

试卷编号: B

河南师范大学

2012 年硕士研究生入学考试业务课试卷

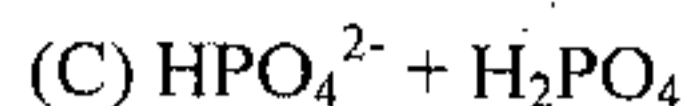
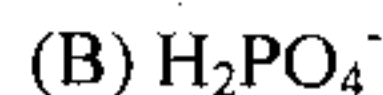
科目代码: 622 名称: 分析化学 适用专业或方向: 分析化学、无机化学
(必须在答题纸上答题, 在试卷上答题无效, 答题纸可向监考老师索要)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

- 下列操作错误的是----- ()
(A) 配制 NaOH 标准溶液用量筒取水
(B) KMnO_4 标准溶液装在碱式滴定管中
(C) AgNO_3 标准溶液贮于棕色瓶中
(D) 配制碘标准溶液时将碘溶于少量浓 KI 溶液然后再用水稀释
- 准确移取 1.0 mg/mL 铜的标准溶液 2.50 mL, 于容量瓶中稀释至 500 mL, 则稀释后的溶液含铜($\mu\text{g/mL}$)为----- ()
(A) 0.5 (B) 2.5 (C) 5.0 (D) 25
- 以下试剂能作为基准物的是----- ()
(A) 分析纯 CaO (B) 分析纯 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(C) 光谱纯三氧化二铁 (D) 99.99% 金属铜
- 在定量分析中, 精密度与准确度之间的关系是----- ()
(A) 精密度高, 准确度必然高 (B) 准确度高, 精密度也就高
(C) 精密度是保证准确度的前提 (D) 准确度是保证精密度的前提
- 今欲用 Na_3PO_4 与 HCl 来配制 $\text{pH} = 7.20$ 的缓冲溶液, 则 Na_3PO_4 与 HCl 物质的量之比 $n(\text{Na}_3\text{PO}_4) : n(\text{HCl})$ 应当是----- ()
(H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$ 分别是 2.12, 7.20, 12.36)
(A) 1:1 (B) 1:2 (C) 2:3 (D) 3:2
- 用 EDTA 直接滴定有色金属离子, 终点所呈现的颜色是----- ()
(A) 指示剂-金属离子络合物的颜色
(B) 游离指示剂的颜色
(C) EDTA-金属离子络合物的颜色
(D) 上述 B 与 C 的混合颜色

7. 以下情况产生的误差属于系统误差的是----- ()
- (A) 指示剂变色点与化学计量点不一致
(B) 滴定管读数最后一位估测不准
(C) 称样时砝码数值记错
(D) 称量过程中天平零点稍有变动
8. 已知某溶液的 pH 值为 11.90, 其氢离子浓度的正确值为----- ()
- (A) $1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ (B) $1.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$
(C) $1.26 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ (D) $1.258 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$
9. 对于下列四种表述, 不正确的是----- ()
- (A) 为了减小测量误差, 称样量越大越好
(B) 仪器分析方法因使用仪器, 因此准确度高
(C) 增加平行测定次数不能消除系统误差
(D) 做空白试验可消除系统误差
10. 甲醛法测定 NH_4^+ , 基于以下反应置换出“酸”, 再用 NaOH 滴定
- $$4\text{NH}_4^+ + 6\text{HCHO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$$
- NH_4^+ 与 NaOH 的计量关系 $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NaOH})$ 是----- ()
- { $\text{p}K_b[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 8.87$ }
- (A) 4:3 (B) 4:4(1:1) (C) 4:6 (D) 2:1
11. 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
12. 已知 EDTA (H_4Y^-) 的各级解离常数分别为 $10^{-2.0}$ 、 $10^{-2.67}$ 、 $10^{-6.16}$ 和 $10^{-10.26}$, 在 $\text{pH} = 2.67 \sim 6.16$ 的溶液中, EDTA 最主要的存在形式是----- ()
- (A) H_3Y^- (B) H_2Y^{2-} (C) HY^{3-} (D) Y^{4-}
13. 相同质量的 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} [$A_r(\text{Fe})=55.85$, $A_r(\text{Cd})=112.4$] 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
14. 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a1} = 2.12$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, $\text{p}K_{a3} = 12.36$ 。今有一磷酸盐溶液的 $\text{pH} = 4.66$,

则其主要存在形式是------()



15. 移取饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 50.00mL,用 0.05000mol/L HCl 标准溶液滴定,终点时,耗去 20.00mL,由此得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的 K_{sp} 为------()

(A) 1.6×10^{-5}

(B) 8.0×10^{-6}

(C) 2.0×10^{-6}

(D) 4.0×10^{-6}

二、填空题 (每小题 2 分, 共 30 分)

16. HPO_4^{2-} 是_____的共轭酸,是_____的共轭碱,其水溶液的质子条件式是_____。

17. EDTA 的酸效应曲线是_____的关系曲线,pH 越小,则_____越大。

18. 以 HCl 为滴定剂测定试样中 K_2CO_3 含量,若其中含有少量 Na_2CO_3 ,测定结果将_____。

19. 用 BaSO_4 重量法测定 Na_2SO_4 试剂纯度时,若沉淀吸留(包藏)了 Na_2SO_4 ,测定结果_____,若吸留了 NH_4Cl 则结果_____。(填偏高、偏低或无影响)

20. 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_____。

21. 写出用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应方程式:

(1) _____

(2) _____

22. 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) 用草酸标定 KMnO_4 时, 温度过高时, 草酸分解, _____

23. 用 KMnO_4 法可间接测定 Ca^{2+} 。先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 , 再经过滤, 洗涤后将沉淀溶于热的稀 H_2SO_4 溶液中, 最后用 KMnO_4 标准溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。若此时溶液的酸度过高, 使结果_____; 若溶液的酸度过低, 则结果_____。(答偏低, 偏高或无影响)

24. 0.10 mol/L Na_2HPO_4 溶液的近似 pH 为 _____
 0.10 mol/L NaH_2PO_4 溶液的近似 pH 为 _____
 (已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.12$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.20$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.36$)

25. 以 c_{sp} 表示化学计量点时被滴定物质的浓度, 则一元弱酸碱能被准确滴定 ($\Delta\text{pH} = 0.3$, $E_t \leq 0.2\%$) 的条件是 $\lg(c_{\text{sp}}K_t) \geq$ _____; 金属离子 M 能用 EDTA 准确滴定 ($\Delta\text{pM} = 0.2$, $E_t \leq 0.1\%$) 的条件是 $\lg(c_{\text{sp}}K(\text{MY})) \geq$ _____。

26. 若滴定剂与被滴物浓度增加 10 倍, 以下滴定突跃范围变化情况是(指 pH、 ΔE 变化多少单位):

- (1) 强碱滴定强酸 _____
 (2) 氧化还原滴定 _____

27. 写出下列实验中所使用的指示剂的名称。

用重铬酸钾法测铁 _____。
 间接碘量法测铜 _____。

28. 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 _____。

29. 为了降低测量误差, 吸光光度分析中比较适宜的吸光值范围是 _____, 吸光度值为 _____ 时误差最小。

30. 光度分析法中, 可见光的光源采用 _____, 紫外光的光源采用 _____。

三、计算题 (每题 10 分, 共 70 分)

31. (10 分) 电分析法测定某患者血糖的浓度 (mmol/L), 10 次结果为: 7.5, 7.4, 7.7, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6, 求置信度 95% 的置信区间。

f	8	9	10
$t_{0.05}$	2.31	2.26	2.23

32. (10 分) 测定某工业烧碱中 NaOH 和 Na_2CO_3 的质量分数, 称取试样 2.546 g, 溶于水并定容于 250 mL 容量瓶中, 取出 25.00 mL, 以甲基橙为指示剂, 滴定到橙色时, 用去 HCl 标准溶液 24.86 mL。另取 25.00 mL 溶液, 加入过量 BaCl_2 , 以酚酞为指示剂, 滴定到红色刚褪, 用去 HCl 标准溶液 23.74 mL, 又知中和 0.4852 g 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 需要此 HCl 标准溶液 24.37 mL。计算该试样 NaOH 和 Na_2CO_3 的质量分数。

$$[M_r(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4, M_r(\text{NaOH}) = 40.00, M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0]$$

33. (10 分) 在含有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 $\text{pH}=9.0$ 的氨性缓冲液中, 用 0.02000 mol/L EDTA 溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 溶液。计算化学计量点时 pCu 值。

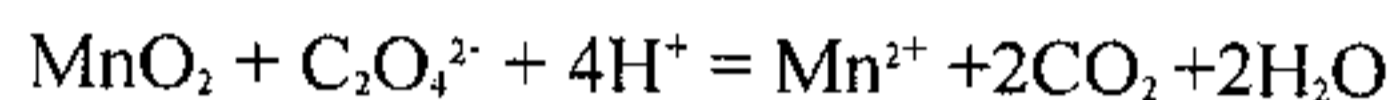
已知 $\lg K(\text{CuY})=18.8$, $\text{pH}=9.0$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=1.3$, $\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})}=0.8$;

$$\lg \alpha_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)}=7.2, \lg \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)}=7.7。$$

34. (10 分) 今有一含 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Zn^{2+} 和 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Ca^{2+} 的混合液, 采用指示剂法检测终点, 于 $\text{pH}=5.5$ 时, 能否以 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ EDTA 准确滴定其中的 Zn^{2+} ?

[已知 $K(\text{ZnY})=10^{16.5}$, $K(\text{CaY})=10^{10.7}$, $\text{pH}=5.5$ 时 $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=5.5$]

35. (10 分) 用 KMnO_4 法滴定软锰矿中 MnO_2 的质量分数, 是基于下述反应:



过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用标准 KMnO_4 溶液返滴定。

现有 0.3000 g 矿样, 加入 0.5000 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及硫酸, 加热使反应完全, 然后用 0.01964 mol/L KMnO_4 回滴, 用去 16.50 mL , 计算矿样中 MnO_2 的质量分数。

$$(M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.00, M_{\text{MnO}_2} = 86.937, \quad)$$

36. (10 分) 比较 CaC_2O_4 在 $\text{pH}=8.0$ 和在纯水中的溶解度。

$$[\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=8.64, \text{p}K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1.25, \text{p}K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=4.29]$$

37. (10 分) 用双硫腙分光光度法测 Pb^{2+} , 已知 Pb^{2+} 的质量浓度为 0.080 mg/50 mL , 用 2 cm 比色皿于 520 nm 处测得 $T=53.0\%$, 计算吸光系数和摩尔吸光系数 [$A_r(\text{Pb})=207.2$]。

四、问答题 (每题 5 分, 共 20 分)

38. (5 分) 检查是否存在系统误差的方法有哪些? 消除系统误差的方法有哪些?

39. (5 分) 作为基准物质应该满足哪些条件?

40. (5 分) 某同学如下配制 0.02 mol/L KMnO_4 溶液, 请指出其错误。

准确称取 3.161 g 固体 KMnO_4 , 用煮沸过的去离子水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 然后用干燥的滤纸过滤。 ($M_{\text{KMnO}_4} = 158.03$)

41. (5 分) 莫尔法测定 Ag^+ , 试述溶液酸度过高或过低对测定结果的影响? 为什么?