

中山大学

二 00 六 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 370

科目名称: 分析化学

考试时间: 1 月 15 日 上午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上,
答在试题纸上的不得分! 请用
蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。
答题要写清题号, 不必抄题。

一、选择题(40 小题, 每小题 1.2 分, 共 48 分)

【说明】: 每道题列有 A、B、C、D、E 五个备选答案, 其中只有一个最佳答案。

1. 用 100ml 容量瓶配制的溶液, 其体积应记录为:
A. 100ml B. 100.0ml C. 100.00ml D. $1.00 \times 10^2 \text{ml}$ E. $1.0 \times 10^2 \text{ml}$
2. 滴定分析中, 所使用的锥形瓶中沾有少量蒸馏水, 使用前,
A. 必须用滤纸擦干 B. 必须烘干 C. 必须用待测溶液润洗 2~3 次
D. 不必处理 E. 必须用标准溶液润洗 2~3 次
3. 关于基准物质, 下列说法不正确的是:
A. 组成与化学式完全相符
B. 最好有较小的摩尔质量
C. 最好不含结晶水
D. 纯度足够高, 含量在 99.9% 以上
E. 参加滴定反应时, 应按反应式定量进行, 没有副反应
4. 两组数据进行显著性检验的基本步骤是:
A. 可疑数据的取舍 → 精密度检验 → 准确度检验
B. 可疑数据的取舍 → 准确度检验 → 精密度检验
C. 精密度检验 → 可疑数据的取舍 → 准确度检验
D. 精密度检验 → 准确度检验 → 可疑数据的取舍
E. 准确度检验 → 可疑数据的取舍 → 精密度检验
5. 下列几种多元酸的离解常数为:
① 硼酸: $K_{a1}=7.3 \times 10^{-10}$, $K_{a2}=1.8 \times 10^{-13}$, $K_{a3}=1.6 \times 10^{-14}$;
② 琥珀酸: $K_{a1}=6.2 \times 10^{-5}$, $K_{a2}=2.3 \times 10^{-6}$;
③ 赖氨酸: $K_{a1}=6.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=1.12 \times 10^{-8}$;
④ 顺丁烯二酸: $K_{a1}=1.0 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=5.5 \times 10^{-7}$
⑤ 邻苯二甲酸: $K_{a1}=1.3 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=3.0 \times 10^{-6}$
设它们的浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能用 0.1mol/L NaOH 溶液直接滴定的酸是:
A. ①②③④⑤ B. ②③④⑤ C. ②④⑤ D. ②⑤ E. ⑤

6. 关于提高分析准确度的方法, 以下描述正确的是:

- A. 增加平行测定次数, 可以减小系统误差
- B. 作空白试验可以估算出试剂不纯等因素带来的误差
- C. 回收试验可以判断分析过程是否存在偶然误差
- D. 通过对仪器进行校准减免偶然误差
- E. 只要提高测量值的精密度, 就可以提高测量的准确度

7. 按有效数字规则计算下式, 其结果应保留几位有效数字?

$$\frac{2.2867 \times 2.12 - 3.32 - 1.5569 \times 7.50 \times 10^{-3}}{3.5462}$$

- A. 1 B. 2 C. 3 D. 4 E. 5

8. 已知某弱酸性指示剂的 $\text{pK}_{\text{HIn}}=5.82$, 则该指示剂的理论变色范围为:

- A. 4.82~6.82 B. 5.82~7.82 C. 6.82~8.82 D. 5.32~6.32 E. 3.82~7.82

9. 用 NaOH 标准溶液滴定混合酸 ($\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$) 时, 应有几个滴定突跃?

(已知: H_3PO_4 的 $\text{K}_{\text{a}1}=6.9 \times 10^{-3}$, $\text{K}_{\text{a}2}=6.2 \times 10^{-8}$, $\text{K}_{\text{a}3}=4.8 \times 10^{-13}$)

- A. 0 B. 1 C. 2 D. 3 E. 4

10. 用双指示剂法测定混合碱 (可能含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^-), 用 HCl 溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 消耗 HCl 体积为 V_1 ; 后用甲基橙为指示剂, 继续用 HCl 溶液滴定, 消耗 HCl 体积为 V_2 , 若 $V_2 > V_1 > 0$, 则该碱液的组成为:

- A. $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ B. CO_3^{2-} C. OH^-
D. $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ E. HCO_3^-

11. 已知下列几种溶剂的自身离解常数: 水 1×10^{-14} 、乙醇 7.9×10^{-20} 、甲酸 6×10^{-7} 。分别以这些溶剂为介质的酸碱滴定突跃范围大小顺序为:

- A. 水>乙醇>甲酸 B. 乙醇>甲酸>水 C. 甲酸>水>乙醇
D. 乙醇>水>甲酸 E. 水>甲酸>乙醇

12. 已知 0.1000 mol/L EDTA 溶液在某酸度下其酸效应系数 $\alpha = 10^{7.24}$, 则该溶液中 $[\text{Y}^{4-}]$ 等于:

- A. $10^{-7.24}$ mol/L B. $10^{7.24}$ mol/L C. $10^{-8.24}$ mol/L
D. $10^{-6.24}$ mol/L E. 0.0724 mol/L

13. 对于 EDTA(Y) 配位滴定中的金属指示剂 In, 要求它与被测离子 M 形成的配合物 MIn 的条件稳定常数 K'_{MIn} 为:

- A. $> K'_{\text{MY}}$ B. $< 0.01 K'_{\text{MY}}$ C. $\approx K'_{\text{MY}}$
D. $\geq 100 K'_{\text{MY}}$ E. $\geq 10^{8.0}$

14. 下列哪一反应的滴定曲线是对称的?

- A. $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
B. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
C. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
D. $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
E. $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{FeSO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

15. 氧化还原滴定曲线的纵坐标是

- A. ϕ B. $\Delta \phi$ C. $c(\text{滴定剂})$ D. $c(\text{被测物})$ E. pM

16. 在氧化还原滴定中, 若 $n_1=n_2=1$, 要使化学计量点时反应的完全程度达到 99.9%, 则两个电对的条件电位的最小差值为
A. 0.354 V B. 0.266 V C. 0.177 V D. 0.148 V E. 0.059 V
17. 对于反应 $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_1\text{Ox}_2 + n_2\text{Red}_1$ ($n_1=1, n_2=2$), 要使化学计量点时反应的完全程度 $\geq 99.9\%$, 反应的条件平衡常数 $K' \geq$
A. 10^9 B. 10^6 C. 10^3 D. 10^{12} E. 10^{15}
18. 有 3 种离子 X⁻、Y⁻、Z⁻, 与 Ag⁺ 形成沉淀的 K_{sp} 分别为 1×10^{-10} 、 1×10^{-13} 及 1×10^{-16} 。今用 AgNO₃ 标准溶液作连续滴定, 3 种离子依次被滴定的次序为:
A. X⁻、Y⁻、Z⁻ B. Z⁻、X⁻、Y⁻ C. Y⁻、X⁻、Z⁻
D. Z⁻、Y⁻、X⁻ E. X⁻、Z⁻、Y⁻
19. 下列哪种标准溶液在读取滴定管读数时, 读的是液面周边的最高点?
A. Na₂S₂O₃ B. AgNO₃ C. EDTA D. KMnO₄ E. NaOH
20. 间接碘量法中加入淀粉指示剂的适宜时间是:
A. 滴定开始前 B. 滴定开始后 C. 滴定至近终点时
D. 滴定至无色时 E. 何时加入都无影响
21. 铁铵矾指示剂法测定卤素离子的反应条件是
A. 弱酸性 B. 弱碱性 C. 中性
D. 较强酸性 E. 较强碱性
22. 在碘量法中, 下列哪一种说法是错误的
A. 碘量法可在中性或弱酸性条件下进行
B. 在直接碘量法中, 碘自身可作指示剂
C. I₂ 和 I⁻ 分别是中等强度的氧化剂和还原剂
D. 碘量法用淀粉作指示剂都应在滴定前加入, 以免忘记
E. I⁻ 和 I₂ 结合生成 I₃⁻, 可避免碘的挥发
23. 咖啡酸的最大吸收波长为 323 nm。用紫外-可见分光光度计对其进行测定时应选用哪种材料的比色杯?
A. 普通玻璃 B. 石英 C. 透明塑料
D. 钢化玻璃 E. 以上几种都可以
24. 下列与分光光度法有关陈述中, 正确的是
A. 吸光度越大, 测量结果越准确 B. 入射光越强, 测量结果越准确
C. 单色光越纯, 测量结果越精确 D. 吸光系数越大, 测量结果越精确
E. 单色光越纯, 测量结果越准确
25. 用单色光通过某液层厚度一定的溶液, 测得 $A=0.6$, 若将该溶液稀释一倍, 其他条件不变, 则稀释后该溶液的透光率为
A. $10^{-0.6}$ B. $10^{-0.3}$ C. $10^{0.3}$ D. $10^{-0.3}$ E. $10^{-0.4}$

26. 新玻璃电极在使用前, 需在去离子水中常浸泡在 24 h 以上, 目的是:
 A 消除不对称电位 B 消除液接电位 C 清洗电极
 D 活化电极 E 使不对称电位处于稳定值
27. 公式 $E = K' + (2.303RT/nF) \lg a$ 是用离子选择性电极测定离子活度的基础, 下列哪一项不包括在上述公式 K' 中?
 A 不对称电位 B 液接电位 C 膜电位
 D 饱和甘汞电极电位 E 银-氯化银电极电位
28. 用氟离子选择性电极(与饱和甘汞电极)测定溶液中 F^- 离子时, 其电池组成为:
 A $Ag | AgCl | KCl(\text{饱和}) || F^- \text{试液} | \text{膜}(LaF_3) | 0.1mol \cdot L^{-1} NaF, 0.1mol \cdot L^{-1} NaCl | AgCl | Ag$
 B $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl(\text{饱和}) || F^- \text{试液} | \text{膜}(LaF_3) | 0.1mol \cdot L^{-1} NaF, 0.1mol \cdot L^{-1} NaCl | AgCl | Ag$
 C $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl(\text{饱和}) || F^- \text{试液} | \text{膜}(LaF_3) | 0.1mol \cdot L^{-1} NaF, 0.1mol \cdot L^{-1} NaCl | AgCl | Hg$
 D $Ag | Hg_2Cl_2 | KCl(\text{饱和}) || F^- \text{试液} | \text{膜}(LaF_3) | 0.1mol \cdot L^{-1} NaF, 0.1mol \cdot L^{-1} NaCl | AgCl | Hg$
 E $Ag | AgCl | KCl(\text{饱和}) || F^- \text{试液} | \text{膜}(LaF_3) | 0.1mol \cdot L^{-1} NaF, 0.1mol \cdot L^{-1} NaCl | Hg_2Cl_2 | Hg$
29. 校正曲线偏离比耳定律的原因是:
 A 浓度太稀 B 浓度太高 C 吸光物的能态有改变
 D 吸光物的 ϵ 发生变化 E 溶液的离子强度发生了变化
30. 在光度测定中, 使用参比溶液的作用是:
 A 调节仪器透光度的零点 B 吸收入射光中测定所不需要的波
 C 调节入射光的光强度 D 调节入射光的波长
 E 消除溶剂和试剂等非测定物质对入射光吸收的影响
31. 测定某混浊的强酸性样品的 H^+ 离子浓度时, 用玻璃电极测定加入 NaOH 过程的 pH 值变化, 确定化学计量点, 然后根据 NaOH 的用量计算 H^+ 离子浓度。这种方法称为
 A. 直接电位法 B. 电位滴定法 C. 永停滴定法
 D. 定性分析法 E. 伏安分析法
32. 原子吸收分光光度计中, 火焰原子化器的燃烧器做成长缝型, 是为了
 A. 产生共振吸收 B. 提高火焰温度 C. 提高燃烧效率
 D. 提高吸收光程长度 E. 消除干扰
33. 在分子荧光分析法中, 很多因素影响荧光强度, 但下列因素之一不影响。
 A. I_0 B. I_t C. L D. ϵ E. c
34. 当样品中各组分都能出峰时, 要测定所有组分的含量, 应选择哪一种色谱定量方法?
 A. 外标一点法 B. 外标工作曲线法 C. 内标对比法
 D. 内标校正因子法 E. 归一化法
35. 指出下列说法中哪一种是错误的:
 A. 根据色谱峰的保留值可以进行定性分析
 B. 根据色谱峰的峰高可以进行定量测定
 C. 根据色谱峰的峰面积可以进行定量测定
 D. 色谱图上峰的个数等于试样中的组分数
 E. 两物质的分配系数不等是分离的前提

36. 在高效液相色谱法中, 下列哪组采用梯度洗脱更合适于分离?
- A. 几何异构体混合物 B. 沸点不同, 官能团相同的组分
- C. 沸点相近, 官能团也相似的组分 D. 分子量相差不大的混合物
- E. 分配系数差异大的复杂样品
37. 在色谱分析中, 要使两组分完全分离, 分离度至少要达到:
- A. 0.75 B. 1.0 C. 1.5 D. 2.0 E. 3.0
38. 下列几种色谱定量分析方法, 哪一种方法受操作条件及进样量影响?
- A. 归一化法 B. 外标一点法 C. 内标对比法
- D. 内标工作曲线法 E. 内标校正因子法
39. 下列哪一种属于气相色谱的通用型检测器:
- A. 氢焰离子化检测器 B. 热导检测器 C. 电子捕获检测器
- D. 氮磷检测器 E. 示差折光检测器
40. 下列哪一种是高效液相色谱目前最常用的检测器:
- A. 紫外检测器 B. 荧光检测器 C. 电化学检测器
- D. 示差折光检测器 E. 电导检测器

二、计算及简答题(102 分)

1. (10 分) 称取分析纯 CaCO_3 0.1750g 溶于过量的 40.00mL HCl 溶液中, 反应完全后, 滴定过量的 HCl 消耗 3.05mL NaOH 溶液。已知 20.00mL 该 NaOH 溶液相当于 22.06mL HCl 溶液, 计算此 HCl 和 NaOH 溶液的浓度。(CaCO_3 的摩尔质量为 100.09)
2. (10 分) 含惰性物质的丙氨酸($\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)试样 2.184 克, 用 Kjeldahl 定氮法分析, 即试样经浓硫酸煮沸分解后, 加入过量 NaOH, 加热煮沸蒸馏出氨, 用 $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 50.00mL 吸收, 过量 H_2SO_4 用 $0.1043\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液回滴, 消耗体积 21.46mL, 求试样中丙氨酸的含量? ($M_{\text{丙氨酸}}=89.095$)
3. (共 20 分) 已知: $\lg K_{\text{BiY}}=27.94$, $\lg K_{\text{PbY}}=18.30$, $\lg K_{\text{CdY}}=16.40$;
 $\text{pH}=1$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=17.13$, $\text{pH}=5$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.45$ 。
- (1) 设溶液中存在相等浓度的 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 三种离子, 计算 $\text{pH}=1.0$ 时的 $\lg K'_{\text{BiY}}$ 。在此 pH 条件以 EDTA 滴定 Bi^{3+} , 计算说明 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 是否干扰? (6 分)
- (2) 设溶液中存在浓度为 0.1mol/L 的 Pb^{2+} 和 0.01mol/L Cd^{2+} 二种离子, 计算 $\text{pH}=5.0$ 时的 $\lg K'_{\text{PbY}}$ 。在此 pH 条件以 EDTA 滴定 Pb^{2+} , 计算说明 Cd^{2+} 是否干扰? 当加入邻二氮菲(Phen), 并使其游离的浓度达 0.1mol/L 时, 求 $\lg K'_{\text{CdY}}=?$ 此时 Cd^{2+} 还干扰 Pb^{2+} 的滴定吗? (已知邻二氮菲与 Cd^{2+} 的 $\lg \beta_1=6.4$, $\lg \beta_2=11.6$, $\lg \beta_3=15.8$ 。邻二氮菲不与 Pb^{2+} 作用) (7 分)
- (3) 称取含 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 的试样 2.420g, 溶解并定容至 100 ml。移取 25.00 ml 于锥瓶中, 用 HNO_3 调节 $\text{pH}=1$, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.02412mol/L 的 EDTA 滴定, 消耗 EDTA 17.26 ml。然后用六次甲基四胺缓冲液调 $\text{pH}=5$, 再以上述的 EDTA 滴定, 消耗去 EDTA 21.35 ml。然后加入邻二氮菲, 置换出 EDTA 配合物中的 Cd^{2+} , 用 0.02174mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定游离的 EDTA, 消耗去 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液 9.76 ml。计算此样品中 Bi、Pb、Cd 的质量分数。(相对原子量: $\text{Bi}=208.98$, $\text{Pb}=207.2$, $\text{Cd}=112.41$) (7 分)

4. (12 分) 已知在 1 mol/L 的 HCl 溶液中, $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} = 1.28\text{V}$, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'} = 0.14\text{V}$,
- (1) 计算反应 $2\text{Ce}^{4+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$ 的平衡常数, 是否能满足滴定分析的要求? (7 分)
 - (2) 计算用 Ce^{4+} 滴定 Sn^{2+} 的化学计量点的电位。(5 分)
5. (15 分) 于 1.00×10^{-3} mol/L 的 F^- 离子溶液中, 放入氟离子选择电极与另一参比电极, 测得电动势为 0.158 V。于同样的电极, 放入未知浓度的 F^- 离子溶液, 测得的电动势为 0.217 V。两份溶液离子强度一致。计算未知溶液中 F^- 离子的浓度。(6 分)
- 为什么要求两份溶液离子强度一致? (5 分) 如何保证两份溶液离子强度一致? (4 分)
6. (15 分) 精密称取 VB_{12} 对照品 20.0 mg, 加水准确稀释至 1000 ml, 将此溶液置厚度为 1cm 的吸收池中, 在 $\lambda = 361\text{nm}$ 处测得其吸收值为 0.402, 另有两个试样, 一为 VB_{12} 的原料药, 精密称取 20mg, 加水准确稀释至 1000ml, 同样在 $b = 1\text{cm}$, $\lambda = 361\text{nm}$ 处测得其吸光度为 0.391。另一为 VB_{12} 注射液, 精密吸取 1.00ml, 稀释至 10.00ml, 同样测得其吸光度为 0.506。试分别计算 VB_{12} 原料药的百分质量分数及注射液的浓度。(9 分)
- 上述定量方法称为标准对照法。要提高分析结果准确性, 最好用哪一种定量方法? 为什么? (6 分)
7. (20 分) 在一支 2 m 长的柱子, 测得环己烷和苯的保留时间分别为 165 s 和 185 s, 半峰宽分别为 1.2 mm 和 1.8 mm, 记录仪走纸速度为 600 mm/h, 空气的保留时间为 45 s。计算:
- (1) 环己烷和苯的调整保留时间 t'_R (3 分)
 - (2) 环己烷和苯的容量因子 k (3 分)
 - (3) 分配系数比 α (3 分)
 - (4) 用苯计算此色谱柱的理论塔板数 n 及板高 H (3 分)
 - (5) 分离度 R (3 分)
 - (6) 若使二组分达到完全分离, 所需柱子最短为几米? (3 分)
 - (7) 当苯的容量因子 k 增加 1 倍时, 其出峰时间为几秒? (2 分)