

北 京 科 技 大 学

2009 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, 每题只有一个正确答案)

1. 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
2. 已知甲胺的 pK_b 为 3.38, 苯胺 pK_b 为 9.38, 甲酸的 pK_a 为 3.74, 以下混合液(浓度均为 0.1 mol/L)能用中和法准确滴定画线组分的是----- ()
 (A) NaOH - 甲胺 (B) NaOH - 苯胺 (C) HCl - 甲酸 (D) HCl - $FeCl_3$
3. 下列各组溶液中可用作标准缓冲溶液的是----- ()
 (A) 饱和酒石酸氢钾 (B) 氨基乙酸-盐酸 (C) 三乙醇胺-盐酸 (D) 氨基乙酸-氢氧化钠
4. 在 $pH=5.0$ 时, 用 EDTA 溶液滴定含有 Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 和大量 F⁻ 等离子的溶液, 已知 $\lg K(AlY)=16.3$, $\lg K(ZnY)=16.5$, $\lg K(MgY)=8.7$, $\lg \alpha_{Y(H)}=6.5$, 则测得的是----- ()
 (A) Al, Zn, Mg 总量 (B) Zn 和 Mg 的总量 (C) Zn 的含量 (D) Mg 的含量
5. 在 $pH=10$ 的氨性缓冲液中以 EDTA 滴定 Zn^{2+} 至 150% 处时----- ()
 (A) pZn' 只决定于 $\lg K(ZnY)$ (B) pZn' 只决定于 $\lg K'(ZnY)$
 (C) pZn' 只决定于 $c(Y)$ (D) pZn' 与 $\lg K'(ZnY)$ 、 $c(Y)$ 均有关
6. 在用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定 Fe 时, 加入 H_3PO_4 的主要目的是 ----- ()
 (A) 提高酸度, 使滴定反应趋于完全
 (B) 提高化学计量点前 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电位, 使二苯胺磺酸钠不致提前变色
 (C) 降低化学计量点前 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电位, 使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色
 (D) 有利于形成 Hg_2Cl_2 白色丝状沉淀
7. 重量法测定铁时, 过滤 $Fe(OH)_3$ 沉淀应选用----- ()
 (A) 快速定量滤纸 (B) 中速定量滤纸 (C) 慢速定量滤纸 (D) 玻璃砂芯坩埚
8. 采用 $BaSO_4$ 重量法测定 Ba^{2+} 时, 洗涤沉淀用的适宜洗涤剂是----- ()
 (A) 稀 H_2SO_4 (B) 稀 NH_4Cl (C) 冷水 (D) 乙醇
9. 若显色剂无色, 而被测溶液中存在其它有色离子, 在比色分析中, 应采用的参比溶液是----- ()
 (A) 蒸馏水 (B) 显色剂 (C) 加入显色剂的被测溶液 (D) 不加显色剂的被测溶液
10. 使用玻璃坩埚过滤沉淀时, 倒入溶液与减压的操作顺序应是----- ()
 (A) 同时进行 (B) 先减压, 后倒溶液 (C) 先倒溶液, 后减压 (D) 不一定减压过滤

11. 不宜放于电热恒温箱中干燥的玻璃器皿是----- ()
 (A) 称量瓶 (B) 容量瓶 (C) 锥形瓶 (D) 碘量瓶
12. 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
13. 用移液管吸取溶液时(已用溶液涮洗三次), 调节液面至标线的正确方法是----- ()
 (A) 保持移液管的管尖在液面下调节至标线
 (B) 将移液管提高离开液面并使管尖紧贴放置溶液器皿的内壁并调至标线
 (C) 将移液管移出液面, 悬空调至标线
 (D) 移液管移至水槽上调至标线
14. 用挥发法测定某试样的吸湿水时, 结果偏高, 可能是由于----- ()
 (A) 加热的温度过低 (B) 加热时间不足 (C) 试样加热后没有冷到室温就称量 (D) 加热后的称量时间过长
15. 在作容量瓶与移液管体积的相对校正时----- ()
 (A) 移液管应是干燥的, 但容量瓶不必干燥 (B) 移液管不必干燥, 但容量瓶应干燥
 (C) 移液管与容量瓶均必须是干燥的 (D) 移液管与容量瓶都不必事先干燥

二、填空题 (共 20 题 40 分, 2 分/题)

1. 将以下数修约为 2 位有效数字:
 (1) 21.4565 修约为 _____
 (2) 3.451 修约为 _____
2. 50mL 滴定管的最小分度是 _____ mL, 如放出约 5mL 溶液时, 记录数据为 _____ 位有效数字, 相对误差为 _____. 若使误差 $< 0.1\%$, 则滴定体积至少为 _____.
3. 用 NaOH 溶液滴定某一元弱酸 HA, 滴定至化学计量点时, 需 37.20 mL NaOH. 在该点时, 加入 18.60 mL 与 NaOH 同浓度的 HCl 溶液, 测得其 pH 为 4.30, 试计算 HA 的 K_a _____.
4. 比较以下各对溶液的 pH 的大小(用 $>$ 、 $=$ 、 $<$ 符号表示)
 (1) 浓度相同的 NaAc 和 NH_4Ac 溶液 _____
 (2) 浓度相同的 HAc-NaAc 和 HAc- NH_4Ac 缓冲溶液 _____ $[\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74, \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.74]$
5. 已知 M^+-NH_3 络合物的 $K_1 = 103.20$, $K_2 = 103.80$. 在含有 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ MNO_3 的氨性缓冲溶液中, 已知其中游离 NH_3 的浓度为 1.0 mol/L , 则平衡时 $\text{M}(\text{NH}_3)_2^+$ 浓度为 _____.
6. 用 EDTA 滴定 Bi^{3+} , Fe^{3+} 混合溶液中 Bi^{3+} 的含量时, 为了消除 Fe^{3+} 干扰, 可加入 _____ 作为掩蔽剂. 若用 EDTA 滴定含有大量 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和少量 Fe^{3+} 的溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量时, 消除 Fe^{3+} 的干扰可加入 _____ 作为掩蔽剂.
7. 以 CaCO_3 为基准物标定 EDTA, 若配制 EDTA 的水中含有 Ca^{2+} , 用标定后的 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 以二甲酚橙为指示剂, 测定 Pb^{2+} 结果 _____ (指偏高, 低或无影响)
8. 根据下表所给数据推断用 EDTA 滴定 Ca^{2+} (溶液的 pH=13) 时表中各点的 pCa 值.

浓度	pCa		
	化学计量点前 0.1%	化学计量点	化学计量点后 0.1%
0.01mol/L	5.3	6.5	7.7
0.1mol/L			

9. 10mL 0.050mol/L SnCl_2 溶液与 20mL 0.10mol/L FeCl_3 溶液相混合, 平衡时体系电位是 _____.
 [已知 $E^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}$, $E^{\theta'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14\text{V}$]

10. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对电位随离子强度增高_____, 随酸度增加_____。
 $[\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是强酸, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 $\text{p}K_{\text{a}3}=2.22$ 、 $\text{p}K_{\text{a}4}=4.17$
11. 洗涤沉淀应遵循_____原则, 既能洗得干净, 又减少溶解损失; 应在前一次洗涤液_____之后再进行下一次洗涤。洗涤需连续进行, 是因为_____。
12. 以法扬司法测定卤化物, 确定终点的指示剂是属于_____指示剂, 滴定时, 溶液中的酸度与_____有关。
13. 有人用加入足够量的氨水使 Zn^{2+} 形成锌氨络离子的方法将 Zn^{2+} 与 Fe^{3+} 分离; 亦有人宁可在加过量氨水的同时, 加入一定量氯化铵。两种方法中以第_____种方法为好, 理由是_____。
14. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液, 当浓度改变时, 其最大吸收波长(λ_{max})_____, 摩尔吸光系数_____ (回答变或不变)。
15. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液, 通过 1cm 比色皿, 光减弱程度为 50%, 若通过 2cm 比色皿, 其光减弱程度为_____, 吸光度值为_____。
16. 不同离子交换剂中下列基团的性质是 (填 A、B、C、D)
 (1) $-\text{CO}_2\text{H}$ _____ (A) 强酸性
 (2) $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ _____ (B) 强碱性
 (3) $-\text{SO}_3\text{H}$ _____ (C) 弱酸性
 (4) $-\text{NHCH}_3$ _____ (D) 弱碱性
17. 用阳离子交换树脂柱分离 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Li^+ , 用 HCl 作洗脱剂, 这些离子洗脱的先后次序是_____。
18. 指出下列术语的意义(填 A、B、C、D)
 (1) 分配比 _____ (2) 分配系数 _____
 (3) 萃取率 _____ (4) 比移值 _____
 (A) $K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$ (B) $D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}}$
 (C) $R_f = \frac{a}{b}$ (D) $E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\%$
19. 下列试样用什么试剂溶解或分解:
 (1) 银合金 _____;
 (2) 钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)中 SiO_2 的测定_____。
20. 实验室中常用的铬酸洗液是由_____和_____配制的_____色的溶液。若已失效, 则显_____色。

三. 计算题(共 5 题 60 分, 12 分/题)

1. 用 0.1000 mol/L HCl 滴定 0.1000 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (乙胺) 和 0.2000 mol/L $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶) 混合溶液, 1) 能否进行分别滴定, 有几个滴定突跃? 2) 滴定乙胺至 sp 时, 吡啶反应百分数? 3) 滴定至 $\text{pH}=7.80$ 时的终点误差?
 已知: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: $\text{p}K_b = 3.25$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: $\text{p}K_b = 8.77$.

2. 今有 CaCO_3 试样, 已知其中约含 10% 的 PbCO_3 。若将 0.1 g 试样溶解后, 加入 $\text{pH}=5.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 此时 $c(\text{HAc}+\text{Ac}^-)=0.15 \text{ mol/L}$ 。溶液总体积为 25 mL, 然后以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 试判断此滴定能否获得准确的结果(不考虑滴定时体积的变化)?

已知 $\lg K(\text{PbY})=18.0$, $\lg K(\text{CaY})=10.7$, $K_a(\text{HAc})=1.8 \times 10^{-5}$ $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg \alpha_{Y(\text{H})}=6.6$

Pb^{2+} 与 Ac^- 所生成络合物的 $\beta_1=10^{1.9}$, $\beta_2=10^{3.3}$, $M_r(\text{CaCO}_3)=100$, $M_r(\text{PbCO}_3)=267$

3. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在强酸溶液中能定量地氧化 I^- 为 I_2 , 因此可用它为基准物标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。试计算 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对的条件电位。

已知 $E^\theta(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})=0.36\text{V}$, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为强酸, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 $K_{a3}=10^{-2.22}$, $K_{a4}=10^{-4.17}$ 。

计算中忽略离子强度影响。

4. 某沉淀物中含有 3.9% NaCl , 9.6% AgCl , 现欲以 1L 氨水将该沉淀物 300g 溶解, 问氨水最低浓度应为多少? (注: 生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$)

已知: $M_r(\text{NaCl})=58.44$, $M_r(\text{AgCl})=143.32$, $K_{sp}(\text{AgCl})=3.2 \times 10^{-10}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\lg \beta_1=3.40$, $\lg \beta_2=7.40$

AgCl_4^- : $\lg \beta_1=2.90$, $\lg \beta_2=4.74$, $\lg \beta_3=5.04$, $\lg \beta_4=5.90$

5. 某金属离子 M^{2+} 与卤离子 X^- 在弱酸性条件下形成 MX_3 络合物(不存在其他型体的络合物), 该络合物在 372nm 处有最大吸收。今有相同体积的弱酸性试液两份, 其中 $c(\text{M}^{2+})$ 均为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。在第一份显色液中 $c(\text{X}^-)=0.20 \text{ mol/L}$, M^{2+} 显色完全, 以 1cm 比色皿, 于 372 nm 处测得吸光度为 0.748; 在第二份显色液中, $c(\text{X}^-)=2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 在相同条件下测得吸光度为 0.587。计算 MX_3 络合物的稳定常数 $K(\text{MX}_3)$ 。

四. 问答题(共 1 题 20 分)

1. 今有一硅酸盐样品, 其主要含 SiO_2 , CaO 和 MgO 及少量的 Fe_2O_3 , 现需要分析上述组分的含量。

请设计实验, 采用重量分析、容量分析、光度分析等方法分析上述项目, 要求写出实验所用的仪器, 详细的试样处理方法和测定步骤, 并列式计算公式。