

河南师范大学

2013 年硕士研究生入学考试业务课试卷

考试科目代码: 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, 答题纸可向监考老师索要)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 20 分)

- 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
- 下列有关随机误差的论述中不正确的是----- ()
(A) 随机误差具有随机性
(B) 随机误差具有单向性
(C) 随机误差在分析中是无法避免的
(D) 随机误差是由一些不确定的偶然因素造成的
- 有两组分析数据, 要比较它们的精密度有无显著性差异, 则应当用----- ()
(A) F 检验 (B) t 检验 (C) u 检验 (D) Q 检验
- 水溶液呈中性是指----- ()
(A) $\text{pH} = 7$ (B) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
(C) $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (D) $\text{pOH} = 7$
- 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 缓冲溶液的缓冲 pH 范围是----- ()
{ $\text{p}K_b[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 8.85$ }
(A) 4~6 (B) 6~8 (C) 8~10 (D) 9~11
- 浓度相同的下列物质水溶液的 pH 最高的是----- ()
(A) NaCl (B) NaHCO_3
(C) NH_4Cl (D) Na_2CO_3
- 若络合滴定反应为: $\text{M} + \text{Y} = \text{MY}$, 则酸效应系数 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 表示----- ()
$$\begin{array}{c} | \text{H}^+ \\ \text{H}_i\text{Y}_{(i=1-6)} \end{array}$$

- (A) $[Y]/c(Y)$ (B) $\Sigma [H_i Y]/c(Y)$
 (C) $[Y]/([Y] + \Sigma [H_i Y])$ (D) $([Y] + \Sigma [H_i Y])/[Y]$

8. 当两电对的电子转移数均为 2 时, 为使反应完全度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少应大于 _____ ()

- (A) 0.09 V (B) 0.18 V
 (C) 0.27 V (D) 0.36 V

9. 用佛尔哈法测定 Ag^+ , 滴定剂是 _____ ()

- (A) NaCl (B) NaBr (C) NH_4SCN (D) Na_2S

10. 以下银量法测定需采用返滴定方式的是 _____ ()

- (A) 莫尔法测 Cl^- (B) 吸附指示剂法测 Cl^-
 (C) 佛尔哈德法测 Cl^- (D) $AgNO_3$ 滴定 CN^- (生成 $Ag[Ag(CN)_2]$) 指示终点

二、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

11. 下列算式的结果应以 _____ 位有效数字报出。

$$\frac{0.1010(25.00-24.80)}{1.0000}$$

1.0000

12. 随机误差的正态分布曲线的两个重要参数是 _____ 和 _____, 它们分别表示测量结果的 _____ 和 _____。

13. 60 mL 0.10 mol/L Na_2CO_3 与 40 mL 0.15 mol/L HCl 相混合, 溶液的质子条件式是 _____。

14. 溶液的 pH 愈大, 则 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(4-)}$ 愈 _____, 如只考虑酸效应, 则金属离子与 EDTA 络合物的条件稳定常数 $K'(MY) =$ _____。

15. 络合滴定中一般不使用 EDTA 而用 EDTA 二钠盐 (Na_2H_2Y), 这是由于 _____; 当在强酸性溶液中 ($pH < 1$), EDTA 为六元酸, 这是因为 _____。

16. 为降低某电对的电极电位, 可加入能与 _____ 态形成稳定络合物的络合剂; 若要增加电极电位, 可加入能与 _____ 态形成稳定络合物的络合剂。

17. 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)

18. 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)

19. $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 试样中的氯在不另加试剂的情况下，_____ (填可以、不可以或无法判断) 用莫尔法直接测定。

20. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液，在不同波长测定的摩尔吸光系数 _____ (指相同与否)，在_____波长条件下，摩尔吸光系数的数值最大。

三、计算题 (每题 10 分，共 80 分)

21. (10 分) 测得某试样中铁的质量分数为 (%) 20.01, 20.04, 20.04, 20.05, 20.06。计算置信度为 95% 时平均值的置信区间。

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| f | 4 | 5 | 6 |
| $t_{0.05,5}$ | 2.78 | 2.57 | 2.45 |

22. (10 分) 欲将 100ml 0.10 mol/L HCl 溶液的 pH 从 1.00 增加至 4.44 时，需加入固体醋酸钠(NaAc)多少克(不考虑加入 NaAc 后溶液体积的变化)?

$$[M_r(\text{NaAc}) = 82.0, pK_a(\text{HAc}) = 4.74]$$

23. (10 分) 今有一混合碱液 $\text{CH}_3\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ，浓度均约 0.1 mol/L，能否用酸碱滴定法直接测定 CH_3NH_2 浓度(允许误差 0.5%)，说明判断根据。若能，采用同浓度 HCl 标准溶液滴定，计算化学计量点的 pH。

$$\{pK_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 3.38, pK_b[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] = 8.85\}$$

24. (10 分) 计算 pH=10.0 时，以铬黑 T 作指示剂，用 0.0200 mol/L EDTA 溶液滴定 0.0200 mol/L Ca^{2+} 的终点误差。 [pH=10.0 时 $\lg\alpha_{Y(IV)}=0.5$ 、 $pCa_t(\text{铬黑 T})=3.8$ 、 $\lg K(\text{CaY})=10.7$

25. (10 分) 某实验室常用 KMnO_4 法测定石灰石中 CaO 的质量分数，所用 KMnO_4 溶液浓度为 0.02000 mol/L，为使滴定体积恰等于 $w(\text{CaO})\times 100$ ，则应称取试样多少克? [$M_r(\text{CaO})=56.08$]

26. (10分) 称取含有 KI 试样 0.5000 g, 溶于水先用 Cl_2 氧化 I^- 为 IO_3^- , 煮沸除去过量 Cl_2 后, 加过量 KI 并酸化, 析出 I_2 耗去 $0.02082 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 21.30 mL, 计算 KI 的质量分数。 [$M_r(\text{KI})=166.0$]

27. (10分) 计算 ZnS 在 $0.10 \text{ mol/L Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中的溶解度。

[已知 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS})=10^{-21.7}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{\text{a}1}=10^{-1.2}$, $K_{\text{a}2}=10^{-4.2}$; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ 络合物的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 分别为 4.9、7.6、8.2, H_2S 的 $K_{\text{a}1}=10^{-6.9}$, $K_{\text{a}2}=10^{-14.2}$]

28. (10分) 某金属离子 M^{2+} 能与过量的络合剂 X^- 生成络离子 MX_3^- , 并在 350nm 处有最大吸收。今有两份含 M^{2+} 及 X^- 的溶液, M^{2+} 的总浓度均为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 而 X^- 的总浓度分别为 0.20 mol/L 及 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 用 1.0 cm 比色皿于 350nm 处分别测得其吸光度为 0.80 和 0.64。设在第一种情况下, M^{2+} 完全被络合, 求 MX_3^- 的总稳定常数。

四、问答题 (每题 5 分, 共 30 分)

29. (5分) 容量分析中有哪几种滴定方式?

30. (5分) 标定 HCl 溶液的基准物有哪些? 指出所使用的指示剂及终点颜色变化。

31. (5分) 简述高锰酸钾溶液的配制方法及保存方法。

32. (5分) 间接碘量法对溶液的酸碱性有何要求? 并说明原因

33. (5分) 重铬酸钾法测定铁矿石中铁含量, 滴定前需加入硫酸-磷酸混合溶液, 说明磷酸的作用。

34. (5分) 定向速率和聚集速率对晶型沉淀和非晶型沉淀的形成有何影响?