



河南师范大学

2015 年攻读硕士研究生入学考试试题

科目代码与名称: 622 分析化学

适用专业或方向 化学 药物化学

考试时间: 3 小时 满分: 150 分

试题编号: B 卷

(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. 以下情况产生的误差属于系统误差的是----- ()
(A) 称样时砝码数值记错
(B) 滴定管读数最后一位估测不准
(C) 滴定剂中含有某种干扰组份
(D) 称量过程中天平零点稍有变动
2. 分析 SiO_2 的质量分数得到两个数据: 35.01%, 35.42%, 按有效数字规则其平均值应表示为----- ()
(A) 35.215% (B) 35.22% (C) 35.2% (D) 35%
3. 某一 NaOH 和 Na_2CO_3 混合液, 用 HCl 溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 耗去 HCl $V_1(\text{mL})$, 继以甲基橙为指示剂继续滴定, 耗去 HCl 总体积 $V_2(\text{mL})$, 则 V_1 与 $V_2 - V_1$ 的关系是----- ()
(A) $V_1 = V_2 - V_1$ (B) $V_1 > V_2 - V_1$ (C) $2V_1 = V_2 - V_1$ (D) $V_1 = 2(V_2 - V_1)$
4. 在 $\text{pH}=5.0$ 的六次甲基四胺缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定等浓度的 Zn^{2+} 至化学计量点时, 以下叙述正确是----- ()
(A) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$ (B) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$
(C) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}']$ (D) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$
5. 已知 EDTA 的各级解离常数分别为 $10^{-0.9}$ 、 $10^{-1.6}$ 、 $10^{-2.0}$ 、 $10^{-2.67}$ 、 $10^{-6.16}$ 和 $10^{-10.26}$, 在 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.67$ 的溶液中, EDTA 最主要的存在形式是----- ()
(A) H_2Y^{2-} (B) H_3Y^- (C) HY^{3-} (D) Y^{4-}
6. 某溶液含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及少量 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 今加入三乙醇胺, 调至 $\text{pH}=12$, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 滴定, 此时测定的是----- ()
(A) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量 (B) Ca^{2+} 量
(C) Mg^{2+} 量 (D) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 总量
7. 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
8. 为标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度宜选择的基准物是----- ()
 (A) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (B) KMnO_4 (C) I_2 (D) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
9. 用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 此处 BaCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的计量关系 $[n(\text{BaCl}_2):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ 为----- ()
 (A) 1:2 (B) 1:3 (C) 1:6 (D) 1:12
10. 指出下列表述中的错误----- ()
 (A) 透射光与吸收光互为补色光
 (B) 吸收峰随浓度增加而增大, 但最大吸收波长不变
 (C) 分子吸收光谱为带光谱
 (D) 在公式 $A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c$ 中, ϵ 称为摩尔吸光系数, 其数值愈大, 反应愈灵敏

二、填空题 (每空 1 分, 共 20 分)

11. 对置信区间的正确理解是_____。
12. 莫尔法测定 Cl^- 含量时, Ag_2CrO_4 沉淀不易形成, 可能的原因是_____。
13. 已标定好的 EDTA 标液若长期贮存于软玻璃容器中会溶解 Ca^{2+} , 在 $\text{pH}1.0$ 时, 若用它去滴定铋, 则测得铋含量将_____ (指偏高、偏低或无影响)。
14. 加入 H_3PO_4 , 可以_____ (降低、升高、不改变) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位, 这是因为_____。
15. 某酸碱指示剂的 $K(\text{HIn})$ 为 1.0×10^{-5} , 其变色点 pH 为_____, 理论变色范围为_____。
16. 适当增加溶液中硫酸根的浓度, BaSO_4 沉淀的溶解度_____, 这是由于_____。
17. 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) 草酸标定 KMnO_4 时, 酸度过低 _____
18. 写出下列实验中所使用的指示剂的名称。
 用莫尔法测 Cl^- _____。
 自来水硬度的测定 _____。
19. 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。
20. 写出下列溶液的质子条件式:
 (1) $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液: _____
 (2) $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液: _____
21. 已知 NH_3 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$, 当 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液的 $\text{pH}=9.0$ 时, 该溶液中 $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 为_____。

22. H_2PO_4^- 是_____的共轭碱,是_____的共轭酸。

三、计算题 (7 小题, 共 70 分)

23. 已知某钢样含锰约为试样的 0.50%, 将试样溶解使锰氧化为 MnO_4^- , 最后定容于 100mL 容量瓶中。今采用分光光度法测定锰, 在 525nm 处, 以 1cm 比色皿测量其吸光度。为使测量误差所引起的浓度相对误差最小, 问应称取钢样多少克? (5 分)

[已知 $\epsilon(\text{MnO}_4^-) = 4.3 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $A_r(\text{Mn}) = 54.5$]

24. 称取 CaCO_3 试样 0.5000 g, 溶于 50.00 mL 0.1255 mol/L 的 HCl 溶液中, 多余的酸用 NaOH 溶液回滴, 耗碱 6.20mL, 若 10.00 mL NaOH 溶液相当于 10.10mL HCl 溶液, 试求 CaCO_3 的质量分数。 [$M_r(\text{CaCO}_3) = 100.1$] (10 分)

25. 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+} ? (10 分)

[已知 $K(\text{ZnY}) = 10^{16.5}$, $K(\text{CaY}) = 10^{10.7}$]

26. (1) 在 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性缓冲溶液中以铬黑 T (EBT) 为指示剂, 以 0.0200 mol/L EDTA 滴定同浓度的 Ca^{2+} , 终点误差为多少? (2) 若在相同条件下, 以 0.0200 mol/L EDTA 滴定相同浓度的 Mg^{2+} , 其终点误差又为多少? (3) $K(\text{CaY})$ 比 $K(\text{MgY})$ 大, 为什么滴定 Ca^{2+} 比滴定 Mg^{2+} 的终点误差反而大? [已知 $\lg K(\text{CaY}) = 10.69$, $\lg K(\text{MgY}) = 8.7$, $\text{pH} = 10.0$ 时, $\lg \alpha_{Y(\text{H})} = 0.45$, EBT 的 $\text{p}K_{a_1} = 6.3$, $\text{p}K_{a_2} = 11.6$, $\lg K(\text{Ca-EBT}) = 5.4$, $\lg K(\text{Mg-EBT}) = 7.0$] (15 分)

27. 称取含银试样 1.000 g, 溶解后将 Ag^+ 定量转化为 Ag_2CrO_4 沉淀, 过滤洗涤后将沉淀溶于酸中, 加入过量的 KI, 释放出的碘以 0.1000 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 消耗了 25.00 mL。计算试样中银的质量分数。 [$A_r(\text{Ag}) = 107.9$] (10 分)

28. 检验某病人血液中的含钙量, 取 10.0 mL 血液, 稀释后用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液处理, 使 Ca^{2+} 生成 CaC_2O_4 沉淀, 沉淀经过滤洗涤后, 将其溶解于强酸中, 然后用 0.0500 mol/L KMnO_4 溶液滴定, 用去 1.20 mL, 试计算此血液中钙的浓度 (g/L)。 [$A_r(\text{Ca}) = 40.0$] (10 分)

29. 将 15mmol 氯化银沉淀置于 500mL 氨水中, 已知氨水平衡时的浓度为 0.50mol/L, 计算溶液中游离的 Ag^+ 离子浓度。 (10 分)

[已知 Ag^+ 与 NH_3 络合物的 $\beta_1 = 10^{3.24}$ 、 $\beta_2 = 10^{7.05}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$]

四、问答题 (5 小题, 共 40 分)

30. 写出使用基准物 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制标准溶液的操作步骤。(5 分)

31. 重铬酸钾法测定铁含量, 加入硫磷混酸的作用。(5 分)

32. 预获得晶型沉淀, 控制的主要条件是什么? 解释其中的原因。(10 分)

33. 用基准物 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 的滴定条件, 并解释原因。(10 分)

34. 简答如何检验和消除测量过程中的系统误差以提高分析结果的准确度。(10 分)