

## 曲阜师范大学 2008 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业名称: 分析化学专业

考试科目名称: 分析化学(B)

注 意 事 项	1. 试题共 <u>4</u> 页。 2. 答案必须写在答题纸上, 写明题号, 不用抄题。 3. 试题与答题纸一并交上。 4. 须用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 字迹清楚。
------------------	---

### 一、选择题 (每题 2 分 共 30 分)

- 桑德尔灵敏度  $S$  与摩尔吸光系数  $\epsilon$  的关系是----- ( )  
 (A)  $S=M/(\epsilon \times 10^6)$  (B)  $S=\epsilon/M$   
 (C)  $S=M/\epsilon$  (D)  $S=M \cdot \epsilon \times 10^6$
- 下列试样中的氯在不另加试剂的情况下, 可用莫尔法直接测定的是----- ( )  
 (A)  $\text{FeCl}_3$  (B)  $\text{BaCl}_2$   
 (C)  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$  (D)  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 将酚酞分别加入  $\text{MnS}$  (a) 的饱和水溶液;  $\text{CuS}$  (b) 的饱和水溶液中 [已知:  $K_{\text{sp}}(\text{MnS})=2 \times 10^{-10}$ ;  $K_{\text{sp}}(\text{CuS})=6 \times 10^{-36}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ :  $K_{\text{a1}}=1.3 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{a2}}=7.1 \times 10^{-15}$ ], 所观察到的现象是: --( )  
 (A) a、b 均无色  
 (B) a 中无色, b 中呈红色  
 (C) a 中呈红色 b 中无色  
 (D) a、b 均呈红色
- 某病人吞服 10g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 小时后, 他血液的  $\text{pH} = 7.38$ 。已知  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $\text{p}K_{\text{a1}} = 6.38$ ,  $\text{p}K_{\text{a2}} = 10.25$ 。此时他血液中  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$  之比为----- ( )  
 (A) 1/10 (B) 10 (C) 1/2 (D) 2
- 将 1.0 mol/L  $\text{NaAc}$  与 0.10 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  等体积混合, 所得溶液  $\text{pH}$  是----- ( )  
 [ $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HAc}) = 4.74$ ,  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9.24$ ]  
 (A) 6.49 (B) 6.99 (C) 7.49 (D) 9.22
- 在  $\text{pH}=5.0$  时, 用  $\text{EDTA}$  溶液滴定含有  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和大量  $\text{F}^-$  等离子的溶液, 已知  $\lg K(\text{AlY})=16.3$ ,  $\lg K(\text{ZnY})=16.5$ ,  $\lg K(\text{MgY})=8.7$ ,  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=6.5$ , 则测得的是----- ( )  
 (A)  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  总量 (B)  $\text{Zn}$  和  $\text{Mg}$  的总量  
 (C)  $\text{Zn}$  的含量 (D)  $\text{Mg}$  的含量
- 在  $\text{pH}$  为 10.0 的氨性缓冲液中, 以 0.01 mol/L  $\text{EDTA}$  滴定同浓度  $\text{Zn}^{2+}$  溶液两份。其中一份含有 0.2 mol/L 游离  $\text{NH}_3$ ; 另一份含有 0.5 mol/L 游离  $\text{NH}_3$ 。在上述两种情况下, 对  $\text{pZn}'$  叙述正确的是----- ( )  
 (A) 在化学计量点前  $\text{pZn}'$  相等 (B) 在化学计量点时  $\text{pZn}'$  相等  
 (C) 在化学计量点后  $\text{pZn}'$  相等 (D) 在上述三种情况下  $\text{pZn}'$  都不相等
- 下列说法中违背非晶形沉淀条件的是----- ( )  
 (A) 沉淀应在热溶液中进行  
 (B) 沉淀应在浓的溶液中进行  
 (C) 沉淀应在不断搅拌下迅速加入沉淀剂  
 (D) 沉淀应放置过夜使沉淀陈化

9.  $H^+$ 与下面各种类型的树脂,最容易起交换作用的是----- ( )  
 (A)  $RCOONa$  (B)  $RSO_3Na$   
 (C)  $RONa$  (D)  $R=NH_2^+ Cl^-$
10. 已知  $\varphi^\ominus (Ag^+/Ag) = 0.80V$ ,  $AgCl$  的  $K_{sp}$  为  $1.8 \times 10^{-10}$ , 则  $\varphi^\ominus (AgCl/Ag)$  为----- ( )  
 (A) 1.37V (B) 0.51V (C) 0.23V (D) 0.61V
11. 今有三种溶液分别由两组分组成:  
 (a) 0.10 mol/L  $HCl$ -0.20 mol/L  $NaAc$  溶液  
 (b) 0.20 mol/L  $HAc$ -0.10 mol/L  $NaOH$  溶液  
 (c) 0.10 mol/L  $HAc$ -0.10 mol/L  $NH_4Ac$  溶液  
 则三种溶液 pH 的大小关系是----- ( )  
 [已知  $pK_a(HAc) = 4.74$ ,  $pK_a(NH_4^+) = 9.26$ ]  
 (A)  $a < c < b$  (B)  $a = b < c$  (C)  $a = b > c$  (D)  $a = b = c$
12. 0.10 mol/L  $Na_3PO_4$  溶液,其离子强度为----- ( )  
 (A) 0.10 mol/L (B) 0.30 mol/L (C) 0.40 mol/L (D) 0.60 mol/L
13. 吸光光度分析中比较适宜的吸光度范围是----- ( )  
 (A) 0.1~1.2 (B) 0.2~0.8  
 (C) 0.05~0.6 (D) 0.2~1.5
14. 乙炔分子振动自由度是----- ( )  
 (A) 5 (B) 6 (C) 7 (D) 8
15. 极谱分析中用于定性分析的是----- ( )  
 (1) 析出电位  
 (2) 分解电位  
 (3) 半波电位  
 (4) 超电位

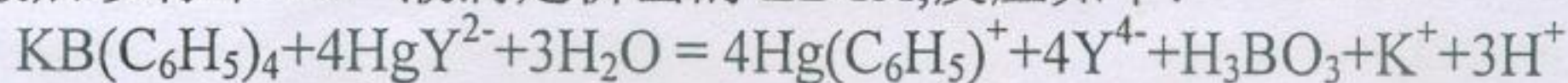
## 二、填空题 (每题 2 分 共 30 分)

1. 金属离子  $M$  与络合剂  $L$  生成  $n$  级络合物,其副反应系数  $\alpha_{M(L)}$  的计算公式是\_\_\_\_\_。若溶液中有两种络合剂  $L$  和  $A$  同时对金属离子  $M$  产生副反应,其总副反应系数  $\alpha_M$  可表示为\_\_\_\_\_。
2. 某显色剂  $R$  与金属离子  $M$  和  $N$  分别形成有色络合物  $MR$  和  $NR$ ,在某一波长测得  $MR$  和  $NR$  的总吸光度  $A$  为 0.630。已知在此波长下  $MR$  的透射比为 30%, 则  $NR$  的吸光度为\_\_\_\_\_。
3. 写出下列实验中所使用的指示剂的名称。  
 用重铬酸钾法测铁\_\_\_\_\_。  
 间接碘量法测铜\_\_\_\_\_。
4. 在下列物质中,  

$NH_4Cl$	$[pK_b(NH_3) = 4.74]$
$C_6H_5OH$ (苯酚)	$[pK_a(C_6H_5OH) = 9.96]$
$Na_2CO_3$	$(H_2CO_3 \text{ 的 } pK_{a1} = 6.38, pK_{a2} = 10.25)$
$NaAc$	$[pK_a(HAc) = 4.74]$
$HCOOH$	$[pK_a(HCOOH) = 3.74]$

 能用强碱标准溶液直接滴定的物质是\_\_\_\_\_;  
 能用强酸标准溶液直接滴定的物质是\_\_\_\_\_。
5. 测定明矾中的钾含量,可先将钾沉淀为  $KB(C_6H_5)_4$ ,再将沉淀溶解于  $EDTA-Hg(II)$  溶液

中,最后以标准  $Zn^{2+}$  液滴定析出的 EDTA,反应如下:



此处  $K^+$  与  $Zn^{2+}$  的物质的量之比为\_\_\_\_\_。

6. 为降低某电对的电极电位,可加入能与\_\_\_\_\_态形成稳定络合物的络合剂;若要增加电极电位,可加入能与\_\_\_\_\_态形成稳定络合物的络合剂。

7. 已知一定量  $K_3PO_4$  中  $P_2O_5$  的质量和 1.000 g  $Ca_3(PO_4)_2$  中  $P_2O_5$  的质量相同,则与  $K_3PO_4$  中 K 的质量相同的  $KNO_3$  的质量是\_\_\_\_\_ g。

$$[M_r(KNO_3)=101.1, \quad M_r(Ca_3(PO_4)_2)=310.1]$$

8. 某人用 HCl 标准溶液来标定含  $CO_3^{2-}$  的 NaOH 溶液(以甲基橙作指示剂),然后用 NaOH 溶液去测定某试样中 HAc,得到的  $w(HAc)$  将会\_\_\_\_\_。又若用以测定 HCl- $NH_4Cl$  溶液中的  $w(HCl)$ ,其结果会\_\_\_\_\_。(填偏高、偏低或无影响)

9. 分析天平的绝对误差为  $\pm 0.1mg$ ,若要求由称样引起的相对误差不大于 0.1%,最少应称取试样\_\_\_\_\_ g。

10. 分析纯的  $SnCl_2 \cdot H_2O$  \_\_\_\_\_(能或不能)作滴定分析的基准物,其原因是\_\_\_\_\_。

11. 当一定频率的红外光照射分子时,应满足的条件是\_\_\_\_\_。

和\_\_\_\_\_才能产生分子的红外吸收峰。

12. 第一共振线是发射光谱的最灵敏线,它是由\_\_\_\_\_跃迁至\_\_\_\_\_时产生的辐射。

13. 在原子吸收法中,火焰原子化器与无火焰原子化器相比较,测定的灵敏度\_\_\_\_\_,这主要是因为后者比前者的原子化效率\_\_\_\_\_。

14. 气相色谱中最常用载气有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

15. 紫外-可见分光光度计所用的光源是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_两种。

### 三、计算题 (共 60 分)

1. 10 分

电分析法测定某患者血糖的浓度 (mmol/L), 10 次结果为:7.5, 7.4, 7.7, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6, 7.5, 7.6, 7.6,求相对标准差及置信度 95% 的置信区间,此结果与正常人血糖的质量分数 6.7mmol/L 是否有显著性差异?

$f$	8	9	10
$t_{0.05}$	2.31	2.26	2.23

2. 13 分

在 pH=5.5 时,以二甲酚橙为指示剂,用  $2.000 \times 10^{-2} mol/L$  EDTA 滴定浓度均为  $2.000 \times 10^{-2} mol/L$   $Pb^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  溶液中的  $Pb^{2+}$ ,若加入  $NH_4F$  掩蔽  $Al^{3+}$ ,并使终点时游离 F 的浓度为  $1.0 \times 10^{-2} mol/L$ ,试计算终点误差。

已知:  $lgK(AlY)=16.3$ ,  $lgK(PbY)=18.0$ ;

pH=5.5 时,  $\alpha_{Y(H)}=10^{5.5}$ ,  $pPb_t(\text{二甲酚橙})=7.6$ ,  $\alpha_{Al(OH)}=10^{0.4}$ ,  $\alpha_{Pb(OH)}=1$ ,

$AlF_6^{3-}$  的  $lg\beta_1 \sim lg\beta_6$  分别为 6.1, 11.2, 15.0, 17.7, 19.4, 19.7。

3. 8 分

25°C 时  $Br_2$  在四氯化碳和水中的分配比是 29.0, 将 100mL  $Br_2$  水溶液与 20mL 四氯化碳一起振荡,分层后,水相以碘量法测定剩余  $Br_2$  消耗 0.1020 mol/L  $Na_2S_2O_3$  标准溶液

5.23mL。计算原水溶液中的  $\text{Br}_2$  浓度。

4.8 分

已知  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag})=0.446\text{V}$ 。计算  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在纯水中的溶解度及  $\text{Ag}^+$  的浓度

5.13 分

称取 1.250 g 纯一元弱酸 HA, 溶于适量水后稀至 50.00 mL, 然后用 0.1000 mol/L NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量点时, NaOH 溶液用量为 37.10 mL。当滴入 7.42 mL NaOH 溶液时, 测得  $\text{pH} = 4.30$ 。计算:(1)一元弱酸 HA 的摩尔质量;(2)HA 的解离常数  $K_a$ ;(3)滴定至化学计量点时溶液的 pH。

6. 8 分

称取干燥的 H 型阳离子交换树脂 1.210g, 置于干燥的锥形瓶中, 准确加入 100mL 0.1020mol/L NaOH 标准溶液, 摇匀, 塞好, 放置过夜。吸取 25.00mL 上层清液, 用 0.1102mol/L HCl 标准溶液滴定, 消耗 8.06mL。该树脂的交换容量是多少? (以 mmol  $\text{H}^+$ /g 计)

四、问答题 (共 3 题 30 分)

1. 10 分 某同学如下配制 0.02 mol/L  $\text{KMnO}_4$  溶液, 请指出其错误。

准确称取 3.161 g 固体  $\text{KMnO}_4$ , 用煮沸过的去离子水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 然后用干燥的滤纸过滤。

2. 8 分

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。

3. 12 分

设计用络合滴定法测定  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  混合溶液中二离子的实验方案, 要求以流程图形式表示, 并指出滴定剂, 指示剂以及必要试剂。