

2009 年全国硕士研究生入学考试 自命题科目参考答案及评分标准

业务课代码: 847

业务课名称: 分析化学

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. (2) 2. (4) 3. (4) 4. (2) 5. (1) 6. (3) 7. (4) 8. (3) 9. (3) 10. (3)
11. (1) 12. (2) 13. (4) 14. (2) 15. (1)

二、填空题(共 10 小题。每小题 4 分, 共 40 分)

1. (偏低)(偏低)
2. (大)(小)(低)(宽(或大))
3. ① (D) ② (A) ③ (B) ④ (C)
4. (PbY) (Zn(CN)₄²⁻)
5. ① ([H⁺]+[HSO₄]⁻) = [OH⁻] ② ([H⁺] = [HCO₃]⁻+2[CO₃²⁻]+[OH⁻])
6. (3N-6)(3N-5)
7. (几乎立即中止发射荧光)(持续发射磷光一段时间)
8. (元素光谱图中的铁光谱线为波长标尺, 可为查找谱线时作对照用)
(色散率、分辨率和集光本领)
9. (能扩散进入膜相的缺陷空穴)(也能进入溶液相)
10. (高压输液系统、进样系统、分离系统和检测系统)。

三、简答题(共 4 小题。每小题 5 分, 共 20 分)

1. 答: ① $S_2O_3^{2-} + H_2CO_3 \rightarrow HSO_3^- + HCO_3^- + S \downarrow$

$$m(K_2Cr_2O_7) = (0.02 \times 20 \times 294.2) / (6 \times 1000) = 0.02 \text{ (g)}$$

称取 0.2 g K₂Cr₂O₇ 溶于 250 mL 容量瓶, 移取 25 mL 作标定。

② 减小, 偏低, Na₂CO₃。

2. 答: ① WO₄²⁻ 能被还原成蓝色, 作为 Fe³⁺ 定量还原为 Fe²⁺ 的指示;

② 均为还原 Fe³⁺, SnCl₂ 还原大量 Fe³⁺, 单用 SnCl₂ 不好, 因在此条件下 SnCl₂ 还原 WO₄²⁻ 很慢, SnCl₂ 过量无明显指示, 而除去 SnCl₂ 就要利用有毒的 HgCl₂。单用 Ti³⁺ 亦不行, 因引入大量 Ti⁴⁺, 加水时易水解影响测定, 再则 Ti³⁺ 亦昂贵;

③ 为除去稍过量的 Ti³⁺, K₂Cr₂O₇ 不足量使结果偏高, 过量则偏低, 但此量与 Fe 含量无关, 不要记录;

④ 硫磷混酸加入后使 Fe³⁺/Fe²⁺ 电位降低, Fe²⁺ 易被空气中的氧氧化, 故应立即滴定。绿色是 Cr³⁺ 色, 紫红色是二苯胺磺酸钠被氧化后的颜色。

3. 答：使用标准加入法计算公式计算时必须知道该电极 Nernst 响应的实际斜率 S 。

不用作标准曲线，求算实际斜率的实验方法是，在完成试样的测定后，此时

$$E = b + S \lg c_x, \text{ 用空白溶液将试液稀释 1 倍, 此时}$$

$$E' = b + S \lg(c_x/2), \text{ 因此可按下式计算实际斜率:}$$

$$S = (E - E') / \lg 2$$

4. 答：由照明系统、准光系统、分光系统及检测系统组成。

照明系统：将光源发出的光聚焦，并均匀照射在光谱仪的入射狭缝上

准光系统：将入射光转变成平行光，照射在分光装置上。

分光系统：入射平行光经棱镜或光栅分光，再经暗箱物镜聚焦，并按波长顺序从出射狭缝输出。

检测系统：(1)用肉眼观测的叫看谱镜。

(2)用光谱感光板摄取光谱，将光强转变成黑度，再用测微光度计测其黑度的称为摄谱仪。

(3)用光电检测器将光强信号转变为电信号测量的，称为光电直读光谱仪。

四、计算题(共 6 小题。每小题 8 分，共 48 分)

1. 解：设萃取平衡时，水溶液中 $c(I_2)$ 为 x

$$c(I_2, CCl_4) / c(I_2, H_2O) = 2.60 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / x = 85$$

$$x = 2.60 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 85 = 3.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



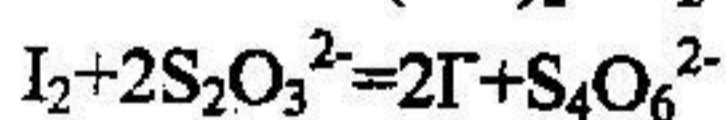
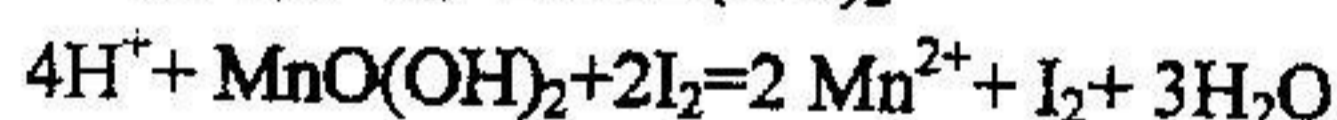
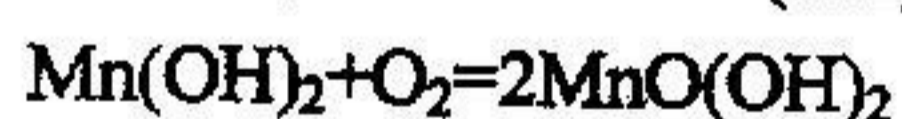
平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$I_2: 3.06 \times 10^{-5}; \quad \Gamma: 0.100 - 2.22 \times 10^{-3} = 0.098$$

$$I_3: (4.85 - 2.60) \times 10^{-3} - 3.06 \times 10^{-5} = 2.22 \times 10^{-3}$$

$$K = 2.22 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (0.098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 3.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 7.4 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解：① $MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow$



$$\textcircled{2} \omega(O_2) = 1/4 \times (0.01250 \times 7.5) \times 32.00 / (100/1000) = 7.5 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

3. 解：滴定终了放出 $n(H^+) = 0.02 \times 25 \times 2 = 1 \text{ (mmol)}$ ，设在此滴定溶液中：

$n(\text{HAc}) = x$, $n(\text{NaAc}) = y$, 则

$$10^{-5.50} = 10^{-4.74} (x/y)$$

$$10^{-5.20} = 10^{-4.74} (x+1)/(y-1)$$

$$\text{解得 } x = 1.4 \text{ mmol} \quad y = 7.8 \text{ mmol}$$

故缓冲溶液中 $c(\text{HAc}) = 1.4/5 = 0.28 \text{ (mol/L)}$, $c(\text{Ac}^-) = 1.6 \text{ mol/L}$

故取冰 HAc: $V(\text{HAc}) = 0.28 \times 1000/17 = 17 \text{ (mL)}$

NaAc·3H₂O: $m(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 1.6 \times 136 = 220 \text{ (g)}$

4. 解:

$$c_x = \frac{V_s C_s h}{H(V_x + V_s) - V_x h}$$

$$= \frac{0.50 \times 1.00 \times 9.20}{22.8(10.00 + 0.50) - 10.00 \times 9.20} = 0.0312 \text{ mg/mL}$$

质量分数 = $0.0312 \times 10^{-3} \times 50 / 1.000 = 1.56 \times 10^{-3}$

KNO₃ 溶液: 支持电解质, 消去迁移电流; Na₂SO₃ 溶液: 除 O₂; 动物胶: 极大抑制剂, 去极大。

5. 解: $V_R = F_0 \times (t_R - t_M) = 0.313 \times (5.1 - 3.1) = 0.72 \text{ (mL)}$

分配比: $k = t_R / t_0 = (5.4 - 3.1) / 3.1 = 0.74$; $V_m = t_0 \times F_0 = 3.1 \times 0.313 = 0.97 \text{ (mL)}$

分配系数: $K = k(V_m / V_s) = 0.74 \times (0.97 / 0.164) = 4.38$

$n_{\text{有效}} = 16(V_R / Y)^2 = 16[(5.4 - 3.1) / 0.4]^2 = 529$

6. 解: 终点时:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$= \sqrt{1.80 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

终点时电位:

$$E_{\text{终}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.0591 \lg[\text{Ag}^+]$$

$$= 0.799 + 0.0591 \lg[1.34 \times 10^{-5}]$$

$$= 0.51 \text{ V (vs. SHE)}$$

终点时电位计读数 = $0.511 - 0.242 = 0.269 \text{ (V) (vs. SCE)}$

五、分析方案设计题 (共 1 小题, 共 12 分)

