

华东师范大学

2002 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目: 分析化学

招生专业: 无机化学, 有机化学, 物理化学, 分析化学, 高分子化学与物理等。

化学分析部分

一、选择题、(每题 1 分, 共 12 分)

1. 含第 II 组阳离子试液三份, 一份用水稀释得到白色沉淀, 加 HCl 后溶解; 第二份, 加 SnCl_2 无沉淀发生; 第三份与组试剂生成黄色沉淀, 此沉淀发现部分溶于 Na_2S , 则可能存在的离子是_____。

- a. Cd^{2+}
- b. Cd^{2+} 和 Pb^{2+}
- c. Cd^{2+} 和 Sn^{4+}
- d. Cd^{2+} 和 Cu^{2+}

2. 下列 0.1mol/L 多元酸(碱)或混合酸(碱)中, 能分步(分别)测定的是_____。

- a. H_2SO_4 ($\text{pK}_{a2}=2.0$)
- b. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pK}_{a1}=1.22$, $\text{pK}_{a2}=4.19$)
- c. H_3PO_4 ($\text{pK}_{a1}=2.12$, $\text{pK}_{a2}=7.20$, $\text{pK}_{a3}=12.36$)
- d. H_2S ($\text{pK}_{a1}=8$, $\text{pK}_{a2}=9.22$)

3. 用 0.10mol/L 的 NaOH 滴定 0.10mol/L、 $\text{pK}_a=4.0$ 的弱酸, 其 pH 突跃范围是 7.0 -

9.7。用同浓度的 NaOH 滴定 $\text{pK}_a=3.0$ 的弱酸时, 其突跃范围将是_____。

- a. 6.0 - 10.7
- b. 6.0 - 9.7
- c. 7.0 - 10.7
- d. 8.0 - 10.7

4. 当 M 与 Y 反应时, 溶液中有另一配位剂 L 存在, 若 $\alpha_{M(L)}=1$ 表示_____。

- a. M 与 L 没有副反应
- b. M 与 L 的副反应相当严重
- c. M 的副反应较小

d. $[M'] = [M]$

5、用 EDTA 滴定金属离子 M, 下列叙述正确的是_____。

- a. 若 C_M 一定, $\log K'_{MY}$ 越大, 则滴定突跃越大
- b. 若 C_M 一定, $\log K'_{MY}$ 越小, 则滴定突跃越大
- c. 若 $\log K'_{MY}$ 一定, C_M 越大, 则滴定突跃越小
- d. 若 $\log K'_{MY}$ 一定, C_M 越小, 则滴定突跃越大

6、用含有少量的 Ca^{2+} 离子的蒸馏水配制 EDTA 溶液, 于 pH=10 时, 采用 EBT 做指示剂, 测定金属锌离子, 对测定结果有_____。

- a. 偏高
- b. 偏低
- c. 基本上无影响

7、 $KMnO_4$ 滴定 $C_2O_4^{2-}$ 时, 反应速度由慢到快, 这种现象称作_____。

- a. 催化反应
- b. 自动催化反应
- c. 氧化反应
- d. 副反应

8、用间接碘量法测定 $BaCl_2$ 的纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $Ba(IO_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI, 然后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 此处 $BaCl_2$ 与 $Na_2S_2O_3$ 的计量关系 $n_{BaCl_2} : n_{Na_2S_2O_3}$ 是_____。

- a. 1 : 2
- b. 1 : 3
- c. 1 : 6
- d. 1 : 12

9、在硫酸 - 磷酸介质中, 用 $0.1mol/L K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 $0.05 mol/L$ 溶液, 其计量点电位为 $0.86V$, 对此滴定最适宜的指示剂为_____。

- a. 邻二氮杂菲 - 亚铁 ($E^{\theta'} = 1.06V$)
- b. 二苯胺磺酸钠 ($E^{\theta'} = 0.84V$)
- c. 二苯胺 ($E^{\theta'} = 0.76V$)
- d. 次甲基蓝 ($E^{\theta'} = 0.36V$)

10、在重量分析中, 违反无定型沉淀条件的是_____。

- a. 沉淀可在浓溶液中进行
- b. 沉淀应在不断搅拌下进行
- c. 在沉淀后放置纯化
- d. 沉淀在热溶液中进行

11、在铵盐存在下，利用氨水沉淀 Fe^{3+} ，若铵盐浓度固定，增大氨的浓度， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等四种离子的吸附量将是_____。

- a. 都增加
- b. 都减少
- c. Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 增加，而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 减少
- d. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 增加，而 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 减少

12、在光度分析中，常出现工作曲线不过原点的情况，下列原因中不会引起这一现象的为_____。

- a. 测量和参比溶液所用的比色皿不对称
- b. 参比溶液选择不当
- c. 显色反应的灵敏度太低
- d. 显色反应的检测下限太高

二、问答题：（每题 6 分，共 24 分）

- 1、用蒸馏法测定铵盐时， NH_3 用饱和 H_3BO_3 吸收后，用 HCl 标准溶液滴定。问选用什么指示剂？能否用 HAc 代替 H_3BO_3 ？
- 2、简述在光度滴定中，参比溶液的选择原则
- 3、试述缓冲溶液能稳定溶液酸度的作用原理。影响缓冲容量的因素有那些？在什么条件下 $\text{HA} - \text{A}^-$ 体系具最大的缓冲容量？
- 4、表面吸附是如何引起的？有什么规律，试举例说明之。

三、计算题：（共 34 分）

- 1、称取纯 H_2A 0.1829 克，溶解后，用 0.09540 mol/L NaOH 进行电位滴定，出现两个突跃，得到下表数据：

加入 NaOH ml 量	pH
9.21	2.85
18.42 (s.p.)	4.26
27.63	5.66
36.83 (s.p.)	8.50

计算 H_2A 的摩尔质量和 pK_{a1} 及 pK_{a2} 。（8 分）

- 2、如用 0.020 mol/L EDTA 滴定 0.020 mol/L Mg^{2+} 溶液，用 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液控制 $\text{pH}=10.0$ ，试判断能否准确滴定？求当达到计量点时溶液中未配位的 Mg^{2+} 浓度所占的百分数。又当溶液的 $\text{pH}=5.0$ 时，情况又如何（已知： $\log K_{\text{MgY}} = 8.70$ ， $\text{pH} = 10.0$ 时 $\log \alpha_{\text{Y(0)}} = 6.45$ ）？（7 分）

- 3、在测定铁矿石中的铁含量时，试样先用盐酸溶解，再用 SnCl_2 将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，最后用标准氧化剂溶液滴定 Fe^{2+} 。请用标准电极电位说明这个预先还原的方法是可行的，并计算反应的平衡常数。（已知： $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$ ， $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14\text{V}$ ）。（7分）
- 4、为测定 SrCrO_4 的溶度积，将新制得的纯 SrCrO_4 沉淀与蒸馏水共振，达平衡后，用干滤纸过滤，移取滤液 25.00 ml ，酸化，加入过量 KI ，析出的 I_2 耗去 0.05002 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 7.04 ml ，计算 SrCrO_4 的 K_{sp} 。（6分）
- 5、自来水中含有少量的 CHCl_3 ，取水样 100 ml ，用 10 ml 戊醇萃取，有 91.9% 的 CHCl_3 被萃取时，计算取 10 ml 水样用 10 ml 戊醇萃取时， CHCl_3 的被萃取率。（6分）

仪器分析部分

一、选择题 (请将正确的答案填入括号内, 每题 1 分, 共 5 分)

- 下列关于超电位的描述正确的是: ()
 - 超电位随电流密度的增大而减小;
 - 超电位随温度升高而增大;
 - 超电位与电极的性质无关;
 - 上述说法都不对。
- 由金属铅、 PbC_2O_4 (固)、 CaC_2O_4 (固) 和 CaCl_2 组成的半电池:
 $\text{Pb} | \text{PbC}_2\text{O}_4$ (固), CaC_2O_4 (固), Ca^{2+} 属于下列哪一类电极。 ()
 - 第一类电极;
 - 第二类电极;
 - 第三类电极;
 - 零类电极;
- 在有机分子中存在着 σ 、 π 和 n 三种价电子, 它们对应 σ 和 σ^* 、 π 和 π^* 及 n 轨道; 这些电子跃迁所需的能量大小顺序为: ()
 - $\sigma \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \pi^*$
 - $n \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \pi^* > \sigma \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^*$
 - $n \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \pi^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$
 - $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$
- 对某一组分来说, 在一定的柱长下, 色谱峰的宽或窄主要决定于组分在色谱柱中的 ()
 - 保留值;
 - 扩散速度;
 - 分配比;
 - 理论塔板数
- 在质谱分析中, 如果有一碎片峰在 125, 那么下面可能会是分子离子峰的选项是: ()
 - $M=138$
 - $M=149$
 - $M=152$
 - $M=133$

二、问答题 (每题 5 分, 共 15 分)

- 请说明极谱分析和电解分析的不同之处主要在哪几个方面?
- 为什么分子荧光分光光度分析法的灵敏度通常比分子吸收分光光度法高?
- 什么是乳剂特性曲线? 它分为几部分? 光谱定量分析需要利用哪一部分? 为什么?

三、计算题 (每题 5 分, 共 10 分)

- 下列电池: $\text{Ni(s)} | \text{NiSO}_4(0.025\text{mol/L}) || \text{KIO}_3(0.10\text{mol/L}), \text{Cu(IO}_3)_2(\text{s}) | \text{Cu(s)}$
 其电动势为 0.482V, 求 $\text{Cu(IO}_3)_2$ 的 K_{sp} 。
 (已知 $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.231\text{V}$, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$)
- 已知某色谱柱的理论塔板数为 3600, 组分 A 与组分 B 在该柱上的保留时间为 27mm 和 30mm, 求两峰的底宽和分离度。