

2008年全国硕士研究生入学考试

业务课试题册

业务课代码: 847

业务课名称: 分析化学

考生须知: 1. 答案必须写在答题纸上, 写在其他纸上无效。

2. 答题时必须使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 用其他笔答题不给分, 不得使用涂改液。

一、单选题(在本题的每一小题的备选答案中, 只有一个是正确的。请将你认为正确的答案的号码写在答卷纸上, 注意标明相应题号。共 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 已知 $T_{\text{HCl}} = 0.004374 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($M_{\text{HCl}} = 36.45$), 该溶液对 NH_3 ($M_{\text{NH}_3} = 17.03$) 的滴定度为:
① $0.002044 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ② $0.004681 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ③ $0.009364 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ④ $0.001022 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
2. 减小试样测定过程中偶然误差的方法是:
① 对照实验 ② 空白实验 ③ 对仪器进行校正 ④ 增加平行测定的次数
3. 用计算器计算: $2.236 \times 1.1124 / 1.036 \times 0.200$ 的结果为 12.004471, 按有效数字的运算规则, 应将结果修约为:
① 12.0 ② 12.00 ③ 12.004 ④ 12.005
4. 某碱液 25.00 mL, 以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定至酚酞变色, 用去 15.28 mL; 再加甲基橙指示剂继续用 HCl 标准溶液滴定, 又消耗 6.50 mL; 此碱液的组成是:
① $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ② NaOH ③ NaHCO_3 ④ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
5. 对置信区间的正确理解是:
① 一定置信度下以真值为中心包括测定平均值的区间
② 一定置信度下以测定平均值为中心包括真值的范围
③ 真值落在某一可靠区间的几率
④ 一定置信度下以真值为中心的可靠范围
6. 有甲、乙、丙三瓶同体积同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 若用 HCl 或 NaOH 调节至同样 pH, 最后补加水至同样体积, 此时 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 是:
① 甲瓶最小 ② 乙瓶最大 ③ 丙瓶最小 ④ 三瓶相等
7. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入下述何种溶液, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将升高(不考虑离子强度的影响):
① 稀 H_2SO_4 ② HCl ③ NH_4F ④ 邻二氮菲
8. 有一煤试样, 测定湿试样的灰分为 5.88%, 干试样的灰分为 6.00%, 求湿试样的含水量:
① 2.50% ② 3.00% ③ 2.00% ④ 3.50%
9. 在液相色谱中, 为了获得较高柱效能, 常用的色谱柱是:
① 直形填充柱 ② 毛细管柱 ③ U 形柱 ④ 螺旋形柱
10. 极谱波形成的根本原因为:
① 滴汞表面的不断更新 ② 溶液中的被测物质向电极表面扩散
③ 电化学极化的存在 ④ 电极表面附近产生浓差极化
11. 带光谱是由下列哪一种情况产生的:
① 炽热的固体 ② 受激分子 ③ 受激原子 ④ 单原子离子
- 测量光谱线的黑度可以用:
① 比色计 ② 比长计 ③ 测微光度计 ④ 摄谱仪
12. 原子吸收法测定钙时, 加入 EDTA 是为了消除下述哪种物质的干扰:
① 盐酸 ② 磷酸 ③ 钠 ④ 镁
13. 下列化合物中, 同时有 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的化合物是:

- ① 一氯甲烷 ② 丙酮 ③ 1, 3-丁二烯 ④ 甲醇

14. 在红外光谱分析中, 用 KBr 制作为试样池, 这是因为:

- ① KBr 晶体在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内不会散射红外光
② KBr 在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内有良好的红外光吸收特性
③ KBr 在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内无红外光吸收
④ 在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内, KBr 对红外无反射

15. 在液相色谱中, 梯度洗脱最宜于分离 ()

- ① 几何异构体 ② 沸点相近, 官能团相同的试样
③ 沸点相差大的试样 ④ 分配比变化范围宽的试样

二、填空题(共 10 小题, 每小题 4 分, 共 40 分)

1. 在滴定分析中标准溶液浓度一般应与被测物浓度相近。两溶液浓度必需控制在一定范围。若浓度过小, 将使 (); 若浓度过大则 ()。
2. 为使胶体凝聚(或防止胶体形成), 在进行沉淀和洗涤时常使用 () 溶液。而为了保护胶体防止凝聚, 可加入 (), 这在吸附指示剂银量法滴定法中有应用。
3. 通常标准差的数值比平均偏差要 (); 平均值的标准差值比单次测量结果的标准差值要 (); 在少量数据的统计处理中, 当测定次数相同时, 置信水平愈高, 则显著性水平愈 (), 置信区间愈 ()。
4. 对于某金属离子 M 与 EDTA 的络合物 MY, 其 $\lg K'(MY)$ 先随溶液 pH 增大而增大这是由于 (), 而后再减小; 这是由于 ()。
5. Br_2 易挥发不稳定, 不宜直接配制 Br_2 标准溶液。常用 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 标准溶液代之, 配制此标准溶液时, 需要准确称量的物质是 (), 此液能保存较长时间是因为只有在 () 条件下才生成 Br_2 溶液。
6. 就下列 4 种测定对象, 综合化学分析和仪器分析的基础知识, 分别写出一种最佳的测定方法名称:
① 大气中微量芳烃(); ② 饮用水中微量重金属() ③ 有共轭系统的有机物异构体判断()
④ 金属 Zn 片中杂质定性()
7. 离子选择电极电位的修正公式为 ();
8. 滴汞电极作极谱分析的工作电极具有的优点是: 汞滴 (), 故分析结果 (); 氢在汞电极上的 (), 很多离子可在 () 之前形成还原波。
9. 紫外-可见分光光度计的单色器在吸收池 (), 原子吸收分光光度计的单色器在吸收池 (), 在一般分子荧光光谱仪中, 单色器分别在吸收池 () 和 ()。
10. 分子荧光与磷光均属光致发光, 当激发光辐射停止后, 前者将 (), 而后者将 ()。

三、简答题(共 4 小题, 每小题 5 分, 共 20 分)

1. 将 PO_4^{3-} 沉淀为 MgNH_4PO_4 , 将沉淀过滤洗涤后溶于酸, 用 EDTA 滴定时须采用回滴法, 解释其原因。
2. 某同学拟用如下实验步骤标定 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 请指出其错误(或不妥)之处, 并予以改正。称取 0.2315 g 分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 加适量水溶解后, 加 1 g KI , 然后立即加入淀粉指示剂, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至蓝色褪去, 记下消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积, 计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度。
3. 经典极谱测定时, 为什么要除 O_2 , 如何除 O_2 ?
4. 试比较气相色谱法与高效液相色谱法的优缺点。

四、计算题(共 6 小题, 每小题 8 分, 共 48 分)

1. 计算以 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液滴定 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}$ 溶液至化学计量点时, 溶液的 pH 为多少? [$K_a(\text{HCOOH}) = 2.0 \times 10^{-4}$]

2. 以下是苯酚含量测定的简要步骤, 阅后请回答问题:

称取适量($m\text{ g}$)试样, 用 NaOH 溶解, 加入过量 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液, 酸化并加入 KI, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 耗去 V_1 , 同量 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液滴定空白值为 V_2 。

- ① 为何用 NaOH 溶解?
② 苯酚与什么物种发生何类反应? $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 的作用何在? 取 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 溶液体积要不要准确?
③ 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定的是什么?
④ 写出苯酚质量分数的计算式。

3. 已知金属离子 M^{2+} - NH_3 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 2.0, 5.0, 7.0, 10.0; M^{2+} -OH 络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 4.0, 8.0, 14.0, 15.0。① 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} M^{2+}$ 溶液中滴加氨水, 使其中游离氨浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 9.0$, 溶液中 M^{2+} 的主要存在形式是哪一种? 其浓度为多少? ② 若将上述 M^{2+} 溶液用 NaOH 和氨水调节至 $\text{pH} = 13.0$ 其中游离氨浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液中的主要存在形式是什么?

4. 将 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$ + 惰性物质的混合物溶解, 在 $\text{pH} = 8$ 的溶液中用 I_2 标准溶液滴定 [$1.000 \text{ mL I}_2 \sim 1.000 \text{ mL KMnO}_4 \sim 0.05000 \text{ mmol FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 消耗 20.00 mL , 然后将所得溶液酸化至强酸性, 加入过量 KI, 生成的 I_2 需要 30.50 mL 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 [$1.000 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0.01000 \text{ mmol KH}(\text{IO}_3)_2$], 计算试样中 As_2O_3 与 As_2O_5 分别有多少克? (题中 “ \sim ” 表示相当) [$M_r(\text{As}_2\text{O}_3) = 197.8$, $M_r(\text{As}_2\text{O}_5) = 229.8$]

5. 当用 Cl⁻ 选择电极测定溶液中 Cl⁻ 浓度时, 组成如下电池, 测得电动势为 0.316 V 在测未知溶液时, 得电动势值为 0.302 V 。

Cl⁻ 电极 | $\text{Cl}^- (2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶液 || SCE

(1) 求未知液中 Cl⁻ 浓度

(2) 如已知该电极的选择系数 $K_{\text{Cl}^-, \text{OH}^-}^{\text{pot}} = 0.001$, 为要控制测定误差不得超过 0.2% , 则溶液的 pH 值应该

控制为多少?

6. 在某一柱上分离一试样, 得以下数据。组分 A、B 及非滞留组分 C 的保留时间分别为 2.0 min 、 5.0 min 和 1.0 min 。

问: (1) B 停留在固定相中的时间是 A 的几倍?

(2) B 的分配系数是 A 的几倍?

(3) 当柱长增加一倍, 峰宽增加多少倍?

五、分析方案设计题 (共 1 小题, 共 12 分)

1. 某试液含有 NaCl、 NH_4Cl 、HCl, 请用简单流程图表明测定三者的分析过程, 指明滴定剂、主要试剂、酸度和指示剂。