

北 京 科 技 大 学

2011 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 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)

- 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
- 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
- 下列标准溶液不能装在碱式滴定管中的是 ()
(A) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (B) EDTA (C) $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 不宜放在电热恒温箱中干燥的物质是 ()
(A) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (B) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (D) Na_2CO_3
- 1:2 H_2SO_4 溶液的物质的量浓度为 ()
(A) 6mol/L (B) 12mol/L (C) 24mol/L (D) 18mol/L
- 四位学生用重量法同时对分析纯 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试剂中 Ba 的质量分数各测三次, 所得结果及标准偏差如下 [$M_r(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=244.3$, $A_r(\text{Ba})=137.3$], 其中结果最好的是 ()
(A) $\bar{x}=55.42$ $s=1.5$ (B) $\bar{x}=56.15$ $s=2.1$
(C) $\bar{x}=56.14$ $s=0.21$ (D) $\bar{x}=55.10$ $s=0.20$
- 将浓度相同的下列溶液等体积混合后, 能使酚酞指示剂显红色的溶液是 ()
(A) 氨水+醋酸 (B) 氢氧化钠+醋酸 (C) 氢氧化钠+盐酸 (D) 六次甲基四胺+盐酸
- 叙述 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液以 Y^{4-} 形式存在的分布系数 $[\delta(\text{Y}^{4-})]$ 时, 说法正确的是 ()
(A) $\delta(\text{Y}^{4-})$ 随酸度的增大而增大 (B) $\delta(\text{Y}^{4-})$ 随 pH 的增大而减小
(C) $\delta(\text{Y}^{4-})$ 随 pH 的增大而增大 (D) $\delta(\text{Y}^{4-})$ 与 pH 的大小无关
- 在 pH=10.0 的氨性缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定等浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时, 以下叙述正确是 ()
(A) $[\text{Zn}^{2+}]=[\text{Y}^{4-}]$ (B) $[\text{Zn}^{2+}]=[\text{Y}^{4-}]$ (C) $[\text{Zn}^{2+}]=[\text{Y}^{4-}]$ (D) $[\text{Zn}^{2+}]=[\text{Y}^{4-}]$
- 已知 EDTA 的 $\text{p}K_{a_1} \sim \text{p}K_{a_6}$ 分别为 0.9, 1.6, 2.0, 2.67, 6.16, 10.26。在 pH = 13.0 含有 c mol/L EDTA 溶液中, 下列叙述正确的是 ()
(A) $[\text{HY}]=[\text{Y}]$ (B) $c(\text{Y})=[\text{Y}]$ (C) $[\text{H}_2\text{Y}]=[\text{Y}]$ (D) $[\text{H}_2\text{Y}]=[\text{HY}]$

11. 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
12. 下列反应中滴定曲线在化学计量点前后对称的是 ----- ()
(A) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ (B) $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
(C) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ (D) $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
13. 下列说法中违背非晶形沉淀条件的是----- ()
(A) 沉淀应在热溶液中进行 (B) 沉淀应在浓的溶液中进行
(C) 沉淀应在不断搅拌下迅速加入沉淀剂 (D) 沉淀应放置过夜使沉淀陈化
14. 下列试样中的氯在不另加试剂的情况下,可用莫尔法直接测定的是----- ()
(A) FeCl_3 (B) BaCl_2 (C) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ (D) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
15. 摩尔吸光系数(ϵ)的单位为----- ()
(A) $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{cm})$ (B) $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ (C) $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{cm})$ (D) $\text{g}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

二、填空题 (共 20 题 40 分 , 2 分/题)

16. 容量分析中对基准物质的主要要求是 (1) _____;
(2) _____; (3) _____。
17. 用 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 至 $\text{pH} = 4.7$ 时, 溶液的合理的简化质子条件是 _____。
(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$ 分别为 2.12、7.20、12.36)。
18. 若滴定剂与被测物溶液浓度均增大十倍, NaOH 滴定 HCl 的滴定突跃 _____, NaOH 滴定 HAc 的滴定突跃 _____。(填 pH 增加多少、减少多少或不变)
19. 以硼砂为基准物标定 HCl 溶液, 硼砂与 HCl 反应的物质的量之比为 _____, 滴定时应以 _____ 指示剂。(硼砂 $\text{p}K_b = 4.76$)
20. 用标准酸液标定含 CO_2 的 NaOH 溶液, 以酚酞为指示剂。如用该 NaOH 溶液作滴定剂测定酸的浓度, 以甲基橙为指示剂, 则 CO_3^{2-} 被中和为 _____, 分析结果将会 _____。(填偏低、偏高、无影响)
21. 容量法测定硅是以 NaOH 滴定 K_2SiF_6 水解产生的 HF , $\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{KF} + \text{HF}$
则 Si 与 NaOH 的物质的量之比为 _____。
22. 在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T(EBT) 为指示剂, 用 EDTA 溶液滴定 Ca^{2+} 时, 终点变色不敏锐, 此时可加入少量 _____ 作为间接金属指示剂, 在终点前溶液呈现 _____ 色, 终点时溶液呈现 _____ 色。
23. 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 $\text{p}K_{a2} = 12.4$ 。据此判断, 其作为酸碱指示剂时, 变色点的 $\text{pH} =$ _____; 它在 pH _____ 范围, 能用作金属指示剂。

24. 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_____。
25. 滴定剂的副反应系数 α_Y 表示_____, α_Y 值愈大, 表示_____。
26. 在 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 共存的溶液中, 欲测定 Mg^{2+} 含量, 需加三乙醇胺掩蔽 Al^{3+} , 应在_____性 (指酸碱性) 条件下加入, 这是因为_____。
27. 预先氧化还原处理时, 过量的 $KMnO_4$ 可通过_____方法除去; 而过量的 $SnCl_2$ 可通过_____方法除去。
28. 对于滴定反应 $2A^+ + 3B^{4+} = 2A^{4+} + 3B^{2+}$, 两电对的标准电极电位分别为 E_A^0 和 E_B^0 , 则化学计量点时的电位表达式为_____。
29. 沉淀反应中, 沉淀的颗粒愈_____, 沉淀吸附杂质愈_____。
30. 经验公式: 分散度 (颗粒大小) = $K \frac{Q-S}{S}$ 中, Q 为_____; S 为_____; “Q-S” 为_____; K 与_____有关。
31. 标定 NH_4SCN 溶液应采用_____标准溶液, _____为指示剂。
32. 当用与水相等体积的有机相萃取某金属螯合物时, 若分配比 $D=20$, 则进行一次萃取后, 其萃取率 (E) 等于_____。
33. 举出分析中不同用途的有机试剂名称各一种: 沉淀剂_____; 滴定剂_____; 指示剂_____; 显色剂_____;
34. 为下列操作选用一种合适的实验室中常用的玻璃仪器, 写出名称和规格:
 (1) 以直接配制 500mL $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液用_____。
 (2) 取 25.00mL HAc 未知液 (用 NaOH 溶液测定其含量) 用_____。
 (3) 称取 $CaCO_3$ 基准物质时, 装 $CaCO_3$ 用_____。
 (4) 灼烧后的坩埚应放在_____中冷却。
35. 指出在不同酸度下作络合滴定时应选择的缓冲溶液
 (1) pH=1 时 EDTA 滴定 Bi^{3+} _____
 (2) pH=5 时 EDTA 滴定 Pb^{2+} _____
 (3) pH=10 时 EDTA 滴定 Mg^{2+} _____
 (4) pH=13 时 EDTA 滴定 Ca^{2+} _____

三、计算题 (共 5 题 45 分)

36. (10 分)

如果将 25.00 mL 0.4000 mol/L H_3PO_4 与 30.00 mL 0.5000 mol/L Na_3PO_4 混合并用水定容至 100 mL, 移取 25.00 mL 进行滴定, 试问:

(1) 若用甲基橙为指示剂,需耗用 0.1000 mol/L HCl 多少毫升?

(2) 若用酚酞为指示剂,需耗用 0.1000mol/L NaOH 多少毫升?

37. (10 分)

测定油漆填料红丹中 Pb_3O_4 的含量。称取试样 0.2048 g, 先用 HCl 处理试样, 再将溶液调成弱酸性, 加入 K_2CrO_4 使 Pb^{2+} 沉淀为 PbCrO_4 。将沉淀过滤, 洗涤并溶于酸中, 再加入过量 KI 后, 用 0.1000 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 , 用去 24.68 mL。计算试样中 Pb_3O_4 的质量分数。
[$M_r(\text{Pb}_3\text{O}_4) = 685.6$]

38. (10 分)

将 100mL 溶液中的 Ca^{2+} 沉淀为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 达到平衡时溶液中剩下的钙不得超过 $0.80\mu\text{g}$ 。用 HAc-NaAc 缓冲溶液调节溶液 pH 为 4.70, 此时溶液中草酸的总浓度必须达到多大?

[$K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.0 \times 10^{-9}$; $\text{p}K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.22$, $\text{p}K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4.19$, $M_r(\text{Ca}) = 40.08$]

39. (10 分)

(1) 在含有 0.20 mol/L 游离氨的 pH = 10.0 的氨性缓冲溶液中, 以 0.0200 mol/L EDTA 滴定等浓度的 Cu^{2+} , 计算化学计量点时的 pCu'_{sp} 。(2) 在上述相同条件下, 若以 0.0200 mol/L EDTA 滴定等浓度的 Mg^{2+} , 化学计量点时的 pMg'_{sp} 是多少?(3) 若 Cu^{2+} 与 Mg^{2+} 的浓度相同且共存于溶液中, 怎样才能进行分别滴定? 简述其理由。

[已知 $\lg K(\text{CuY}) = 18.8$, $\lg K(\text{MgY}) = 8.7$ 。pH = 10.0 时, $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.5$, $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 1.7$, Cu^{2+} - NH_3 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 4.31, 7.98, 11.02, 13.82]

40. (5 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 100mL。移取 10mL, 显色后稀释至 50mL。用 1.00cm 的比色皿于 470nm 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? [$A_r(\text{Ni}) = 58.69$]

四. 论述题(共 2 题 35 分)

41. (20 分)

在铝合金的配位滴定法中, “……在铝的试液中加入过量 EDTA 溶液, 调整 pH 为 3~4, 将溶液煮沸, 再调整 pH 为 5~6, 用锌标准溶液滴定过量的 EDTA……”。解释以下问题:

(1), 计算说明上述步骤中酸度调整的原因。

(2). 配位滴定法采用置换滴定法的原因是什么?

(3). 实验中所用的 EDTA 溶液是否要进行标定, 若需要, 写出简要标定方法。

(4). 铝可溶于 NaOH 溶液中, 铝合金可否用 NaOH 溶液溶解? 本实验应采用的溶样方法是什么?

已知 $\lg K(\text{AlY}) = 16.3$, $K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 10^{-32.9}$

pH	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2
$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}$	9.70	9.27	8.85	8.44	8.04

42. (15 分)

现测定牛奶中蛋白质含量的国标方法 (GB/T5009.5-2003) 采用的是凯氏定氮法:

(1). 简述凯氏定氮法的基本原理。

(2). 解释加 “三聚氰胺” 可以使蛋白的检测值提高的原因。

(3). 从分析化学角度, 你认为如何能够检测出蛋白质的真值? 谈谈你的看法。

