

特别提示：答案一律写在答题纸上，写在本试题上或草稿纸上无效！

## 中国地质大学（北京）

### 2005 年硕士研究生入学考试试题

试题名称：分析化学      试题代码：404

一、判断下列命题正确与否，其正误分别以“√”、“×”示于括号内（共 15 分）

- (×) 1、定量分析结果通常以待测组分实际存在形式的含量表示。  
(×) 2、对试样进行缩分一般采用四分法，即将过筛后的试样混匀，堆为锥形后压为圆饼状，通过中心分为四等份，弃去一侧的两份。  
(√) 3、在分析结果处理过程中，进行数字修约时，通常采用“四舍六入五成双”规则。  
(×) 4、在用草酸钠标定高锰酸钾过程中，滴定速度越快越好。  
(√) 5、用吸光光度法进行测量时，测量波长应遵循“吸收最大，干扰最小”原则。  
(×) 6、在氧化还原滴定过程中， $a=1$  时滴定达到化学计量点。  
(√) 7、用分光光度法进行定量测定时，无论在可见区还是紫外区测定，均可使用石英比色皿。  
(×) 8、用吸光光度法进行测量时，标准溶液和被测物质的吸光度越大越好。  
(×) 9、 $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  为碱性熔剂，用于分解大多数酸性矿物。  
(×) 10、重铬酸钾和高锰酸钾一样都不能直接称量配制标准溶液。  
(×) 11、在用强碱滴定强酸过程中，酸碱浓度越大，滴定突跃范围越大。  
(×) 12、在用强碱滴定一元弱酸过程中，酸越弱，滴定突跃范围越大。  
(√) 13、在正态分布曲线中，大多数测量值集中在算术平均值的附近。  
(×) 14、系统误差和随机误差在理论上说都是可测定的。  
(×) 15、间接碘量法必须在中性或弱酸性溶液中进行。

二、填空题（共 30 分）

1、用基准碳酸钠标定盐酸时，下列情况会对盐酸的浓度产生何种影响（偏高，偏低或没有影响）（每空 1 分）

在锥形瓶中溶解碳酸钠时，加入蒸馏水的体积没有准确量取（  
）；

称取碳酸钠时，实际质量为 0.3325g，误记为 0.4325g（  
）；

用酸式滴定管滴定前没有排气泡，滴定过程中气泡逸出（  
）；

滴定管活塞漏出盐酸溶液（  
）。

2、判断下列数值或计算结果各有几位有效数字（每空 1 分）：

(1) 0.0500 ( )      (2) pH = 8.36 时的  $[\text{H}^+]$  ( )

(3)  $\frac{1.1 \times 50.00}{0.000432}$  ( )      (4)  $\sqrt{2}$  ( )

(5)  $\pi$  ( )      (6)  $200.25 + 4.2 + 0.8825$  ( )

3、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaCl}$  混合水溶液的电荷平衡方程为( )

质子条件为 ( ) (共 4 分)

4、下列数值最后一位数字有 $\pm 1$  单位的误差, 算出其绝对误差和相对误差(每空 2 分):

(1) 0.104 绝对误差为 ( $\pm 0.001$ ) 相对误差为 ( $\pm 9.62 \times 10^{-3}$ )

(2) 1204.3 绝对误差为 ( $\pm 0.1$ ) 相对误差为 ( $\pm 8.3 \times 10^{-5}$ )

(3) 1.007825 原子质量单位 绝对误差为 ( $\pm 0.000001$ ) 相对误差为 ( $\pm 1 \times 10^{-6}$ )

5、月球土壤中钙的分析数据为 122、130、160、162mg/kg, 其标准偏差为 (20.5), 相对标准偏差为 (14.2%) (每空 2 分)。

### 三、选择题 (每题 3 分, 共 18 分)

1、误差的正确定义是 (B)

- A, 某一测量值与其算术平均值之差      B, 含有误差之值与真值之差  
C, 测量值与其真值之差      D, 错误值与其真值之差 X

2、下列哪一种络合物是无色的 (B)

- A,  $Cu^{2+}$ -乙二胺      B,  $Zn^{2+}$ -乙二胺      C,  $FeY^{2-}$       D,  $FeY^-$

3、以下哪一波长范围为可见光波长范围 (B)

- A, 200-400nm X      B, 400-750nm      C, 750-2500nm      D, 10-200nm X

4、用 EDTA 络合滴定金属离子过程中, 以下哪一项是正确的 (A)

- A, 金属离子浓度越大, 突跃越大      B, 生成络合物稳定常数越大, 突跃越小 X  
C, 体系酸度越大, 突跃越大      D, 辅助络合剂浓度越大, 突跃越大 X

5、当测定次数很多时, 下列关于标准偏差与平均偏差之间的关系式中, 哪一个是正确的 (D)

- A,  $\sigma < \delta$       B,  $4\sigma = 38$       C,  $\sigma = 0.8\delta$       D,  $3\sigma = 4\delta$

6、下列有关置信区间的定义中, 正确的是 (A)

- A, 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的几率  
B, 在一定置信度时, 以测量值的平均值为中心的包括真值的范围 X  
C, 真值落在某一可靠区间的几率  
D, 在一定置信度时, 以真值为中心的可靠范围 X

### 四、问答题 (共 28 分)

1、如何用双指示剂法进行碳酸钠和碳酸氢钠混合碱的测定? 写出简单步骤及相应计算公式。(8 分)

2、用 EDTA 标准液络合滴定  $Ca^{2+}$  时, 用铬黑-T 作指示剂时, 若有  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  存在, 指示滴定终点会产生什么问题? 如何解决? (6 分)

3、某一溶液中同时含有  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  及  $Mg^{2+}$ , 如何测出每一种离子的含量? (8 分)

4、在钼酸铵分光光度法测定磷的实验中, 试述加入钼酸铵、乙醇及酒石酸钾钠的作用。(6 分)

### 五、计算题 (共 59 分)

1、比较  $CaC_2O_4$  在 pH 为 4.00 和 2.00 的溶液中的溶解度。(9 分)

2、计算  $1.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1} Zn(NH_3)_4^{2+}$  的 0.100mol ·  $L^{-1}$  氨溶液中  $Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn$  电对的电

势。 $(Zn(NH_3)_4^{2+})$ 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$ 为2.37, 4.81, 7.31, 9.46, 其它数据见附录) (10分)

3、用 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA滴定 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Pb^{2+}$ 溶液, 若要求 $\Delta pPb' = 0.2$ ,  $E_t = 0.1\%$ , 计算滴定 $Pb^{2+}$ 的适宜酸度范围。(10分)

4、用 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA滴定 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Zn^{2+}$ 和 $0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Cd^{2+}$ 溶液中的 $Zn^{2+}$ , 加入过量KI掩蔽 $Cd^{2+}$ ; 终点时 $[I^-] = 1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试问能否准确滴定 $Zn^{2+}$ ? 若能滴定, 酸度应控制在多大范围内? (已知二甲酚橙与 $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 都能络合显色, 则在 $pH=5.0$ 时, 能否用二甲酚橙作指示剂选择滴定 $Zn^{2+}$ ? ( $pH=5.0$ 时,  $\lg K_{CdIn'} = 4.5$ ,  $\lg K_{ZnIn'} = 4.8$ ;  $CdI_4^{2-}$ 的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$ 为2.10, 3.43, 4.49, 5.41, 其它数据见附录) (15分)

5、某一难被酸分解的 $MnO-Cr_2O_3$ 矿石2.000g, 用 $Na_2O_2$ 熔融后, 得到 $Na_2MnO_4$ 和 $Na_2CrO_4$ 溶液。煮沸浸取液以除去过氧化物。酸化溶液, 这时 $MnO_4^{2-}$ 歧化为 $MnO_4^-$ 和 $MnO_2$ , 滤去 $MnO_2$ 。滤液用 $0.1000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} FeSO_4$ 溶液50.00mL处理, 过量 $FeSO_4$ 用 $0.01000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KMnO_4$ 溶液滴定, 用去18.40mL。 $MnO_2$ 沉淀用 $0.1000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} FeSO_4$ 溶液10.00mL处理, 过量 $FeSO_4$ 用 $0.01000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KMnO_4$ 溶液滴定, 用去8.24mL。求矿样中 $MnO$ 和 $Cr_2O_3$ 的质量分数。(15分)

#### 附录: 计算过程中可能用到的有关数据

1、 $H_2C_2O_4 \quad K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$

#### 2、微溶化合物的溶度积 ( $I=0$ )

	$CaC_2O_4$	$Pb(OH)_2$	$Zn(OH)_2$
$K_{sp}$	$2.0 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-17}$

3、 $E^\theta_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763$

#### 4、EDTA络合物的稳定常数

	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
$\lg K$	18.5	16.50	16.46	10.7	8.7

#### 5、EDTA的 $\lg\alpha_{Y(OH)}$ 值

pH	1.2	3.2	3.5	5.0	6.0
$\lg\alpha_{Y(OH)}$	17.1	10.5	9.5	6.45	4.65

#### 6、金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值

	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$
pH=5.0	0	0

7、原子量:  $Mn=55 \quad Cr=52$