

河南师范大学

二〇一一年硕士研究生入学考试业务课试卷

科目代码: 612 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 20 分)

1. 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, 则稀释后的溶液铜($\mu\text{g/mL}$)为----- ()
 (A) 0.5 (B) 2.5 (C) 5.0 (D) 25

2. 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) NaOH (D) 99.99% 金属铜

3. 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

4. 下列各项定义中不正确的是----- ()
 (A) 绝对误差是测定值与真值之差
 (B) 相对误差是绝对误差在真值中所占的百分比
 (C) 偏差是指测定值与平均值之差
 (D) 总体平均值就是真值

5. 在下列各组酸碱组分中, 属于共轭酸碱对的是----- ()
 (A) HCN-NaCN (B) $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$
 (C) $^-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH-NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (D) $\text{H}_3\text{O}^+\text{-OH}^-$

6. 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. 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
8. 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
9. 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) Ag_2CrO_4 沉淀不易形成 (D) $AgCl$ 沉淀易胶溶
10. 符合朗伯-比尔定律的一有色溶液, 当有色物质的浓度增加时, 最大吸收波长和吸光度分别是------()
- (A) 不变、增加 (B) 不变、减少
(C) 增加、不变 (D) 减少、不变

二、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

11. 在含有 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的混合溶液中, 欲用 EDTA 溶液直接滴定 Zn^{2+} , 为了消除 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是_____。
12. HPO_4^{2-} 是_____的共轭酸, 是_____的共轭碱, 其水溶液的质子条件式是_____。
13. 实验中使用的 50 mL 滴定管, 其读数误差为 ± 0.01 mL, 若要求测定结果的相对误差 $\leq \pm 0.1\%$, 则滴定剂体积应控制在_____ mL
14. 某溶液氢离子活度为 1.80×10^{-5} mol/L, 其有效数字为_____位, pH 为_____。
15. 陈化过程是_____, 它的作用是_____。
16. 为标定下列溶液的浓度选一基准物:

| | | | | |
|-----|------|-------------------|---|------|
| 待标液 | NaOH | KMnO ₄ | Na ₂ S ₂ O ₃ | EDTA |
| 基准物 | | | | |

17. 用 KMnO₄ 间接测定 Ca²⁺ 所涉及的反应式是:

- (1) 沉淀反应 _____
 (2) 沉淀溶解反应 _____
 (3) 滴定反应 _____

18. 配制 Na₂S₂O₃ 溶液时, 要用 _____ 水, 原因是 _____。

19. 判断下列情况对测定结果的影响 (填偏高, 偏低, 无影响)。

- (1) K₂Cr₂O₇ 法测铁, SnCl₂ 加入不足 _____
 (2) 草酸标定 KMnO₄ 时, 温度过高时少量 KMnO₄ 分解 _____

20. 金属离子 M 与络合剂 L 生成 n 级络合物, 其副反应系数 α_{M(L)} 的计算公式是 _____。若溶液中有两种络合剂 L 和 A 同时对金属离子 M 产生副反应, 其总副反应系数 α_M 可表示为 _____

三、计算题 (共 8 题, 共计 70 分)

21. (10 分) 若用 0.10 mol/L NaOH 滴定 20.00 ml 0.10 mol/L HAC (K_a = 1.8 × 10⁻⁵)

- (1) 计算滴定误差为 0.1% 时的滴定突跃范围的 pH 值。
 (2) 化学计量点的 pH 值。
 (3) 选择何种指示剂。

22. (10 分) 测定某一 w(Mn)=2.85% 标准钢样的 w(Mn)/%, 结果为: 2.75, 2.78, 2.62, 2.70。计算 95% 置信度的平均值置信区间。此区间是否包含真值在内? 若置信度定为 99%, 是否包含真值在内?

| | | |
|-------------------|------|------|
| f | 3 | 4 |
| t _{0.05} | 3.18 | 2.78 |
| t _{0.01} | 5.84 | 4.60 |

23. (10 分) 今有一含 2.0 × 10⁻² mol/L Bi³⁺ 和 2.0 × 10⁻² mol/L Pb²⁺ 的混合液, 采用指示剂法检测终点, 于 pH=1.0 时, 能否以 2.0 × 10⁻² mol/L EDTA 准确滴定其中的 Bi³⁺? 选择何种指示剂及终点颜色变化如何? [已知 K(PbY)=10^{18.04}, K(BiY)=10^{27.94}; pH=1.0 时

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 18.01]$$

24. (10分) 用双硫脲分光光度法测 Pb^{2+} , 已知 Pb^{2+} 的质量浓度为 $0.080 \text{ mg}/50 \text{ mL}$, 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 [$A_r(Pb)=207.2$]
25. (5分) 今取 H_2O_2 溶液 0.587 g , 加 $0.0215 \text{ mol/L KMnO}_4$ 溶液 25.00 mL , 返滴定过量 $KMnO_4$ 需 $0.112 \text{ mol/L Fe}^{2+}$ 溶液 5.10 mL , 问试样中 H_2O_2 的质量分数是多少? [$M_r(H_2O_2) = 34.01$]
- 反应式: $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$
 $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ 0.6700 5
26. (5分) 计算 $Fe(OH)_3$ 在纯水中的溶解度 (纯水 $pH=7.0$, $K_{sp}(Fe(OH)_3) = 4.0 \times 10^{-38}$)
27. (10分) 用 $0.2000 \text{ mol/L Fe}^{3+}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol/L Sn}^{2+}$, 计算滴定误差为 0.1% 时的滴定突跃范围电位值 ($\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15 \text{ V}$) 及化学计量点的电位值? 若二者浓度增加 1 倍或减少 1 倍其结果又如何? 化学计量点的电位值是否位于滴定突跃的中间? 若不位于滴定突跃的中间请解释为什么?
28. (10分) 分别用基准草酸 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 式量: 126.0) 和邻苯二甲酸氢钾 (式量: 204.2) 标定 0.1 mol/L NaOH , 若欲使 $NaOH$ 溶液体积消耗 $20 \sim 30 \text{ mL}$, 应分别称取草酸和邻苯二甲酸氢钾各多少克? 并说明理由选择那种基准物质更好? 选择何种指示剂?

四、问答题 (5 小题, 共 40 分)

29. (10分) 偶然误差产生的原因及其有哪些特点? 如何减小偶然误差?
30. (10分) 络合滴定中, 为何需要加入缓冲溶液? 在酸性或碱性中进行络合滴定时通常分别采用何种指示剂及终点颜色变化如何 (例如: 酸性中滴定 Pb^{2+} , 碱性中测定 Mg^{2+})
31. (5分) 简述准确度与精密度的关系
32. (5分) 滴定分析中直接滴定法对化学反应的要求是什么?
33. (10分) 不能直接配制 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液原因是什么? 写出用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 时的化学反应方程式或离子方程式。并说明为何不采用直接法标定, 而采用间接碘量法标定? 为什么接近终点时加入淀粉指示剂?