 $SnCl_2$ 酸性水溶液能够稳定存在的原因是

- A. O_2 与 Sn^{2+} 反应速度太慢
B. O_2 与 Sn^{2+} 反应的平衡常数太小
C. 水中溶解氧的浓度太低
D. 溶液中氢离子浓度太低

9. 对金属指示剂的下列表述, 正确的是

- (1)指示剂的理论变色点不是定值
(2)指示剂的变色点与金属离子的副反应有关
(3)指示剂与金属离子稳定性过高时, 会产生僵化现象
(4)指示剂的颜色应尽量与配合物颜色一致

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

10. 简单配合物一般不适合用于配位滴定, 其主要原因是

- A. 反应速度太慢 B. 反应平衡常数太小
C. 存在逐级配位现象 D. 氢离子浓度无法控制

11. 在沉淀滴定的 Mohr 法中, 溶液的 pH 值需要控制在一定范围内, 这是由于

- A. $AgCl$ 在酸性溶液中易溶解且在碱性溶液中易形成配合物
B. Ag^+ 离子容易水解且 $AgCl$ 在酸性溶液中易溶解
C. Ag_2CrO_4 容易水解且 Ag_2CrO_4 在酸中易溶解
D. Ag^+ 离子容易水解且 Ag_2CrO_4 在酸中易溶解

12. 用配位滴定法测定钙镁含量时, 在滴定终点附近正确的做法是

- A. 加热溶液赶走溶解的 CO_2
B. 加热溶液加快反应速度
C. 不必加热, 但加入滴定剂速度要慢, 用力摇动溶液
D. 不必加热, 但最好加入淀粉催化, 同时用力摇动溶液

13. 配位滴定法测定 Zn^{2+} 时, 常加入 $NH_3-NH_4^+$ 溶液, 其主要作用是

- A. 调节离子强度 B. 防止 Zn^{2+} 水解
C. 调节指示剂变色范围 D. 掩蔽 Cu^{2+} 离子

14. 下列哪种情况下希望沉淀有较大表面积的是

- (1) 法扬斯(Fajans)法测定 Br^- (2) $Fe(OH)_3$ 共沉淀富集溶液中的痕量 As
(3) 重量分析法测定土壤中的 SiO_2 (4) 动物胶共沉淀富集溶液中的痕量 Nb
A. 1,2, B. 1,3 C. 1,2,4 D. 3,4

15. 在重量分析中, 使晶形沉淀颗粒尽量大的措施是:

- A. 在浓溶液中沉淀 B. 采用均相沉淀
C. 沉淀时加入过量沉淀剂 D. 沉淀时加入强电解质

16. 利用沉淀方法可以制备各种新奇材料,例如一维金属或金属氧化物。这类物质未在溶液中长成完整大晶体颗粒的原因是

- A. 溶液 pH 值较大不利于大晶粒生成 B. 由于均相成核作用无法长成大颗粒
C. 颗粒被诱导择优取向生长 D. 沉淀条件选择不当无法长成大颗粒

17. 在碘量法测铜时,指示剂淀粉-KI 须在滴定接近终点时加入,是由于

- A. Cu^{2+} 与淀粉反应 B. 淀粉释放 I_2 速度慢
C. CuI 吸附淀粉影响终点 D. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与淀粉反应

18. 下列表述中错误的是

- A. 置信水平越高,测定的可靠性越高 B. 置信区间的大小和测定次数有关
C. 置信水平越高,置信区间越宽 D. 置信区间的中心位置取决于测定的平均值

19. 在重量分析中,一般情况下杂质最主要的来源是:

- A. 混晶 B. 包夹 C. 表面吸附 D. 继沉淀

20. 利用 Volhard 法返滴定测定 Cl^- 离子时,需要对 AgCl 沉淀进行处理后再滴定,这是由于

- A. Cl^- 离子易于被 Fe^{3+} 氧化 B. AgCl 吸附能力太强
C. AgCl 沉淀速度太慢 D. AgCl 溶解度较大

21. 今欲测定某含 Fe、Cr、Si、Ni、Mn、Al 等的矿样中的 Cr 和 Ni, 用 Na_2O_2 熔融, 应采用的坩埚是

- A. 铂坩埚 B. 银坩埚 C. 铁坩埚 D. 石英坩埚

22. 某石灰石试样含 CaO 约 30%, 用重量法测定其含量时, Fe^{3+} 将共沉淀。设 Fe^{3+} 共沉淀的量为溶液中 Fe^{3+} 含量的 1%, 则试样中 Fe_2O_3 的质量分数应不超过下列何数值时, 所产生的误差才能 $\leq 0.1\%$

- A. 3% B. 1% C. 0.1% D. 0.03%

23. 某物质的摩尔吸光系数 ϵ 值很大, 则表明

- A. 该物质的浓度很高 B. 该物质对某波长的光透射能力很强
C. 光度法测定该物质的灵敏度很高 D. 光度法测定该物质的准确度很高

24. 欲除去过滤 KMnO_4 所用微孔玻璃坩埚内的棕色沉淀物, 宜选用的洗涤液是

- A. HCl B. NaOH C. HNO_3 D. NH_3

25. 在氨性缓冲液中用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至化学计量点时, 以下关系正确的是

- A. $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ B. $[\text{Zn}^{2+}]^2 = [\text{ZnY}]/K'(\text{ZnY})$
C. $[\text{Zn}^{2+}]^2 = [\text{ZnY}]/K(\text{ZnY})$ D. $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Y})$

二、填空题（共 34 分）

1. (2 分) 用 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸(H_3A) 的混合液, 如果允许滴定误差为 0.1%, 则终点时溶液主要组份应为: _____。
(已知 H_3A $K_{a1}=7.4\times 10^{-4}$ $K_{a2}=1.7\times 10^{-5}$ $K_{a3}=4.0\times 10^{-7}$)

2. (3 分) 实验中使用的 50mL 滴定管, 其读数误差为 $\pm 0.01\text{mL}$, 若要求测定结果的相对误差小于 $\pm 0.1\%$, 则滴定剂体积应控制在 _____ 以上。在实际工作中一般可通过 _____ 或 _____ 来达到此要求。

3. (3 分) 实验室为检查某一新方法是否存在系统误差, 通常可采用 _____、 _____ 和 _____ 等进行对照试验。

4. (2 分) 对 $c \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二元碱 $\text{B}(\text{OH})_2$, 其两个 OH^- 均能被准确滴定且有两个滴定突跃的条件是: _____、 _____。

5. (2 分) $0.02000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液对 Fe 的滴定度是: _____。
($M_r(\text{Fe})=55.85$)

6. (本题 4 分) 已知 $\text{Cd}^{2+}-\text{NH}_3$ 配合物的逐级稳定常数 $\lg K_1=2.65$, $\lg K_2=2.10$, $\lg K_3=1.44$, $\lg K_4=0.93$, $\lg K_5=-0.32$, $\lg K_6=-1.66$, 则其累积稳定常数 $\lg \beta_1=$ _____, $\lg \beta_2=$ _____, $\lg \beta_3=$ _____, $\lg \beta_4=$ _____, $\lg \beta_5=$ _____, $\lg \beta_6=$ _____, 总稳定常数 $\lg \beta_n=$ _____。

7. (本题 4 分) 在 KMnO_4 法测钙时, 开始洗涤 CaC_2O_4 沉淀使用的洗涤液是: _____, 其目的是: _____
和 _____; 最后使用的洗涤液是: _____, 其目的是: _____。

8. (本题 2 分) 已知 $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 的 $E^0=0.80 \text{ V}$, Hg_2Br_2 的 $\text{p}K_{\text{sp}}=22.25$
则 $\text{Hg}_2\text{Br}_2/\text{Hg}$ 的 $E^0=$ _____。

9. (本题 4 分) 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测 Fe 时, 预还原加入的还原剂是 _____;
加入硫磷混酸的作用是 _____、 _____
和 _____。

10. (本题 4 分) 在 $[\text{H}^+]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸介质中, 用 $0.01667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 溶液, 至 $E_{\text{ep}} = 0.84 \text{ V}$ 为终点。计算其化学计量点电位为 _____; 终点误差为: _____。(已知 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E^0=1.08 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^0=0.68 \text{ V}$)

11. (本题 2 分) 实验室中使用离子交换树脂制备去离子水时, 应该混合使用 _____ 离子柱和 _____ 离子柱, 以除去 _____ 离子和 _____ 离子。

12. (本题 2 分) $c_1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $c_2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 混合溶液的质子条件是: _____。

三、计算题 (共 46 分)

1. (12 分) 配制 $\text{pH}=9.49$ 的 $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 500 mL, 且使其溶液在加入 2.5mmol 的 HCl 时 pH 值的改变不大于 0.09。

1) 如何配制该缓冲溶液?

2) 计算缓冲溶液在 $\text{pH}=9.49$ 时的缓冲指数 β

3) 计算该缓冲溶液的有效缓冲范围。

(浓氨水含 NH_3 25%, $d=0.90 \text{ g/mL}$, $\text{NH}_3 \text{ p}K_b=4.74$, $\text{NH}_3 M=17.03$, $\text{NH}_4\text{Cl } M=53.5$)

2. (10 分) 重量法测定镍合金标准样中镍的质量百分数, 结果为(Ni %): 10.25, 10.10, 10.22, 10.15。计算 95%置信度下平均值置信区间。已知标样值为 Ni %=10.14, 此测定是否存在系统误差?

f	2	3	4	5
$t_{0.05}$	4.30	3.18	2.78	2.57

3. (12 分) 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苦味酸(HP) ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$) 和 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 的混合溶液, 计算:

1) 计算说明滴定苦味酸时最好应选用何种指示剂?

2) 若滴定苦味酸至 $\text{pH}=6.00$ 时为终点, 计算终点误差; 此时有多少 NH_4Cl 参与反应? (已知 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH } K_a=5.0\times 10^{-3}$, $\text{NH}_3 K_b=1.8\times 10^{-5}$)

指示剂	甲基橙	甲基红	溴百酚蓝	甲酚红	酚 酞
变色范围(pH 值)	3.1~4.4	4.4~6.2	6.2~7.6	7.2~8.8	8.0~10.0
颜色变化	红~黄	红~黄	黄~蓝	黄~红	无~红

4. (12 分) 以 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定等浓度 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 混合溶液中的 Pb^{2+} ,

(1) 若 $|\Delta \text{pM}|=0.2$, $|\text{TE}|=0.1\%$, 计算滴定的适宜酸度范围;

(2) 以二甲酚橙作指示剂, 滴定在 $\text{pH } 4.5$ 的 HAc--NaAc 缓冲溶液中进行, 终点时缓冲剂的总浓度为 $0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算终点误差。

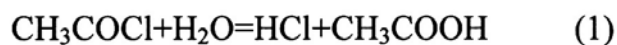
(已知 $\lg K_{\text{PbY}}=18.04$; $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 \text{ p}K_{\text{sp}}=14.92$; $\text{HAc } \text{p}K_a=4.74$;

$\text{Pb--Ac}^- \lg \beta_1=1.9$, $\lg \beta_2=3.3$; 二甲酚橙 $\text{pPb}_{\text{ep}}=6.2$)

pH	3.0	3.2	3.3	3.5	3.8	4.0	4.2	4.5	5.0
$\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$	10.60	10.14	9.92	9.48	8.85	8.44	8.04	7.44	6.45

四、设计题（本题 20 分）

1. (10 分)已知氯乙酰(CH_3COCl)和水及醇(ROH)在吡啶介质中及适当条件下发生如下反应:



试利用以上反应设计测定水的方法,不必指出详细条件,只需指出测定方法,标准溶液,指示剂以及 $n(\text{H}_2\text{O})$ 的计算式。

2. (10 分)已知样品溶液中主要含有 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等四种离子,请设计实验方案,用 EDTA 滴定法测定出 Al^{3+} 和 Zn^{2+} (离子浓度均约为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的含量。请给出主要的实验条件、试剂和测定步骤、并给出测定结果的计算表达式。(已知 $\log K_{\text{AlY}}=16.3$, $\log K_{\text{ZnY}}=16.5$, $\log K_{\text{CuY}}=18.80$, $\log K_{\text{NiY}}=18.62$)