

北 京 科 技 大 学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 6 2 9 试题名称: 分析化学 (共 4 页)

适用专业: 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 15 题, 30 分, 2 分/题)

1. 以下各项措施中, 可以减小随机误差的是----- ()
 (A) 进行仪器校正 (B) 做对照试验 (C) 增加平行测定次数 (D) 做空白试验
2. 对正态分布特性描述错误的是----- ()
 (A) 在 $x=\bar{x}$ 处有最大值
 (B) μ 值的任何变化都会使正态曲线沿着 x 轴平移, 但曲线的形状不变
 (C) 改变 σ 会使峰加宽或变窄, 但 μ 仍然不变
 (D) 在 $x=\pm\sigma$ 处有两个拐点
3. 硼砂与水的反应是: $B_4O_7^{2-} + 5H_2O = 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$
 用硼砂标定 HCl 时, 硼砂与 HCl 的化学计量比为----- ()
 (A) 1:1 (B) 1:2 (C) 1:4 (D) 1:5
4. 在磷酸盐溶液中, HPO_4^{2-} 浓度最大时的 pH 是----- ()
 (已知 H_3PO_4 的解离常数 $pK_{a1} = 2.12$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.36$)
 (A) 4.66 (B) 7.20 (C) 9.78 (D) 12.36
5. 用 0.020 mol/L Zn^{2+} 溶液滴定 0.020 mol/L EDTA 溶液。已知 $\lg K(ZnY) = 16.5$, $\lg \alpha_{Zn} = 1.5$, $\lg \alpha_Y = 5.0$,
 终点时 $pZn = 8.5$, 则终点误差为----- ()
 (A) +0.1% (B) -0.1% (C) +3% (D) -3%
6. 乙酰丙酮(L)与 Zn^{2+} 形成络合物的 $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ 分别为 5.0 和 8.8, 当溶液中络合物的浓度 $[ZnL] = [ZnL_2]$ 时, pL 应是----- ()
 (A) 5.0 (B) 3.8 (C) >3.8 (D) <3.8
7. 不能用 $K_2Cr_2O_7$ 直接滴定法标定 $Na_2S_2O_3$ 浓度的原因是----- ()
 (A) 反应速度慢 (B) 无合适的指示剂 (C) 无确定的计量关系 (D) 反应进行不够完全
8. 在氧化还原滴定中, 配制 Fe^{2+} 标准溶液时, 为防止 Fe^{2+} 被氧化, 应加入----- ()
 (A) HCl (B) H_3PO_4 (C) HF (D) 金属铁
9. 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
10. 用沉淀滴定法测定银, 下列方式中适宜的是----- ()
 (A) 莫尔法直接滴定 (B) 莫尔法间接滴定 (C) 佛尔哈德法直接滴定 (D) 佛尔哈德法间接滴定
11. 相同质量的 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} [$A_r(Fe) = 55.85$, $A_r(Cd) = 112.4$] 各用一种显色剂在同样体积溶液中显色, 用分光光度法测定, 前者用 2cm 比色皿, 后者用 1cm 比色皿, 测得的吸光度相同, 则两有色络合物的摩尔吸光系数为----- ()
 (A) 基本相同 (B) Fe^{3+} 为 Cd^{2+} 的两倍 (C) Cd^{2+} 为 Fe^{3+} 的两倍 (D) Cd^{2+} 为 Fe^{3+} 的四倍

12. Fe^{3+} 在某有机相与水相的分配比是 99,今有含 10 mg Fe^{3+} 的水溶液,若用等体积该有机溶剂萃取 2 次,则水相中剩余 Fe^{3+} 的质量是----- ()
 (A) 0.03mg (B) 0.01mg (C) 0.003mg (D) 0.001mg
13. 将标准溶液从试剂瓶倒入滴定管时,正确的操作是----- ()
 (A) 从试剂瓶直接倒入滴定管 (B) 借助于漏斗加入滴定管
 (C) 用烧杯取溶液加入滴定管 (D) 用滴管加溶液至刚好为零点
14. 欲取 100 mL 试液作滴定(相对误差 $\leq 0.1\%$)最好选用的仪器是----- ()
 (A) 100 mL 量筒 (B) 100 mL 有划线的烧杯 (C) 50 mL 移液管 (D) 100 mL 容量瓶
15. 做重量分析实验时,灼烧沉淀过程中出现了火焰----- ()
 (A) 这是正常现象,待滤纸烧尽,火焰即自动熄灭 (B) 应将火焰吹灭,同时撤去火源
 (C) 应盖上坩锅盖,同时撤去火源 (D) 撤去火源,使其自然冷却

二、填空题 (共 20 题 40 分, 2 分/题)

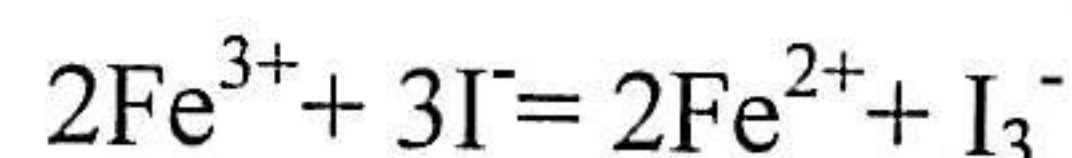
1. 解释名词:
 1.化学计量点: _____;
 2.滴定终点: _____;
2. 某硅酸盐试样的主要成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO ; 微量成分有 Fe_2O_3 , 请为各组分的测定选择合适的方法。
 (1) SiO_2 _____; (2) Al_2O_3 _____; (3) CaO _____;
 (4) MgO _____; (5) Fe_2O_3 _____。
 (A) 重量法 (B) EDTA 法 (C) KMnO_4 法 (D) 吸光光度法
3. 若以 Na_2CO_3 为基准物标定 HCl 浓度, 而基准物中含少量 K_2CO_3 , HCl 浓度将_____。(填偏高、偏低或无影响)
4. 用稀 H_2SO_4 溶液滴定 Na_2CO_3 溶液至第二化学计量点时,溶液的质子条件式是:
 _____。
5. 已知 PAR 指示剂的 H_2In 和 HIn^- 形式显黄色, In^{2-} 形式及其金属离子络合物均为红色, PAR 的 $\text{pK}_{a_2} = 12.4$ 。据此判断, 变色点的 $\text{pH} =$ _____; 它在 pH _____ 范围, 能用作金属指示剂。
6. 用 EDTA 滴定金属 M, 若 M 分别与 A,B,C 三者发生副反应,此时计算 α_M 的公式是_____。
7. 欲用 EDTA 溶液滴定金属离子 M 和 N 混合溶液中的 M, 已知 N 对 M 的滴定产生干扰, 今在某一 pH 下, 加入掩蔽剂 A, 当 $\alpha_{N(A)} \gg K(\text{NY})$ 时, 说明 A 的掩蔽效果_____, 此时络合剂的副反应系数 α_Y 决定于_____。
8. 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 _____
9. 在碘量法测定铜的过程中, 加入 KI 的作用是_____; 加入 NH_4HF_2 的作用是_____。
10. 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_____。

11. 以氨水沉淀 Fe^{3+} 时,溶液中含有 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} , 当固定 NH_4^+ 浓度, 增大 NH_3 浓度时_____的吸附量减小, _____的吸附量增大。
12. 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_____。
13. 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。得到较大颗粒 CaC_2O_4 的原因是_____。
14. 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。
15. 用分光光度法测定时, 工作(或标准)曲线是以_____为横坐标, 以_____为纵坐标绘制的。
16. 吸光光度法进行定量分析的依据是_____, 用公式表示为_____, 式中各项符号各表示:_____。
17. 有一含 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 和 Li^+ 均为 0.2mol/L 的 0.01mol/L HNO_3 溶液, 使其通过强酸型阳离子交换树脂, 然后以 0.2mol/L HNO_3 淋洗。推断洗脱液中出峰由前到后的顺序是_____。(忽略 NO_3^- 对金属离子的络合作用)
18. 某饮用水中含有痕量 Cu^{2+} , 取水样 1000 mL , 让其通过阳离子交换树脂, 然后用 5mL HCl 完全洗脱, 经测定此方法的回收率为 98%, 此方法的富集倍数是_____。
19. 试举出三种分析实验室所用水的纯化方法_____, _____、_____。
20. 吸量管与移液管的区别在于_____;
碘量瓶与锥形瓶的区别在于_____。

三、计算题 (共 6 题 60 分, 10 分/题)

1. 一种测定铜的方法得到的结果偏低 0.5mg , 若用此法分析含铜约 5.0% 的矿石, 且要求由此损失造成的相对误差小于 0.1%, 那么试样最少应称多少克?
2. 称取 1.250 g 纯一元弱酸 HA , 溶于适量水后稀至 50.00 mL , 然后用 0.1000 mol/L NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量点时, NaOH 溶液用量为 37.10 mL 。当滴入 7.42 mL NaOH 溶液时, 测得 $\text{pH} = 4.30$ 。计算:(1)一元弱酸 HA 的摩尔质量;(2) HA 的解离常数 K_a ;(3)滴定至化学计量点时溶液的 pH 。
3. (1)在 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液中以铬黑 T(EBT)为指示剂, 以 0.0200 mol/L EDTA 滴定同浓度的 Ca^{2+} , 终点误差为多少?
(2)若在相同条件下, 以 0.0200 mol/L EDTA 滴定相同浓度的 Mg^{2+} , 其终点误差又为多少?
(3) $K(\text{CaY})$ 比 $K(\text{MgY})$ 大, 为什么滴定 Ca^{2+} 比滴定 Mg^{2+} 的终点误差反而大?
[已知 $\lg K(\text{CaY}) = 10.69$, $\lg K(\text{MgY}) = 8.7$, $\text{pH} = 10.0$ 时, $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 0.45$, EBT 的 $\text{p}K_{a_2} = 6.3$, $\text{p}K_{a_3} = 11.6$, $\lg K(\text{Ca-EBT}) = 5.4$, $\lg K(\text{Mg-EBT}) = 7.0$]

4. 计算下列反应的条件平衡常数(在 1 mol/L HCl 介质中):



已知 $\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus'}(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0.545 \text{ V}$

当 25 mL 0.050 mol/L Fe^{3+} 与 25 mL 0.15 mol/L I^- 混合后, 溶液中残留的 Fe^{3+} 还有百分之几? 如何才能使 Fe^{3+} 定量还原?

5. 在 100 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH} 9.7$, $[\text{NH}_3] = 0.2 \text{ mol/L}$) 中, 最多能溶解多少克 Ag_2S ?

已知 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) = 48.7$; $\text{p}K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 6.88$ 、 $\text{p}K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 14.15$, 银氨络合物的 $\lg\beta_1 = 3.24$ 、 $\lg\beta_2 = 7.05$, $M_r(\text{Ag}_2\text{S}) = 248$, 不考虑 Ag^+ 的水解

6. 称取某合金钢试样 0.2000 g, 酸溶后其中的钒被氧化为 VO_2^+ , 并使 VO_2^+ 与钽试剂反应生成有色螯合物, 定容为 100 mL。然后取出部分溶液, 用等体积的 CHCl_3 萃取一次(设分配比 $D=10$), 有机相在 530 nm 处有最大吸收, $\epsilon_{530} = 5.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 若使用 1 cm 的比色皿, 测得吸光度 $A=0.570$, 计算试样中 V 的质量分数。 [$A_r(\text{V})=50.94$]

四、问答题 (共 2 题 20 分, 10 分/题)

1. 某同学配制 0.02 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 500 mL, 方法如下: 在分析天平上准确称取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.482 g, 溶于蒸馏水中, 加热煮沸, 冷却, 转移至 500 mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容摇匀, 保存待用。请指出其错误, 并说明原因。
2. 利用生成 BaSO_4 沉淀在重量法中可以准确测定 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 但此反应用于容量滴定, 即用 Ba^{2+} 滴定 SO_4^{2-} 或相反滴定, 却难以准确测定, 其原因何在?