

北 京 科 技 大 学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 629 试题名称: 分析化学 (共 3 页)

适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

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 (共 20 题 40 分, 2 分/题, 每题只有一个正确答案)

1. 下列数据中有效数字为四位的是----- ()
 (A) 0.056 (B) 35.070 (C) pH = 4.008 (D) 0.7000
2. 将正态分布变换为标准正态分布引入的变量是----- ()
 (A) $u = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma}$ (B) $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$
 (C) $t = \frac{\bar{x} - \mu}{s}$ (D) $t = \frac{x - \mu}{s}$
3. 强酸滴定弱碱, 以下指示剂中不适用的是----- ()
 (A) 甲基橙 (B) 甲基红 (C) 酚酞 (D) 溴酚蓝 ($pT = 4.0$)
4. 1.0 mol/L NH_4HF_2 溶液的 pH 是----- ()
 $[\text{p}K_a(\text{HF}) = 3.18, \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.74]$
 (A) 1.59 (B) 3.18 (C) 6.22 (D) 9.26
5. 某三元酸 H_3A 的 $\text{p}K_{a1} = 3.96$ 、 $\text{p}K_{a2} = 6.00$ 、 $\text{p}K_{a3} = 10.02$, 则 0.10 mol/L Na_3A 溶液的 pH 是----- ()
 (A) 8.01 (B) 10.02 (C) 11.51 (D) 12.51
6. EDTA 滴定金属离子, 准确滴定 ($E_t < 0.1\%$) 的条件是----- ()
 (A) $\lg K(\text{MY}) \geq 6.0$ (B) $\lg K'(\text{MY}) \geq 6.0$ (C) $\lg [c_M K(\text{MY})] \geq 6.0$ (D) $\lg [c_M K'(\text{MY})] \geq 6.0$
7. $\alpha_{\text{M(L)}} = 1$ 表示----- ()
 (A) M 与 L 没有副反应 (C) M 与 L 的副反应相当严重 (C) M 的副反应较小 (D) $[\text{M}] = [\text{L}]$
8. 在 pH = 4.5 的 AlY^- 溶液中, 含有 0.2 mol/L 游离 F^- 。以下叙述正确的是----- ()
 (A) $[\text{Al}] = [\text{Y}']$ (B) $[\text{Al}] = [\text{Y}]$ (C) $[\text{Al}'] = [\text{Y}']$ (D) $[\text{Al}'] = [\text{Al}] + [\text{AlY}]$
9. 在含 ZnY 的氨性缓冲液中加入 KCN, 以铬黑 T 为指示剂, 为滴定析出的 EDTA, 应选择的金属离子是----- ()
 (A) Ca^{2+} (B) Mg^{2+} (C) Cu^{2+} (D) Pb^{2+}
10. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入下述何种溶液, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将升高 (不考虑离子强度的影响)--- ()
 (A) 稀 H_2SO_4 (B) HCl (C) NH_4F (D) 邻二氮菲
11. 反应 $2\text{A}^+ + 3\text{B}^{4-} \rightarrow 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{2-}$ 到达化学计量点时电位是----- ()
 (A) $[\varphi^\ominus(\text{A}) + \varphi^\ominus(\text{B})]/2$ (B) $[2\varphi^\ominus(\text{A}) + 3\varphi^\ominus(\text{B})]/5$
 (C) $[3\varphi^\ominus(\text{A}) + 2\varphi^\ominus(\text{B})]/5$ (D) $6[\varphi^\ominus(\text{A}) - \varphi^\ominus(\text{B})]/0.059$

No:629-2

12. 若 BaCl_2 中含有 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 等杂质,用 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时,生成的 BaSO_4 最易吸附何种离子?----- ()
 (A) Na^+ (B) K^+ (C) Ca^{2+} (D) H^+
13. 分光光度计检测器直接测定的是----- ()
 (A) 入射光的强度 (B) 吸收光的强度 (C) 透过光的强度 (D) 散射光的强度
14. 用纸质谱法分离物质 A 和 B 时,已知 A 组分的比移值 $R_f(\text{A})=0.45$, B 组分的比移值 $R_f(\text{B})=0.63$ 。欲使分离后, A、B 两组分的斑点中心之间的距离为 2.0cm,那么色层用的滤纸条的长度(cm)至少应为----- ()
 (A) 9 (B) 10 (C) 11 (D) 15
15. 将含有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的混合溶液通过强酸型离子交换树脂,用酸洗脱的次序是----- ()
 (A) Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (B) Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+
 (C) K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (D) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+
16. 用碱式滴定管滴定时,正确的操作是----- ()
 (A) 左手捏玻璃珠的左下侧胶管 (B) 左手捏玻璃珠的右上侧胶管
 (C) 右手捏玻璃珠的左上侧胶管 (D) 右手捏玻璃珠的右下侧胶管
17. 以下器皿在使用前要用试液润洗的是----- ()
 (A) 容量瓶 (B) 移液管 (C) 锥形瓶 (D) 滴定用的烧杯
18. 用 HCl + HF 分解试样宜选的坩埚是----- ()
 (A) 银坩埚 (B) 瓷坩埚 (C) 铂坩埚 (D) 石英坩埚
19. 在重量分析中,待测物质中含的杂质与待测物的离子半径相近,在沉淀过程中往往形成----- ()
 (A) 混晶 (B) 吸留 (C) 包藏 (D) 后沉淀
20. 用莫尔法测定 Cl^- ,控制 $\text{pH}=4.0$,其滴定终点将----- ()
 (A) 不受影响 (B) 提前到达 (C) 推迟到达 (D) 刚好等于化学计量点

二、填空题 (共 15 题 30 分, 2 分/题)

21. 用碘量法测定含铜试样中铜的质量分数,将试样溶解后,定容于 100mL 容量瓶中,用移液管吸取 25mL 进行测定,最后用下式计算:

$$w(\text{Cu}) = \frac{0.04346 \times 9.36 \times 63.546}{1.0247 \times \frac{25}{100} \times 1000} \times 100\%, \text{ 结果应表示为 } \underline{\hspace{2cm}}.$$

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

23. 0.010 mol/L 邻苯二甲酸二钾溶液的 pH [已知 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 的 $K_{a1}=1.2 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=3.9 \times 10^{-6}$] 是 _____。(要求写出计算式)

24. 某一弱酸 HA 试样用同浓度 NaOH 溶液滴定,加入 10.00 mL NaOH 后, pH 为 5.70。若滴定至化学计量点时,共需 30.00 mL NaOH。该酸的解离常数是 _____。

25. 已知 Zr^{4+} -F⁻络合物的各级累积稳定常数 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_5$ 分别为 8.8, 16.1, 21.9, 则该络合物的各级解离常数 $\lg K_{\beta(1)} \sim \lg K_{\beta(5)}$ 为 _____, _____ 和 _____。总的解离常数 $\lg K_{\beta}$ 为 _____。

26. 在弱碱性溶液用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 常使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 溶液,其作用是 _____、_____。

27. 碘量法用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液,在保存过程中吸收了 CO_2 而发生分解作用
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{HCO}_3^- + \text{S} \downarrow$
 若用此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 ,将导致测定结果 _____ (偏高或偏低)。若加入 _____ 可防止以上分解作用。

Na:269-3

28. KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 的理论计算滴定曲线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 _____。
29. 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 _____。
30. 陈化过程是 _____, 它的作用是 _____。
31. 用普通吸光光度法测得标液 c_1 的透射比为 20%, 试液透射比为 12%。若以示差法测定, 以标液 c_1 作参比, 则试液透射比为 _____, 相当于将仪器标尺扩大 _____ 倍。
32. 用双硫腙光度法测 Cd^{2+} [$A_{\text{Cd}} = 112.4$] 时, 已知 $\epsilon_{520} = 8.8 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 其桑德尔灵敏度 S 为 _____。
33. 在柱色谱中, 使用吸附能力大的吸附剂来分离极性弱的物质时, 应选用极性 _____ 的洗脱剂, 极性 _____ 的物质先被洗脱出来。
34. 判断下列情况对测定结果的影响 (填偏高, 偏低, 无影响)。
 (1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测铁, SnCl_2 加入不足 _____
 (2) 草酸标定 KMnO_4 时, 酸度过低 _____
35. 对移液管的体积作校正时, 移液管 _____ 事先干燥 (需要或不需要), 其原因是 _____。

三、计算题 (共 6 题 70 分)

36. (10 分) 氯化钡试样用重量法测定钡的质量分数 $w(\text{Ba})$, 三次结果为: 56.10、56.15、56.09%; 用络合滴定法测钡, 三次结果为 56.01、55.96、55.89%。问 95% 显著水平时滴定法结果是否明显偏低? (单边 $t_{0.05, 2} = 19.00$; 双边 $t_{0.05, 4} = 2.78$, $t_{0.10, 4} = 2.13$)
37. (10 分) 在 1 L $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲溶液中, 含 0.10 mol Zn^{2+} -EDTA 络合物, 溶液的 $\text{pH} = 9.0$, $[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol/L}$, 计算 Zn^{2+} 的浓度。已知 $\lg K(\text{ZnY}) = 16.5$; 锌氨络离子的 $\lg \beta_1$ 、 $\lg \beta_2$ 分别为 2.27、4.61、7.01、9.06; $\text{pH} = 9.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{YOH}} = 1.3$ 。
38. (10 分) 有纯铜 0.1105 g , 用酸溶解后加入过量的 KI , 以淀粉作指示剂滴定析出的碘, 耗去 39.42 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。另取一份铜矿试样 0.2129 g , 用相同的方法测定, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 28.42 mL , 求铜矿中铜的质量分数。 [$A_{\text{Cu}} = 63.55$]
39. (10 分) 用丁二酮肟比色法测定某合金钢中的镍。称取一定量的试样溶解后定容为 100 mL 。移取 10 mL , 显色后稀释至 50 mL 。用 1.00 cm 的比色皿于 470 nm 处测其吸光度 [$\epsilon_{470} = 1.3 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$]。欲使镍的质量分数恰好等于吸光度值, 则应称取试样多少克? [$A_{\text{Ni}} = 58.69$]
40. (15 分) 用 0.1000 mol/L NaOH 滴定 0.1000 mol/L HCl 和 0.2000 mol/L H_3BO_3 的混合溶液,
 (1) 计算化学计量点时溶液的 pH ;
 (2) 若用甲基红做指示剂 ($\text{pH}_{\text{EP}} = 5.20$), 计算终点误差。
 (已知: H_3BO_3 的 $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$)
41. (15 分) 已知 PbC_2O_4 沉淀溶解达到平衡后 $\text{pH} = 4.0$, 溶液中总的草酸为 0.1 mol/L , 未与 Pb^{2+} 络合的 EDTA 的浓度为 0.01 mol/L , 计算 PbC_2O_4 的溶解度。
 已知: $\lg K(\text{PbY}) = 18.1$, $K_{\text{sp}}(\text{PbC}_2\text{O}_4) = 10^{-9.7}$, $\text{pH} = 4.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.6$,
 草酸的 $\text{p}K_{a1} = 1.22$, $\text{p}K_{a2} = 4.19$

四、问答题 (共 1 题 10 分)

42. 设计测定 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 H_3BO_3 混合物的方案。(要求: 写明主要步骤、滴定剂、指示剂、其它主要试剂和分析结果的计算公式)