

广西大学 2004 年硕士研究生入学考试试卷

使用专业:分析化学、有机化学

考试科目代码:327 考试科目名称:分析化学

一、一、选择题(单项选择,每题2分,分析专业28分,有机专业20分)

- 1、1、已知 H_3PO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}1}=2.12$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7.20$, $\text{pK}_{\text{a}3}=12.36$ 今有一磷酸盐溶液,测其 pH 为 7.0,其主要存在形式是 ()
 A $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ B $\text{H}_2\text{PO}_4^-+\text{HPO}_4^{2-}$ C $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HPO}_4^{2-}$ D $\text{HPO}_4^{2-}+\text{PO}_4^{3-}$
- 2、用邻苯二甲酸氢钾为准物标定 0.2mol/L NaOH 溶液,每份基准物的称取量宜为 ()
 (M($\text{KHC}_8\text{H}_8\text{O}_4$)=204.2)
 A 0.4g 左右 B 0.4g—0.8g C 0.8g—1.6g D 1.6—3.2g
- 3、以下叙述正确的是 ()
 A 用 NaOH 滴定 HCl 选酚酞为指示剂的终点误差是负值
 B 用 HCl 滴定 NaOH 选甲基橙为指示剂的终点误差为负值
 C 用蒸馏法测 NH_4^+ ,若采用 H_3BO_3 吸收 NH_3 ,以 HCl 滴定至甲基橙变色,终点误差为正值
 D 用蒸馏法测 NH_4^+ ,若采用 HCl 为吸收 NH_3 ,以 NaOH 反滴至 pH 为 7,终点误差为正值
- 4、在 pH=5.0 的醋酸缓冲液中用 0.002mol/L 的 EDTA 滴定同浓度的 Pb^{2+} ,已知: $\lg K(\text{PbY})=18.0$
 $\lg a_{\text{Y}(\text{H})}=6.6$, $\lg a_{\text{Pb}(\text{Ac})}=2.0$,化学计量点时溶液中 pPb' 值应为 ()
 A 8.2 B 6.2 C 5.2 D 3.2
- 5、用 EDTA 滴定 Mg^{2+} ,采用铬黑 T 为指示剂,少量 Al^{3+} 的存在将导致 ()
 A 终点颜色变化不明显以致无法确定终点
 B 在化学计量点前指示剂即开始游离出来,使终点提前
 C 使 EDTA 与指示剂作用缓慢,终点延长
 D 与指示剂形成沉淀,使其失去作用
- 6、络合滴定中,若 $\text{TE} \leq 0.1\%$, $\Delta \text{pM} = \pm 0.2$,被测离子 M 的浓度为干扰离子 N 浓度的 0.1,
 欲用控制酸度滴定 M,则要求 $\lg K(\text{MY}) - \lg K(\text{NY})$ 大于
 A 5 B 6 C 7 D 8
- 7、(1)用 0.02mol/L Ce^{4+} 溶液滴定 0.1mol/L Fe^{2+} 溶液;(2)用 0.002mol/L Ce^{4+} 滴定 0.01mol/L Fe^{2+}
 溶液;上述两种情况下其滴定突跃将是 ()
 A 一样大 B (1) > (2) C (2) > (1) D 缺电位值,无法判断
- 8、已知在 1mol/L HCl 中 $\varphi^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}=1.00\text{V}$, $\varphi^\ominus_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0.68\text{V}$,以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+}
 时,下列指示剂中哪一种最合适()
 A 二苯胺磺酸钠 ($\varphi^\ominus=0.84\text{V}$) B 邻苯氨基苯甲酸 ($\varphi^\ominus=0.89\text{V}$)
 C 次甲基蓝 ($\varphi^\ominus=0.53\text{V}$) D 二苯胺 ($\varphi^\ominus=0.76\text{V}$)
- 9、以下说法错误的是 ()
 A 摩尔吸光系数与有色溶液的浓度有关
 B 分光光度计检测器直接测定的是透射光的强度
 C 比色分析中比较适宜的吸光范围是 0.2—0.8
 D 比色分析中用空白溶液作参比可消除系统误差
- 10、当对某一试样进行平行测定时,若分析结果的精密性很好,但准确度不好,可能的原因是 ()
 A 操作过程中溶液严重溅失 B 使用未校正过的容量仪器
 C 称样时某些记录有错误 D 试样不均匀
- ※ 以下 11—14 题分析专业必做,有机专业不做
- 11、原子发射光谱定量分析中,为了补偿光源放电不稳定对分析信号的影响,采用的方法是 ()
 A 扩大线性范围 B 减小背景干扰 C 提高灵敏度 D 内标法
- 12、单扫描极谱所施加的极化电压的特点是 ()

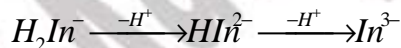
您所下载的资料来源于 kaoyan.com 考研资料下载中心

获取更多考研资料,请访问 <http://download.kaoyan.com>

- A 一滴汞上连续施加多个锯齿波扫描电压
 B 一滴汞上连续施加多个三角波扫描电压
 C 一滴汞上只施加一个锯齿波扫描电压
 D 一滴汞上只施加一个三角扫描电压
- 13、原子吸收法测量的分析信号是 ()
 A 待测物气态基态原子对氢灯辐射的吸收
 B 待测物气态基态原子对同类原子锐线辐射的吸收
 C 待测物吸收系数~频率曲线包围的面积
 D 待测物激发态原子产生的特征辐射强度
- 14、在电位法中作为参比电极，其电位应与被测离子的浓度 ()
 A 无关 B 成正比 C 的对数成正比 D 符合能斯特公式的关系
- 二、填空题 (每一空 3 分，分析专业 90 分，有机专业 75 分，答题时请注明填空题号)
- 1、HCOOH 的 pK_a 为 3.77, HCOO⁻的 pK_b 是.....; NaOH 滴定 HCOOH 反应的 K_t 值是.....; HCl 滴定 HCOO⁻反应的 K_t 值是.....。
- 2、有一碱液，可能为 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 或其中某两者的混合物，用标准酸滴定至酚酞终点所消耗的酸的体积是 V_1 (ml), 继续一甲基橙为指示剂，又消耗标准酸 V_2 (ml) 试由 V_1 、 V_2 情况判断此碱液的组成

1	2	3	4	5
$V_1 > V_2$	$V_1 < V_2$	$V_1 = V_2$	$V_1 = 0$	$V_2 = 0$
(4)	(5)	(6)	(7)	(8)

- 3、配制 NaOH 标准溶液时吸收了 CO₂，今以草酸标定其浓度后，用以测定 HAc 的浓度，测的结果.....，若用以测定 HCl—NH₄Cl 溶液中 HCl 浓度，其结果.....。(指偏高、低或无影响)
- 4、若以金属锌为基准物，以铬黑 T 为指示剂标定 EDTA，而配制此 EDTA 的水溶液中含有少量 Ca²⁺，用此标定后的 EDTA 测定 CaCO₃ 试剂的纯度，其结果将..... (偏高、偏低或无影响)
- 5、金属指示剂铬黑 T 在溶液中有如下平衡：



$$pK_{a1} = 6.3$$

$$pK_{a2} = 11.6$$

它与金属离子形成的络合物 MIn 为红色，当使用铬黑 T 作指示剂时，PH 范围应是.....
 若使用铬黑 T 作指示剂以 EDTA 溶液滴定 Mg²⁺，化学计量点前溶液是.....颜色，化学计量点后溶液呈.....颜色。

- 6、用 MnO₄⁻ 滴定 Fe²⁺，若浓度均增大 10 倍，则在化学计量点前 0.1% 时 φ，化学计量点时 φ，在化学计量点后 0.1% φ。(升高、降低、不改变)
- 7、在用间接碘量法测定铜时，所用标准溶液在标定后，有部分 Na₂S₂O₃ 变成了 Na₂SO₃ (Na₂S₂O₃ = Na₂SO₃ + S↓)，用此 Na₂S₂O₃ 标准溶液测铜将消耗 Na₂S₂O₃ 的量..... (增大或减小)，从而导致测定结果..... (偏高、偏低或无影响)
- 8、BaSO₄ 重量法测定 Na₂SO₄ 试剂的纯度时，若沉淀吸留 (包藏) 了 Na₂SO₄，测定结果.....若吸留了 NH₄Cl 测定结果..... (填偏高、偏低或无影响)
- 9、用分光光度法进行下列测定，选择适当的参比溶液 (填 A、B、C、D)
 (1) 在 PH=5 时，以二甲酚橙为显色剂 (显黄色) 测定无色水样中的锌.....
 (2) 以铬天青 S (显黄绿色) 为显色剂测定含 Cu 试样中的 Al.....
 (3) 用 KIO₄ 法测定 Mn.....
 (4) 用 KSCN 测定含 Ni、Co 试样中 Co.....

A 蒸馏水 B 试样溶液 C 显色剂溶液 D 试样+显色剂+掩蔽剂

10、原子吸收法中采用恒磁场吸收线横向调制扣除背景，当入射光的偏振方向垂直与磁场时，测到的吸光度主要是.....吸收，当入射光的偏振方向平行与磁场时，测到的吸光度是.....

11、离子选择性电极的电位 $\varphi_{ISE} = K + \frac{0.0592}{n_i} \lg(a_i + \sum k_{ij} a_j^{n_i/n_j})$ ，该式中 a_i 是_____； k_{ij} 称为_____， k_{ij} 值越大，说明该电极对离子的选择性越_____。

三、计算题（分析专业 20 分，有机专业 37 分）

1、用 0.10mol/L HCl 滴定 0.10mol/L NaOH，而 NaOH 试液中还含有 0.10mol/L NaAc，计算：

（1）化学计量点及计量点前后 0.1% 的 pH；（2）滴定至 pH=7.0 时的终点误差 [$pK_a(\text{HAc}) = 4.74$]。

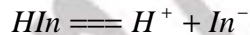
2、试计算证明用沉淀掩蔽法在 pH=12.0 时用 EDTA 能准确滴定 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 混合溶液中的 Ca^{2+} 而 Mg^{2+} 不干扰，已知 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 及 EDTA 浓度均为 0.020mol/L， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $pK_{sp}=10.7$ ， $\lg K(\text{CaY})=10.7$ ， $\lg K(\text{MgY})=8.7$ ，pH=12 时 $\lg a_{Y(\text{H})}=0$ 。

3、两组分析结果的平均值和标准偏差为：

$$\begin{array}{ll} \bar{x}_1 = 0.019 & \bar{x}_2 = 0.020 \\ s_1 = 0.0026 & s_2 = 0.0022 \\ n_1 = 20 & n_2 = 20 \end{array}$$

试问：（a） s_1 和 s_2 是否有显著性差异？（b）确定两个平均值是否有显著性差异？已知 $F_{0.95, 19, 19}=2.18$ ， $t_{0.95, 38}=2.02$

4、某酸碱指示剂在水中存在下列平衡：



（黄色） （蓝色）

在 650nm 处仅 In^- 有吸收。今配制两份同浓度而不同 pH 值的指示剂溶液，于 650nm 处在同样测量条件下测量吸光度，得到 pH₁=4.50 时， $A_1=0.180$ ；pH₂=5.10 时， $A_2=0.360$ ，求该指示剂的理论变色点。

5、忽略离子强度的影响，计算 pH=3.0，未与 Fe^{3+} 络合的氟总浓度为 0.10mol/L 时， $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta}$ 的值（25℃时 Fe^{3+}F 络合物的 $\lg \beta_1$ 至 $\lg \beta_3$ 分别为：5.2、9.2、11.9。 $pK_{a(\text{HF})}=3.1$ ， $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta}=0.77\text{V}$ ）。

6、某水溶液中只含 HCl 和 K_2CrO_4 。吸取 25.00ml 试液，用 0.2000mol/L NaOH 滴定到百里酚酞终点，耗去 40.00ml，另取 25.00ml 试液加入过量 KI 和酸使析出 I_2 ，用 0.1000mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定耗去 40.00ml，问：（1）试液中含 HCl 和 K_2CrO_4 各多少克？（2）HCl 和 K_2CrO_4 的浓度各为多少？（ H_2CrO_4 ， $K_{a1}=0.16$ ， $K_{a2}=3.2 \times 10^{-7}$ ； $M(\text{HCl})=36.46$ ， $M(\text{K}_2\text{CrO}_4)=118.0$ ）

四、回答题（分析专业 12 分，有机专业 18 分）

1、溶液的浓度较大时，对生成晶体的颗粒大小有何影响，为什么？试以冯·韦曼提出的经验公式予以解释。

2、某学生欲配制某浓度的 EDTA 标准溶液 500ml，操作如下：在台秤上用递减称量法称取一定量的市售分析纯 EDTA 固体，将它溶解后定量转移到 500 毫升容量瓶中，用去离子水稀释到刻度，摇匀后待标定。请指出上述操作中的错误，并加以更正。

3、你认为怎样的化学反应可以作为滴定反应？