

科目代码: 802 科目名称: 分析化学 共 5 页

**★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★**

一、是非题 (判断下列叙述是否正确, 正确的画√, 错误的画×)

(本大题共 10 小题, 每小题 2 分, 共 20 分)

- 1、数据 0.03502 修约成两位有效数字后, 应为 0.04。
- 2、对两个样本进行平均值  $t$  检验, 目的是确定两组测定值是否存在系统误差。
- 3、氧化剂滴定还原剂的滴定曲线, 其突跃范围之长短与氧化剂、还原剂的浓度有关。
- 4、用直接法配制标准溶液的物质必须符合基准物的条件。
- 5、 $\text{MgCO}_3$  饱和水溶液的 pH 值一定大于 7 ( $\text{p}K_{\text{sp}}=7.46$ )。
- 6、优级纯的  $\text{KMnO}_4$  可以用直接法配制标准溶液。
- 7、配位滴定中的所有副反应都回使被滴定离子的条件稳定常数变小。
- 8、 $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{H}_2\text{O}_2$  至终点后约 1min, 溶液颜色褪去, 是因为空气中  $\text{CO}_2$  溶解的结果。
- 9、在重量分析法测定  $\text{Ba}^{2+}$  的过程中, 若沉淀包藏了沉淀剂硫酸, 对测定结果将不会造成误差。
- 10、某酸 ( $K_{\text{a}}=1\times 10^{-1}$ ,  $c=1\times 10^{-4}$ ) 不能用强碱准确滴定。

二、单项选择题 (在下列各题中, 选择出符合题意的答案)

(本大题分 20 小题, 每小题 2 分, 共 40 分)

- 1、下列因素对电对的条件电极电势没有影响的是:  
(A) 配位效应; (B) 沉淀效应;  
(C) 溶液的离子强度; (D) 氧化型浓度。
- 2、用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测定  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中 Fe 含量, 分解  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  试样最适宜的溶 (熔) 剂是:  
(A)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (B) 浓  $\text{HCl}$ ;  
(C) 1: 1  $\text{HNO}_3$ ; (D) 1: 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3、法杨司法测定  $\text{Cl}^-$  时, 常加入糊精, 其作用是:  
(A) 掩蔽干扰离子; (B) 防止  $\text{AgCl}$  凝聚;  
(C) 防止  $\text{AgCl}$  沉淀转化; (D) 防止  $\text{AgCl}$  感光
- 4、当用  $\text{NaOH}$  标液直接滴定时, 下列叙述不正确的是:  
(A) 某二元酸  $\text{H}_2\text{A}$  的  $K_1=5.50\times 10^{-2}$ ,  $K_2=4.60\times 10^{-7}$ , 则能被分步滴定,



有一个突跃；

(B) 某二元酸  $H_2A$  的  $K_1=5.50 \times 10^{-2}$  ,  $K_2=4.60 \times 10^{-7}$  , 则能被分步滴定, 有两个突跃；

(C) 某三元酸  $H_3A$  的  $K_1=1.0 \times 10^{-3}$  ,  $K_2=1.0 \times 10^{-5}$  ,  $K_3=1.0 \times 10^{-6}$  , 不能被分步滴定, 有一个突跃；

(D)  $H_2C_2O_4$  的  $K_1=5.90 \times 10^{-2}$  ,  $K_2=6.40 \times 10^{-5}$  , 不能被分步滴定, 有一个突跃；

5、在样品处理过程中, 遇到破碎后的大块颗粒, 正确的处理方法是：

- (A) 重新采样； (B) 直接弃去大颗粒；  
(C) 再次破碎； (D) 四分法弃去大颗粒

6、在直接法 EDTA 配位滴定中, 其终点所呈现的颜色是：

- (A) 金属指示剂与被测金属离子形成的配合物的颜色；  
(B) 游离金属指示剂的颜色；  
(C) EDTA 与被测金属离子所形成的配合物的颜色；  
(D) 上述 C 项与 B 项的混合色。

7、银量法测定 NaCl 的含量, 下列指示剂不宜使用的是：

- (A) 铬酸钾指示剂； (B) 铁铵矾指示剂；  
(C) 曙红指示剂； (D) 荧光黄指示剂

8、在配位滴定 M 离子时, 常使用掩蔽剂 (如 A) 来掩蔽干扰离子 N, 其掩蔽效果取决于下列哪一项大小？

- (A)  $\lg c_M^{sp} K_{MY} - \lg c_N^{sp} K_{NY}$ ； (B)  $\lg \alpha_{N(A)}$ ；  
(C)  $\lg c_M^{sp} K_{MY}$  (D)  $\lg \alpha_{M(A)}$

9、分光光度法测定铁的含量时, 测得  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度的铁的透光率为 T, 当铁的浓度由  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  变为  $1.5c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时在同样条件下的透光率为：

- (A)  $T^2$ ； (B)  $T^{0.5}$ ； (C)  $T^{1.5}$  (D)  $T^{0.25}$

10、在水溶液中,  $HClO_4$  与  $HCl$  均显示出强酸性性质而无法区别其强度, 是由于：

- (A) 两种酸本身性质相同； (B) 两种酸均具有 Cl 元素；  
(C) 对两种酸而言, 水较强的碱； (D) 水易形成氢键

11、下列物质中, 可以直接用来标定  $I_2$  溶液的是：

- (A)  $As_2O_3$  (B) 硼砂  
(C) 邻苯二甲酸氢钾 (D) 淀粉 KI

12、等体积的  $0.10 \text{ mol/L}$  的羟胺 ( $NH_2OH$ ) 和  $0.050 \text{ mol/L}$  的  $NH_4Cl$  混合溶液的 pH 为 (已知  $NH_2OH$  的  $pK_b=8.04$ ,  $NH_3$  的  $pK_b=4.74$ )：

- (A) 6.39； (B) 7.46；  
(C) 7.61； (D) 7.76

13、对于不可逆电对而言, 实测电势与理论计算值存在一定差异的原因是：

- (A) 不可逆电对一般为含氧酸, 实际电势较难测准  
(B) 不可逆电对一般不对称, 因此存在差异  
(C) 不可逆电对一般反应速度较慢, 无法达到平衡状态



(D) 不可逆电对的氧化态和还原态无法达成动态相互转化

14、用甲醛法测定  $\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \geq 98\%$  的肥田粉中  $\text{NH}_4^+$  含量时, 若将试样溶解后用 250ml 容量瓶定容, 用移液管吸取 25.00ml 三份溶液做平行测定, 分别用 0.2000mol/L 的 NaOH 溶液滴定, 则应称取多少克试样? [已知  $M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 132 \text{ g/mol}$ ]:

- (A) 2.6~4.0 (B) 1.3~2.0 (C) 5.2~8.0 (D) 1.0~1.5

15、将酚酞分别加到 MnS(a)和 CuS(b)的饱和溶液中, 所观察到的现象是 (已知  $K_{\text{sp},\text{MnS}} = 2 \times 10^{-10}$ ;  $K_{\text{sp},\text{CuS}} = 6 \times 10^{-36}$ ;  $K_{\text{a1},\text{H}_2\text{S}} = 1.3 \times 10^{-7}$ ;  $K_{\text{a2},\text{H}_2\text{S}} = 7.1 \times 10^{-15}$ ):

- (A) a、b 均无色 (B) a 无色、b 红色  
(C) a 红色、b 无色 (D) a、b 均红色

16、用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定煤中 S 的含量, 最后洗涤沉淀的洗涤剂应选择:

- (A)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (B) 稀  $\text{BaCl}_2$ ; (C) 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (D)  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$

17、符合朗伯-比尔定律的有色溶液稀释时, 其最大吸收峰的波长位置:

- (A) 向短波方向移动 (B) 向长波方向移动  
(C) 不移动, 但吸光度值降低 (D) 不移动, 但吸光度值升高

18、双波长分光光度计与单波长分光光度计的主要区别在于:

- (A) 光源的种类与个数 (B) 单色器的个数  
(C) 吸收池的个数 (D) 检测器的个数

19、在气相色谱中, 可以利用文献记载的保留数据定性, 目前最有参数价值的是:

- (A) 调整保留体积; (B) 相对保留值;  
(C) 保留指数 (D) 相对保留值和保留指数

20、为了增加热导检测器的灵敏度, 应当:

- (A) 增加载气流速; (B) 增加检测器温度;  
(C) 增加桥电流 (D) 降低汽化室温度

### 三、填充题 (每格1分, 共20分)

1. 判断可疑值取舍的方法通常有\_\_\_\_\_法, \_\_\_\_\_法, \_\_\_\_\_法。

2. 已知  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液浓度为  $0.1683 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 该溶液对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的滴定度为\_\_\_\_\_g/mL。(已知  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

3. 均相沉淀法是利用在溶液中\_\_\_\_\_而产生沉淀剂, 使沉淀在整个过程中缓慢而均匀地析出, 这种方法避免了\_\_\_\_\_的现象, 从而获得大颗粒的纯净晶型沉淀。

4. 已知邻苯二甲酸的  $\text{p}K_{\text{a1}} = 2.89$ ,  $\text{p}K_{\text{a2}} = 5.54$ 。则  $0.1 \text{ mol/L}$  邻苯二甲酸氢钾的 pH 值应为:\_\_\_\_\_。

5. 小颗粒沉淀的溶解度\_\_\_\_\_于大颗粒沉淀的溶解度, 这是因为小颗粒沉淀的\_\_\_\_\_较大之故。



6. 矿工的具十颗特吉经头 11 其甘，佳头 0.1 12 2，则至步应示

\_\_\_\_\_ kg 试样才具有代表性。

7. 碘量法的主要误差来源是 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

8. 已知某三元酸  $H_3A$  的  $pK_{a1}=3.13$ ， $pK_{a2}=4.76$ ， $pK_{a3}=6.40$  则  $H_2A^-$  的  $pK_b=$  \_\_\_\_\_， $A^{3-}$  的  $pK_b=$  \_\_\_\_\_。

9. 有汞测铁的主要缺点是 \_\_\_\_\_；二苯胺磺酸钠氧化态的颜色是 \_\_\_\_\_。

10. 下列情况下，测定结果是准确，还是偏高或偏低？

(a) 在 pH 约为 3 时，用莫尔法以  $NaCl$  标定  $AgNO_3$ ，标定结果 \_\_\_\_\_。

(b) 若试液中含有铵盐，在 pH 约为 10 时，用莫尔法测定食盐试液，测定结果 \_\_\_\_\_。

(c) 用佛尔哈德法测定  $Br^-$  时，未将沉淀过滤也未加硝基苯，测定结果 \_\_\_\_\_。

11. 以盐酸标准溶液滴定某碱样，所用滴定管未洗干净，滴定后内壁挂液珠使分析结果产生 \_\_\_\_\_ (填正或负) 误差。

#### 四、问答题(本大题共 6 小题，共 24 分)

1. 简述卡尔·费休(Karl Fisher)法测定微量水的原理？(本题 4 分)

2. 试简述氢火焰离子化检测器的检测原理。(本题 4 分)

3. 用方框图表示气相色谱仪的各组成部件，并作简要说明。(本题 4 分)

4. 用什么方法可以区别紫外-可见光谱中  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁类型？(本题 4 分)

5. 石墨炉原子吸收方法与火焰原子吸收方法相比较，哪个检测限低，哪个精密度高，为什么？(本题 4 分)

#### 五、计算题(根据题目要求，解答下列各题。本大题共 5 题，总计 46 分)

1. 用  $NaOH$  滴定等浓度的  $HA$ ，已知指示剂的理论变色点与化学计量点不一致。

由于目测法检测终点时有  $\Delta pH=0.3$  的不确定度，从而产生误差。若希望  $E \leq 0.2\%$ ，则  $c_{HA} \times K_a$  应大于、等于多少？(本题 10 分)

2. 计算  $pH=4.0$  溶液中过量草酸盐的总浓度为  $0.010 mol/L$  时  $CaC_2O_3$  的溶解度。

( $CaC_2O_3$  的  $K_{sp}$  为  $2.0 \times 10^{-9}$ ； $H_2C_2O_3$  的  $K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$ ； $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$ ) (本题 9 分)

3. 计算在  $0.1 mol/L$  的  $HCl$  溶液中，用  $Fe^{3+}$  滴定  $Sn^{2+}$  溶液  $20.00 mL$  的 (1)  $25^\circ C$  平衡常数；(2) 滴定突跃范围 (3) 反应至化学计量点时的电位 (4) 选择指示剂



的原则。(已知  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  介质中,  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus'} = 0.14\text{V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = 0.68\text{V}$ ) (本题 15 分)

4、采用标准加入法测定某样品中微量的  $\text{Zn}$ 。取样品  $1.000\text{g}$  溶解后, 加入  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  底液, 稀释至  $50.00\text{mL}$ 。取试液  $10.00\text{mL}$ , 测得极谱波高为 10 格。加入  $\text{Zn}$  标准溶液 (含  $\text{Zn}1.0\text{mg/L}$ )  $0.50\text{mL}$ , 测得波高为 20 格。计算样品中  $\text{Zn}$  的含量。(本题 6 分)

5、某混合物中只含有乙苯和二甲苯异构体, 用 FID 检测器测得如下数据, 计算各组分的含量。(本题 6 分)

组分	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
峰面积/ $\text{mm}^2$	120	75	140	105
相对校正因子	0.97	1.00	0.96	0.98