

# 北京科技大学

## 2012 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)

- 为标定 HCl 溶液可以选择的基准物是----- ( )  
(A) NaOH (B)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (D)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 已知:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.12$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.20$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.36$ , 调节磷酸盐溶液的 pH 至 6.0 时, 其各有关存在形式浓度间的关系是----- ( )  
(A)  $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{PO}_4^{3-}]$  (B)  $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{PO}_4^{3-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$   
(C)  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_3\text{PO}_4]$  (D)  $[\text{H}_3\text{PO}_4] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] > [\text{HPO}_4^{2-}]$
- 现有 pH 分别为 2.00 的强酸溶液和 13.00 的强碱溶液等体积混合, 其 pH 为----- ( )  
(A) 5.5 (B) 6.5 (C) 11.0 (D) 12.65
- 含有  $0.02 \text{ mol/L AlY}^-$  的 pH = 4.5 的溶液 A、B 两份。A 溶液中含有  $0.3 \text{ mol/L}$  游离  $\text{F}^-$ ; B 溶液中含有  $0.1 \text{ mol/L}$  游离  $\text{F}^-$ 。指出下列叙述中错误的结论----- ( )  
(A) A、B 两溶液的  $[\text{Al}']$  相等 (B) A、B 两溶液的  $[\text{Al}]$  不相等  
(C) A、B 两溶液的  $K'(\text{AlY})$  不相等 (D) A、B 两溶液的  $\alpha_{\text{Al(F)}}$  不相等
- 用 EDTA 滴定  $\text{Bi}^{3+}$  时, 消除  $\text{Fe}^{3+}$  干扰宜采用----- ( )  
(A) 加 NaOH (B) 加抗坏血酸 (C) 加三乙醇胺 (D) 加氰化钾
- 用  $\text{Fe}^{3+}$  滴定  $\text{Sn}^{2+}$  在化学计量点的电位是----- ( )  
 $[\varphi^{\ominus'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68\text{V}, \varphi^{\ominus'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14\text{V}]$   
(A) 0.75V (B) 0.68V (C) 0.41V (D) 0.32V
- 为标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度宜选择的基准物是----- ( )  
(A)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (B)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (C)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 磷以  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  形式沉淀, 经过滤、洗涤后用适量 HCl 标准溶液溶解, 而后以 NaOH 标准溶液返滴定, 选甲基橙为指示剂, 这时磷与 HCl 的物质的量比  $n(\text{P}):n(\text{HCl})$  为----- ( )  
(A) 1:3 (B) 3:1 (C) 1:1 (D) 1:2
- 莫尔法测定 Cl 含量时, 要求介质的 pH 在 6.5~10 范围内, 若酸度过高则----- ( )  
(A) AgCl 沉淀不完全 (B) AgCl 吸附 Cl 增强  
(C)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀不易形成 (D) AgCl 沉淀易胶溶
- 一有色溶液对某波长光的吸收遵守比尔定律。当选用 2.0cm 的比色皿时, 测得透射比为 T, 若改

用 1.0cm 的吸收池,则透射比应为----- ( )

- (A)  $2T$  (B)  $T/2$  (C)  $T^2$  (D)  $T^{1/2}$

11. 某溶液中含有微量  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 加入足量的  $\text{HCl}$  后, 再通过阴离子交换树脂柱, 被保留在树脂上的离子是----- ( )

- (A)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  (B)  $\text{Fe}^{3+}$  (C)  $\text{Ca}^{2+}$  (D)  $\text{Mg}^{2+}$

12. 将试样溶解并转入容量瓶中定容, 正确的操作方法是----- ( )

- (A) 将试样直接倒入容量瓶中溶解定容 (B) 将试样置于烧杯中, 边溶解边转移至容量瓶  
(C) 将试样置于烧杯中, 待大部分溶解后全部转移至容量瓶  
(D) 将试样置于烧杯中, 待完全溶解后再转移至容量瓶

13. 以下情况需要作移液管绝对体积校正的是----- ( )

- (A) 称取草酸溶解后定容于 100mL 容量瓶中, 移取 25mL 以标定  $\text{NaOH}$  浓度  
(B) 用移液管移取待测酸用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  
(C) 移取 25mL 标准  $\text{HCl}$  溶液于 250mL 容量瓶, 用蒸馏水稀至标线  
(D) 称取定量硼砂加水 25mL 以标定  $\text{HCl}$  浓度

14. 试剂瓶的作用是----- ( )

- (A) 储存溶液 (B) 配制溶液 (C) 稀释溶液 (D) 量取溶液

15. 下列操作中正确的是----- ( )

- (A) 用  $\text{HCl}$  滴定  $\text{NaOH}$ , 以酚酞为指示剂, 溶液呈粉红色为终点  
(B) 用  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{HCl}$ , 以酚酞为指示剂, 溶液呈粉红色为终点  
(C) 用  $\text{HCl}$  滴定  $\text{NaOH}$ , 以甲基红为指示剂, 溶液呈红色为终点  
(D) 用  $\text{NaOH}$  滴定  $\text{HCl}$ , 以甲基红为指示剂, 溶液呈橙色为终点

## 二、填空题 (共 20 题, 40 分, 2 分/题)

1. 用下列熔(或溶)剂熔融(或溶解)试样, 请选择合适的坩埚(在铁坩埚、铂坩埚、瓷坩埚、聚四氟乙烯坩埚中选择): (1) 焦硫酸钾 \_\_\_\_\_ (2) 氢氟酸 \_\_\_\_\_

2. 测得某溶液 pH 值为 2.007, 该值具有 \_\_\_\_\_ 位有效数字, 氢离子活度应表示为 \_\_\_\_\_。

3. 某实验室常年测定一种铁矿石中铁的质量分数  $w(\text{Fe})/\%$ , 已知  $\sigma=0.15$ ,  $\mu=58.24\%$ , 分析结果出现在 57.94%~58.54% 范围内的概率为 95.44%, 那大于 58.54% 的测量值出现的概率为 \_\_\_\_\_, 如果测定 130 次, 那么大于 58.54% 的测量值可能有 \_\_\_\_\_ 个。

4. 60 mL 0.10 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与 40 mL 0.15 mol/L  $\text{HCl}$  相混合, 溶液的质子条件式是 \_\_\_\_\_。

5. 用  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $\text{HCl}$  溶液以测定  $\text{NaOH}$  与  $\text{HCl}$  的体积比。今选甲基橙为指示剂测得  $V(\text{NaOH})/V(\text{HCl}) = 1.005$ , 而选酚酞为指示剂测得  $V(\text{NaOH})/V(\text{HCl}) = 1.012$ , 其主要原因是 \_\_\_\_\_。

6. 若以金属锌为基准物, 以二甲酚橙为指示剂标定  $\text{EDTA}$ , 而配制  $\text{EDTA}$  的水中含有  $\text{Ca}^{2+}$ , 用此标定后的  $\text{EDTA}$  测定  $\text{CaCO}_3$  试剂纯度, 其结果 \_\_\_\_\_。(指偏高、低或无影响)

7. 在含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的混合溶液中, 欲用  $\text{EDTA}$  溶液直接滴定  $\text{Zn}^{2+}$ , 为了消除  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的干扰, 最简便的方法是 \_\_\_\_\_。

8. 将  $\text{PO}_4^{3-}$  沉淀为  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , 将沉淀过滤洗涤后溶于酸, 用  $\text{EDTA}$  滴定时须采用返滴法, 其原因是 \_\_\_\_\_。

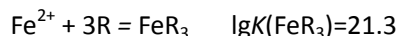
9. 某酸碱指示剂  $\text{HIn}$  在其有 1/5 转变成离子形式时发生颜色变化, 若颜色变化时的  $\text{pH} = 6.40$ , 试计算指示剂的解离常数  $K_a(\text{HIn})$ , \_\_\_\_\_。
10. 金属离子  $\text{M}$  与络合剂  $\text{L}$  生成  $n$  级络合物, 其副反应系数  $\alpha_{\text{M(L)}}$  的计算公式是 \_\_\_\_\_。若溶液中有两种络合剂  $\text{L}$  和  $\text{A}$  同时对金属离子  $\text{M}$  产生副反应, 其总副反应系数  $\alpha_{\text{M}}$  可表示为 \_\_\_\_\_。
11. 卤化银对卤化物和各种吸附指示剂的吸附能力如下: 二甲基二碘荧光黄  $> \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$ 。如用法扬司法测定  $\text{Br}^-$  时, 应选 \_\_\_\_\_ 指示剂; 若测定  $\text{Cl}^-$ , 应选 \_\_\_\_\_ 指示剂。
12. 有人用加入足够量的氨水使  $\text{Zn}^{2+}$  形成锌氨络离子的方法将  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  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 \_\_\_\_\_。
13. 预先氧化还原处理时, 过量的  $\text{KMnO}_4$  可通过 \_\_\_\_\_ 方法除去; 而过量的  $\text{SnCl}_2$  可通过 \_\_\_\_\_ 方法除去。
14. 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 \_\_\_\_\_。
15. 在将  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , 而后洗涤溶解用  $\text{KMnO}_4$  滴定的实验中, 特别需要使用不含  $\text{Ca}^{2+}$  的优质水的有 \_\_\_\_\_。(请填 1,2,3,4) (可多选)
- (1) 溶解试样所用水 (2) 沉淀时所用的氨水  
(3) 用以溶解  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (4) 配制  $\text{KMnO}_4$  标准溶液
16. 晶型沉淀的沉淀原则是: \_\_\_\_\_。
17. 符合朗伯-比尔定律的有色溶液, 当有色物质的浓度增大时, 其最大吸收波长 \_\_\_\_\_, 透射比 \_\_\_\_\_。(填 增大, 减小或不变)
18. 在分光光度法中, 当测定的试液浓度较高时会发生偏离朗伯-比尔定律现象, 其主要原因是 \_\_\_\_\_。
19. 络合滴定法测定  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  总量时, 常用三乙醇胺掩蔽  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  离子, 应在 \_\_\_\_\_ 介质中加入。
20. 使用酸式滴定管时, 若管尖部位有气泡未排出, 且滴定过程中气泡没有被冲出, 对测定结果是否有影响及理由 \_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共 5 题, 50 分, 10 分/题)

1. 今欲配制  $\text{pH}$  为 7.50 的磷酸缓冲液 1 L, 要求在 50 mL 此缓冲液中加入 5.0 mL 0.10 mol/L 的  $\text{HCl}$  后  $\text{pH}$  为 7.10, 问应取浓度均为 0.50 mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaOH}$  溶液各多少毫升? ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$  分别是 2.12, 7.20, 12.36)
2. 在  $\text{pH}=5.0$  时, 以二甲酚橙为指示剂用  $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{EDTA}$  滴定  $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液, 试计算调节  $\text{pH}$  时选用六次甲基四胺或  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液的滴定误差各为若干? 用哪种缓冲剂好? (设终点时  $[\text{Ac}^-]=0.10 \text{ mol/L}$ )

已知:  $\lg K(\text{PbY})=18.0$ ,  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  的  $\lg \beta_1=1.9$   $\lg \beta_2=3.3$ ,  $K_a(\text{HAc})=1.8 \times 10^{-5}$   
 $\text{pH}=5.0$  时:  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.6$ 、 $\text{pPb}_t(\text{二甲酚橙})=7.0$ 。

3. 以邻二氮菲(以 R 表示)作显色剂用光度法测定 Fe, 显色反应为:

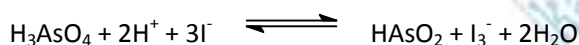


(1) 若过量显色剂的总浓度为  $[\text{R}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 问在  $\text{pH} = 3.0$  时能否使 99.9% 的  $\text{Fe}^{2+}$  络合为  $\text{FeR}_3$ ? ( $\text{pH} = 3.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{R(H)}} = 1.9$ )

(2) 称取 0.5000g 试样, 制成 100mL 试液, 从中移取 10.00mL 显色后稀释为 50mL, 用 1.0cm 比色皿, 在 510nm 处测得透射比  $T = 60.0\%$ 。求试样中 Fe 的质量分数。

[已知  $\epsilon_{510} = 1.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ,  $A_r(\text{Fe}) = 55.85$ ]

4. 计算  $\text{pH} = 8.0$  时,  $\text{As(V)}/\text{As(III)}$  电对的条件电位(忽略离子强度的影响), 并从计算结果判断以下反应的方向:



已知:  $\varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.559 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0.545 \text{ V}$

$\text{H}_3\text{AsO}_4: K_{a1} = 10^{-2.2}, K_{a2} = 10^{-7.0}, K_{a3} = 10^{-11.5}$        $\text{HAsO}_2: K_a = 10^{-9.22}$

5. 计算  $\text{AgCl}$  沉淀在  $\text{pH} = 8.00$ , 络合剂 L 的总浓度  $c(\text{L}) = 0.10 \text{ mol/L}$  溶液中的溶解度。(忽略在形成络合物时 L 的消耗)

[已知  $K_a(\text{HL}) = 1.0 \times 10^{-10}$ ,  $\text{AgL}_2$  的  $\lg \beta_1 = 3.0$ 、 $\lg \beta_2 = 7.0$ ,  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ]

#### 四、问答题 (共 3 题, 30 分, 10 分/题)

1. 某同学拟用如下实验步骤标定  $0.02 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 请指出其中错误(或不妥)之处, 说明错误原因, 并予改正。

称取 0.2315 g 分析纯  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 加适量水溶解后, 加入 1 g KI, 然后立即加入淀粉指示剂, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定至蓝色褪去, 记下消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积, 计算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  浓度。 [ $M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2$ ]

2. 酸碱滴定法 (甲醛法) 测定铵盐中  $\text{NH}_4^+$  是常用的测定氨氮方法

(1). 写出测定的简单步骤, 包括所用试剂及处理方法、实验步骤、结果计算及注意事项。

(2). 中和试样中游离酸指示剂为甲基红, 最终测定时的指示剂为酚酞, 解释指示剂选择的原因。

氨:  $\text{pKb} = 4.75$       六次甲基四胺:  $\text{pKb} = 8.87$

3. 2011 年 8 月云南曲靖的“铬渣事件”, 使工业有毒废弃物对环境和人类健康的威胁又一次引起重视, 其中对环境毒害最大的是铬渣中含有的水溶性六价铬, 其具有强的致癌和致突变特性, 是国际公认的 47 种最危险的废物之一, 请利用你已掌握的分析化学知识, 设计一个铬渣浸出液中六价铬的容量分析方法。

要求: 分析原理, 所用试剂及仪器, 标准溶液及标定, 简单分析步骤, 结果处理及注意事项。