

No: 435-1

北京科技大学

2006 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 435 试题名称: 分析化学 (共 6 页)

适用专业: 分析化学

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

一选择题: (30 分)

1. 指出下列表述中错误的表述 _____ ()
 - (A) 置信水平愈高, 测定的可靠性愈高
 - (B) 置信水平愈高, 置信区间愈宽
 - (C) 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比
 - (D) 置信区间的位置取决于测定的平均值
2. 有两组分析数据, 要比较它们的精密度有无显著性差异, 则应当用 _____ ()
 - (A) F 检验
 - (B) t 检验
 - (C) u 检验
 - (D) Q 检验
3. 下列四个数据中修改为四位有效数字后为 0.5624 的是 _____ ()
 - (1) 0.56235
 - (2) 0.562349
 - (3) 0.56245
 - (4) 0.562451
 - (A) 1,2
 - (B) 3,4
 - (C) 1,3
 - (D) 2,4
4. 称取钢样 2.000 g, 充分燃烧后产生的 SO_2 通入 50.00 mL 0.01000 mol/L NaOH 溶液中吸收, 过量的 NaOH 用 0.01000 mol/L HCl 溶液返滴定至酚酞终点, 消耗 30.00 mL, 则钢样中硫的质量分数为 _____ ()

[$A_r(\text{S})=32.06$, H_2SO_3 的 $\text{p}K_{a1}=1.89$, $\text{p}K_{a2}=7.20$]

 - (A) 0.16
 - (B) 0.32
 - (C) 0.08
 - (D) 0.64
5. 配制以下标准溶液必须用标定法配制的是 _____ ()
 - (A) NaCl
 - (B) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - (C) NaOH
 - (D) Na_2CO_3
6. 用 0.2 mol/L NaOH 溶液滴定 0.2 mol/L HCl 和 0.2 mol/L 柠檬酸(H_3A)的混合液(H_3A 的 $K_{a1} = 7.4 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 1.7 \times 10^{-5}$, $K_{a3} = 4.0 \times 10^{-7}$), 如果允许滴定误差为 0.2%, 则终点时溶液组成应为 _____ ()
 - (A) $\text{NaCl} + \text{H}_3\text{A}$
 - (B) $\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{A}$
 - (C) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{HA}$
 - (D) $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{A}$
7. 用双指示剂法测定可能含有 NaOH 及各种磷酸盐的混合液。现取一定体积的该试液, 用 HCl 标准溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 用去 HCl 18.02 mL。然后加入甲基橙指示剂继续滴定至橙色时, 又用去 20.50 mL, 则此溶液的组成是 _____ ()
 - (A) Na_3PO_4
 - (B) Na_2HPO_4
 - (C) $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$
 - (D) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$
8. 今欲配制一 $\text{pH}=7.20$ 的缓冲溶液, 所用 0.10 mol/L H_3PO_4 和 0.10 mol/L NaOH 溶液的体积比是 _____ ()

(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$ 分别是 2.12, 7.20, 12.36)

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

9. 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 若溶液中存在少量 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 将对测定有干扰, 消除干扰的方法是 _____ ()
- (A) 加 KCN 掩蔽 Fe^{3+} , 加 NaF 掩蔽 Al^{3+}
 (B) 加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 加 NaF 掩蔽 Al^{3+}
 (C) 采用沉淀掩蔽法, 加 NaOH 沉淀 Fe^{3+} 和 Al^{3+} .
 (D) 在酸性条件下, 加入三乙醇胺, 再调到碱性以掩蔽 Fe^{3+} 和 Al^{3+}
10. 若络合滴定反应为: $\text{M} + \text{Y} = \text{MY}$, 以下各式正确的是 _____ ()
- $\begin{matrix} | \text{H}^+ \\ \text{H}_i \text{Y}_{(i=1-6)} \end{matrix}$
- (A) $[\text{Y}'] = [\text{Y}] + [\text{MY}]$ (B) $[\text{Y}'] = [\text{Y}] + \sum [\text{H}_i \text{Y}]$ (C) $[\text{Y}'] = \sum [\text{H}_i \text{Y}]$ (D) $[\text{Y}'] = c(\text{Y}) - \sum [\text{H}_i \text{Y}]$
11. 在 pH 为 10.0 的氨性缓冲液中, 以 0.01 mol/L EDTA 滴定同浓度 Zn^{2+} 溶液两份。其中一份含有 0.2 mol/L 游离 NH_3 ; 另一份含有 0.5 mol/L 游离 NH_3 。在上述两种情况下, 对 pZn' 叙述正确的是 _____ ()
- (A) 在化学计量点前 pZn' 相等 (B) 在化学计量点时 pZn' 相等
 (C) 在化学计量点后 pZn' 相等 (D) 在上述三种情况下 pZn' 都不相等
12. 已知乙二胺(L)与 Ag^+ 形成络合物的 $\lg\beta_1 - \lg\beta_2$ 分别为 4.7 和 7.7, 当 $[\text{AgL}]$ 达最大值时的 $[\text{L}]$ 为 _____ ()
- (A) $10^{-4.7}$ (B) $10^{-3.9}$ (C) $10^{-2.7}$ (D) $10^{-3.0}$
13. 用碘量法测定矿石中铜的含量, 已知含铜约 50%, 若以 0.10 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗约 25 mL, 则应称取矿石质量(g)为 $[A_r(\text{Cu})=63.50]$ _____ ()
- (A) 1.3 (B) 0.96 (C) 0.64 (D) 0.32
14. 用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI, 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 此处 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计量关系 $[n(\text{BaCl}_2): n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ 为 _____ ()
- (A) 1:2 (B) 1:3 (C) 1:6 (D) 1:12
15. 已知在 1 mol/L HCl 溶液中 E^\ominus' (条件电位) $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.68 \text{ V}$, E^\ominus' $(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14 \text{ V}$ 。若 20 mL 0.10 mol/L Fe^{3+} 的 HCl 溶液与 40 mL 0.050 mol/L SnCl_2 溶液相混合, 平衡时体系的电位是 _____ ()
- (A) 0.14 V (B) 0.32 V (C) 0.50 V (D) 0.68 V
16. 下列试剂能使 BaSO_4 沉淀的溶解度增加的是 _____ ()
- (A) 浓 HCl (B) 1mol/L NaOH (C) 1mol/L Na_2SO_4 (D) 1mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
17. 将 K^+ 沉淀为 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$, 沉淀洗涤后溶于酸中, 用 KMnO_4 滴定, $(\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-; \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+})$ 此时 $n(\text{K}^+): n(\text{MnO}_4^-)$ 是 _____ ()
- (A) 5:1 (B) 5:2 (C) 10:11 (D) 5:11
18. 含 H^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 的混合溶液, 根据水化规律的离子交换平衡原理, 它们对强酸性阳离子树脂亲和力最大的是 _____ ()
- (A) Rb^+ (B) Na^+ (C) K^+ (D) H^+
19. 一有色溶液对某波长光的吸收遵守比尔定律。当选用 2.0cm 的比色皿时, 测得透射比为 T , 若改用 1.0cm 的吸收池, 则透射比应为 _____ ()
- (A) $2T$ (B) $T/2$ (C) T^2 (D) $T^{1/2}$
20. 某同学进行光度分析时, 误将参比溶液调至 90% 而不是 100%, 在此条件下, 测得有色溶液的透射比为 35%, 则该有色溶液的正确透射比是 _____ ()
- (A) 36.0% (B) 34.5% (C) 38.9% (D) 32.1%

二. 填空题 (40分)

1. 分析化学中, 准确度高用_____衡量, 它表示_____。
精密度高低用_____衡量, 它表示_____。
2. 正态分布曲线反映出_____误差分布的规律性; 总体平均值 μ 表示测量值分布的_____。在不存在系统误差的情况下, μ 就是_____; 总体标准差 σ 表示测量值分布的_____。
3. 分析天平的绝对误差为 $\pm 0.1\text{mg}$, 若要求由称样引起的相对误差不大于 0.1% , 最少应称取试样_____g。
4. 用间接法配制下列标准溶液, 为标定其浓度, 可选择何种基准物和指示剂:

标准溶液	基准物	指示剂
EDTA		
KMnO ₄		
Na ₂ S ₂ O ₃		
I ₂		

5. HPO₄²⁻ 是_____的共轭酸, 是_____的共轭碱, 其水溶液的质子条件式是_____。
6. 将优级纯的 Na₂C₂O₄ 加热至适当温度, 使之转变为 Na₂CO₃ 以标定 HCl, 今准确称取一定量优级纯 Na₂C₂O₄, 但加热温度过高, 有部分变为 Na₂O, 这样标定的 HCl 浓度将_____ (填偏高、偏低或无影响), 其原因是_____。
7. 称取分析纯硼砂 (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 0.3000 g, 以甲基红为指示剂, 用 0.1025 mol/L HCl 溶液滴定, 耗去 16.80 mL。则硼砂的质量分数是_____。导致此结果的原因是_____。
- [M_r(Na₂B₄O₇ · 10H₂O) = 381.4]
8. 某二元弱酸 H₂A 的 pK_{a1} = 2.0, pK_{a2} = 5.0, 请填写以下情况的 pH。

[H ₂ A] = [HA ⁻]	[HA ⁻] 为最大值	[H ₂ A] = [A ²⁻]	[HA ⁻] = [A ²⁻]

9. 欲配制 pH = 5.5 总浓度为 0.20 mol/L 的六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 缓冲溶液 500 mL, 应称取

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ _____ g, 量取 12 mol/L HCl _____ mL。 $\{M_r[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 140.0, pK_b[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 8.85\}$

10. 10 mL 4×10^{-3} mol/L HF 与等体积 2×10^{-3} mol/L NH_3 相混合, 溶液的 pH 是 _____。若再加入

20 mL 1×10^{-5} mol/L Fe^{3+} , 则铁存在的主要形式是 _____。

$[pK_a(\text{HF})=3.2, \text{Fe}^{3+}\text{-F}$ 络合物的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 分别是 5.3, 9.3 和 12.1]

11. 给出计算下列各溶液 $[\text{H}^+]$ 的合理公式(仅用符号表示):

(A) 0.04 mol/L H_2CO_3 ($pK_{a1} = 6.38, pK_{a2} = 10.25$) _____

(B) 0.05 mol/L NaHCO_3 _____

(C) 0.10 mol/L 氨基乙酸 $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ ($pK_{a1} = 2.35, pK_{a2} = 9.70$) _____

(D) 0.10 mol/L 氨基乙酸盐酸盐 $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOHCl})$ _____

12. 某溶液含有 M 和 N 两种金属离子, 已知 $K(\text{MY}) > K(\text{NY})$ 。 $\lg K'(\text{MY})$ 先随溶液的 pH 增加而增大, 这是由于

_____ ; 而后当 pH 增加时, $\lg K'(\text{MY})$ 保持在某一定值(N 在此条件下不水解), 这是因为 _____。

13. (I) 试液中含有 SO_4^{2-} , (II) 试液中含有 Ba^{2+} 。欲用 BaSO_4 重量法测定其含量, 已知两种试液中均含有 H^+ 、 Mg^{2+} 、

K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 杂质。则 (I) 试液中扩散层优先吸附的离子是 _____ ; (II) 试液扩散层优先吸附的离子是 _____。

14. 晶核的形成过程有 _____ 与 _____ 两种。当溶液的过饱和度很低时, 主要是

_____ 成核, 将得到 _____ 颗粒沉淀。

15. 某显色剂与 Co(II) 形成有色络合物, 在 $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$ 处测得吸光度 A 为 0.58, 则透射比 $T =$ _____。某显色剂与

Cu(II) 形成有色络合物, 在 $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ 处测得透射比 $T = 70.0\%$, 其吸光度 $A =$ _____。若使用的仪器测量误

差 (ΔT) 为 $\pm 0.5\%$, 上述两结果由仪器测量引起的浓度相对误差分别为 (a) _____ 和 (b) _____。

16. 在以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe 的含量时, 0.0100 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10.0 mL 相当于 Fe_2O_3 _____ mg。

$[M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7]$

17. 硫酸钡法测定钡的含量,下列情况使测定结果偏高或偏低还是无影响?

(1) 沉淀带下了沉淀剂 H_2SO_4 _____

(2) 试液中 NO_3^- 被共沉淀 _____

(3) 试液中 Fe^{3+} 被共沉淀 _____

(4) 沉淀中包藏了 BaCl_2 _____

18. 根据下表所给数据,判断用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 时表中各点的电极电位值(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			

19. 离子交换法制备纯水的原理是 _____, 此法可除去 _____ 型杂质, 而不能除去 _____ 型杂质。

20. 将甲基红指示剂 [$K(\text{HIn})=7.9 \times 10^{-6}$] 加入某未知的 pH 缓冲溶液中, 用分光光度法测得该溶液中指示剂的碱色与酸色之比为 2.15:1, 则溶液的 pH 为 _____。

三. 计算题 (80 分)

1. 分别用酸 HA 及其共轭碱 NaA 配制成 pH 为 5.00 和 6.00 两种缓冲溶液 X 和 Y, 设两种溶液中 HA 的浓度均为 0.500 mol/L。若将这两种溶液等体积混合, 所得溶液的 pH 是多少? 设 $K_a(\text{HA})=1.00 \times 10^{-5}$ 。

2. 某铝合金试样中铝 $w(\text{Al})\%$ 测定结果为: 31.28, 31.35, 31.20, 31.24 和 31.27。分别计算置信度为 90% 和 95% 时平均值的置信区间。计算结果说明置信区间与置信度有何关系? 已知

f	2	3	4	5
$t_{0.10}$	2.35	2.13	2.02	1.94
$t_{0.05}$	3.18	2.78	2.57	2.45

3. 计算 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ 电对在 $[\text{CN}^-]=0.10 \text{ mol/L}$ 溶液中的条件电位 (忽略离子强度的影响)。

已知: $E^\ominus(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})=0.907 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}[\text{Hg}_2(\text{CN})_2]=5.0 \times 10^{-40}$, Hg^{2+} 与 CN 络合物的 $\lg\beta_4=41.4$

4. 用 0.10 mol/L HCl 滴定同浓度的 CH_3NH_2 溶液, 计算化学计量点的 pH; 若选甲基橙为指示剂(终点时 pH 为 4.0), 计算终点误差。 [$\text{p}K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)=3.38$]

5. 以 0.02000mol/L EDTA 滴定浓度均为 0.02000mol/L Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 混合液中的 Pb^{2+} ，溶液 pH 为 5.0。计算：

(1) 化学计量点时的 $\lg K(\text{PbY})$ 和 $[\text{Pb}^{2+}]$ 、 $[\text{CaY}]$ 值。

(2) 若以二甲酚橙为指示剂，终点误差多大？此时 $[\text{CaY}]$ 是多大？

已知 $\text{pH}=5.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.6$ 、 $\text{pPb}_{\text{终}}=7.0$ (二甲酚橙)； $\lg K(\text{PbY})=18.0$ ， $\lg K(\text{CaY})=10.7$ 。

6. Ag^+ 能与 Cl^- 生成 AgCl 、 AgCl_2^- 络合物，计算 $[\text{Cl}^-]=0.10\text{mol/L}$ 时 AgCl 沉淀的溶解度。

[已知 Ag^+ 与 Cl^- 络合物的 $\beta_1=1.1 \times 10^3$ 、 $\beta_2=1.1 \times 10^5$ ， $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$]

7. 某指示剂 HIn 的摩尔质量为 396.0，今称取 0.396g HIn ，溶解后定容为 1L。于 3 个 100mL 容量瓶中各加入上述 HIn 溶液 1mL，用不同 pH 缓冲液稀释至刻线，用 1cm 比色皿于 560nm 处测得吸收值如下：

pH	2.0	7.60	11.00
A	0.00	0.575	1.76

计算 (1) HIn 及 In^- 的摩尔吸光系数

(2) HIn 的 pK_a

8. 弱酸 HA 在水相和有机相中的分配系数 $K_D=31$ ， HA 在水中的解离常数 $K_a=2 \times 10^{-3}$ ，(假定 A^- 不被萃取)，如果 50mL 水相用每份 5.0mL 有机相连续萃取三次。试问：在 (1) $\text{pH}=1.0$ 和 (2) $\text{pH}=5.0$ 时的萃取率各为多少？