

考试科目: 分析化学(含仪器分析)

招生专业: 分析化学等(请自带计算器)

考生注意:

无论以下试题中是否有答题位置, 均应将答案做在考场另发的答题纸上(写明题号)。

化学分析部分(100分)

一、选择题(每空1分, 共29分)

- 若杂质离子与沉淀的构晶离子半径相近、电荷相同, 易形成_____。
a、过饱和溶液 b、包埋 c、后沉淀 d、混晶 e、胶体
- 适当加入过量沉淀剂, 使沉淀完全, 是利用_____。
a、配位效应 b、同离子效应 c、盐效应 d、酸效应 e、共轭效应
- 不利于获得纯净且易过滤的大颗粒晶形沉淀的条件是_____。
a、在稀溶液中进行 b、搅拌 c、迅速加入沉淀剂 d、加热 e、陈化
- 下面_____情况可引起系统误差
a、天平零点突然有变动 b、加错试剂 c、看错砝码读数
d、滴定时溅失少许滴定液 e、滴定终点和计量点不吻合
- 空白试验能减小下列_____误差。
a、偶然误差 b、仪器误差 c、方法误差 d、操作误差 e、试剂误差
- 一次成功的实验结果应是_____。
a、精密度差, 准确度高 b、精密度高, 准确度差 c、精密度高, 准确度高
d、精密度差, 准确度差 e、系统误差小, 偶然误差大
- 下列属于对照试验的是_____。
a、标准液+试剂的试验 b、样品液+试剂的试验 c、纯化水+试剂时试验
d、只加试剂的试验 e、只加标准样品的试验
- 用两种方法分析某试样中 Na_2CO_3 的含量, 得到两组分析数据, 欲判断两种方法之间是否存在显著性差异, 应该用下列_____方法。
a、 μ 检验法 b、F 检验法加 t 检验法 c、F 检验法 d、t 检验法 e、Q—检验法
- 用 HCl 滴定 Na_2CO_3 接近终点时, 需要煮沸溶液, 其目的是_____。
a、驱赶 O_2 b、加快反应速度 c、驱赶 CO_2 d、因为指示剂在热的溶液中容易变色 e、因为 Na_2CO_3 中有少量微量溶性杂质
- 用 HCl 滴定硼砂可选用的指示剂是_____。
a、甲基橙 b、甲基红 c、酚酞 d、百里酚酞 e、以上四种都可

- 11、用无水 Na_2CO_3 标定 HCl 浓度时，未经在 $270 - 300^\circ\text{C}$ 烘烤，其标定的浓度 _____。
a、偏高 b、偏低 c、正确 d、无影响 e、以上都不是
- 12、混合指示剂相对单一指示剂的优点是 _____。
a、变色敏锐 b、变色范围宽 c、在酸性范围变色 d、在碱性范围变色
- 13、判断多元酸直接被滴定且有两个滴定突跃的原则是 _____ (准确度为 0.5%)。
a、每级 H^+ 的离解常数 $k_a \geq 10^{-7}$ b、只要其每级 H^+ 的离解都符合 $ck_a \geq 10^{-8}$
c、 $k_{an}/k_{an+1} \geq 5$ d、 $ck_a \leq 10^{-8}$ e、b+c
- 14、溶液的 pH 值控制在 7—10，用银量法测定氯化物，可选用 _____ 作指示剂；用 NH_4SCN 为滴定剂测定 Ag 的含量，可选用 _____ 作指示剂；用银量法测定溴化物的含量，可选用作指示剂；在 pH 为 4—6 时，用银量法测定氯化物含量，可选用 _____ 作指示剂；在中性溶液中测定碘化物含量，可选用 _____ 作指示剂。
a、溴酚蓝 b、曙红 c、荧光黄 d、二氯荧光黄 e、铁铵矾
- 15、EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时，以铬黑 T 作指示剂，指示终点颜色的物质为 _____。
a、 Mg-EBT b、 Ca-EBT c、EBT d、 MgY e、 CaY
- 16、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 两种离子共存时，用 EDTA 选择滴定 Zn^{2+} ，可加入 _____。
a、 NaOH b、 HAc c、 NH_4F d、 KCN e、 NH_4Cl
- 17、EDTA 滴定 Ca^{2+} 时，以铬黑 T 为指示剂，则需要加入少量镁盐，是 _____。
a、使滴定反应进行完全 b、使 CaY 的稳定性更高 c、使终点显色更加敏锐
d、使配位物 CaIn 更加稳定 e、为了控制溶液的酸度
- 18、溶液中存在其他配位剂，使待测离子参加主反应能力下降的现象称为 _____。
a、酸效应 b、配位效应 c、水解效应 d、干扰离子效应 e、混合配位效应
- 19、不影响配位滴定中突跃 ΔpM 大小的因素有 _____。
a、配位物稳定常数 b、金属离子浓度 c、溶液的 pH d、其他配位剂 e、滴定速度
- 20、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为基准物质标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度，在放置 10 min 后，要加入以蒸馏水稀释，其目的是 _____。
a、避免 I_2 的挥发 b、增大 I_2 的溶解度 c、降低反应速度
d、降低酸度和减小 $[\text{Cr}^{3+}]$ e、降低溶液的温度
- 21、下列物质不能用碘量法测定其含量的为 _____。
a、漂白粉 b、 MnO_2 c、 Na_2S d、 Na_2SO_4 e、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 22、配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，采用煮沸冷却后的蒸馏水，并加入少许 Na_2CO_3 ，其目的是 _____。
a、中和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的酸性 b、增强 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的还原性
c、除去酸性杂质 d、作抗氧剂 e、防止微生物生长和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解
- 23、用溴酸盐法测定苯酚时，苯酚与 Br_2 反应完全后，过量的 Br_2 不能用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 直接滴定，而是与 I^- 反应析出 I_2 ，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定析出的 I_2 ，其原因是 _____。
a、 Br_2 易挥发 b、 I_2 溶液稳定 c、 Br_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应速度慢

d. Br_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应不能定量进行 e. Br_2 的颜色影响终点的观察

24. 间接碘量法中, 滴定至终点的溶液放置后(5min后)又变为蓝色的原因是 _____。

- a. 加入量太少 b. 空气中氧的作用 c. 待测物与 KI 反应不完全
d. 溶液中淀粉过多 e. 反应速度太慢

25. 在测绘吸收光谱曲线时, 如果其他条件都不变, 只增加吸收池的厚度, 则最大吸收波长的位置和峰的高度将 _____。

- a. 峰位向长波方向移动, 峰高增加 b. 峰位向短波方向移动, 峰高增加
c. 峰位不移动, 峰高降低 d. 峰位不移动, 峰高增加 e. 峰位不移动, 峰高不变

26. 高浓度示差分光度法与一般分光光度法的区别在于所选参比溶液的不同。高浓度示差法的参比溶液为 _____。

- a. 溶剂参比溶液 b. 试样参比溶液 c. 试剂参比溶液
d. 比样品溶液浓度稍高的标准溶液 e. 比样品溶液浓度稍低的标准溶液

二、填空题 (共 15 分)

1. 判定检测数据是否存在系统误差时, 是将 _____ 值与标准规定的 _____ 或 _____ 作比较, 其方法有 _____ 比较法和 _____ 比较法两种。(每空 1 分)

2. 用 EDTA 直接滴定有色金属离子(M), 终点所呈现的颜色是 _____。(2 分)

3. HCl 滴定 Na_2CO_3 时, 若以甲基橙为指示剂, 这时反应物物质的量之间的比值为 _____; 当以酚酞为指示剂时, 反应物物质的量之间的比值又为 _____。(每空 1 分)

4. 在置信度为 90% 时, 测得 Al_2O_3 的平均值的置信区间为 35.12 ± 0.10 , 这说明 _____。(2 分)

5. 用法扬司法测定氯的含量时, 在荧光黄指示剂中加入淀粉的目的是 _____。(2 分)

6. 已知三元弱酸的三级电离常数分别为 $k_{a1} = 1 \times 10^{-3}$, $k_{a2} = 1 \times 10^{-5}$, $k_{a3} = 1 \times 10^{-6}$ 。如将它配成溶液后, 用标准 NaOH 溶液滴定时应有 _____ 个 pH 突跃。宜选用 _____ 为指示剂。(每空 1 分)

三、问答题 (每题 5 分, 共 20 分)

1. 简要说明, 当有邻二氮菲(Ph)存在时 Fe(III) 更易被还原为 Fe(II) , 反之, 当有 EDTA 存在时, Fe(II) 却更易被氧化为 Fe(III) 。

2. 在用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时, 用三乙醇胺或 KCN 都可以掩蔽 Fe^{3+} , 而抗坏血酸不能掩蔽; 但在滴定 Bi^{3+} 时, 恰相反, 抗坏血酸可以掩蔽 Fe^{3+} , 而三乙醇胺、KCN 却不能掩蔽。试述其理由。

3、间接碘量法的主要误差来源有哪些?为什么碘量法不适宜在高酸度或高碱度介质中进行?

4、在分光光度分析中,常用于表示灵敏度的方式有哪些?它们之间有什么不同?

三、计算题: (共 36 分)

1、已知在 1 mol/L H_2SO_4 中邻二氮菲 (以 Ph 表示) 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的配合物的稳定常数比 ($K_{\text{Fe(II)}}/K_{\text{Fe(III)}}$) 为 2.8×10^6 , 计算 $\text{Fe(Ph)}_3^{3+}/\text{Fe(Ph)}_3^{2+}$ 电对的克式量电位。(已知: 1 mol/L H_2SO_4 中 $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$, 忽略离子强度的影响)。(9 分)

2、用 0.1000 mol/L 的 NaOH 滴定一元弱酸 HB, 当加入 NaOH 溶液 16.00 ml 时, $\text{pH} = 6.2$, 计量点时消耗 NaOH 溶液 40.00 ml。求此弱酸的离解常数 $\text{p}K_a$ 。(9 分)

3、0.3734 克样品中的硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 被沉淀成 BaSO_4 而测定。将沉淀过滤洗涤后, 溶于 50.00 ml 0.0212 mol/L 的 EDTA 中。过量的 EDTA 需要消耗 11.74 ml 的 MgCl_2 溶液。用同体积的 EDTA 作空白滴定需要 41.29 ml 的 MgCl_2 溶液。求 (1) 计算此 MgCl_2 溶液的浓度; (2) 计算此样品中含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的百分率, (已知: $F_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342.1$)。(9 分)

4、某酸碱指示剂在水中存在如下平衡: $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$, HIn 在 420nm 处有最大吸收, In^- 在 650nm 处有最大吸收, 在该两波长下, 吸收互不干扰; 今配有 $\text{pH}_1 = 4.00$ 及 $\text{pH}_2 = 5.00$ 两溶液, 在 650nm 处测得 ($b = 1\text{ cm}$) 吸光度分别为 $A_1 = 0.200$, $A_2 = 0.300$, 求该指示剂的理论变色点 ($\text{p}K_a$)。(9 分)

仪器分析部分 (总分 50 分)

一、简答题 (单项选择, 每题 2 分, 共 20 分)

- 某化合物在己烷中的紫外吸收光谱中有个吸收带的 λ_{\max} 在 305nm 处, 若改在乙醇中测定, 则移至 307nm 处, 该吸收带是由下列哪种类型的跃迁引起的 ().
(a). $n \rightarrow \sigma^*$; (b). $n \rightarrow \pi^*$; (c). $\pi \rightarrow \pi^*$; (d). $\pi \rightarrow \sigma^*$; (e). $\sigma \rightarrow \sigma^*$.
- 在下列羰基化合物的红外光谱中, $\nu_{C=O}$ 出现在最高波数的是 ().
(a). $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$; (b). $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$; (c). $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$; (d). $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-F$; (e). $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Ph$
- 若外加磁场的磁场强度 B_0 逐渐增大时, 则使质子从低能级跃迁到高能级所需能量 ().
(a). 不发生变化; (b). 逐渐变小; (c). 逐渐变大; (d). 不变或逐渐变小; (e). 不变或逐渐变大.
- 与直流极谱比较, 单扫描极谱大大降低的干扰电流是 ().
(a). 电容电流; (b). 迁移电流; (c). 残余电流; (d). 极谱极大.
- 下面关于石墨炉电热原子化法的说法不正确的是 ().
(a). 石墨炉原子化法的过程包括四个阶段, 其顺序依次为干燥、净化、原子化和灰化;
(b). 在原子化过程中应停止通氩气, 这样可以延长原子在石墨炉中的停留时间, 从而可以提高检测的灵敏度;
(c). 由于在石墨炉原子化法的升温过程中存在时间和空间上的不等温性, 因而容易造成基体干扰;
(d). 石墨炉原子化法具有较强的背景, 测量的重现性比火焰法差.
- 下列化合物中分子离子峰为奇数的是 ().
(a). C_6H_6
(b). $C_6H_5NO_2$
(c). $C_6H_{10}O_2S$
(d). $C_6H_4N_2O_4$
- 电池 $Hg | Hg_2Cl_2, Cl^- (\text{饱和}) || M^{n+} | M$ 为一原电池. 在 $25^\circ C$ 时, 电动势为 0.100V. 当 M^{n+} 的浓度稀释到原来的 $1/50$ 时, 电池电动势为 0.05V, 则 $n = ()$.
(a). 4; (b). 3; (c). 2; (d). 1.
- 在正相分配色谱中, 首先流出色谱柱的组分是 ().
(a). 吸附能力小的; (b). 吸附能力大的; (c). 溶解能力小的; (d). 分子量小的.
- 吸光物质紫外吸收光谱的峰位(λ_{\max} , λ_{\min})取决于 ().
(a). 电子跃迁几率; (b). 溶液浓度; (c). 电子跃迁能级差; (d). 入射光强度.

10. 使用 60.0MHz 核磁共振仪, 化合物中某质子和 TMS 之间的频率差为 120Hz, 其化学位移值(ppm)为 ().
(a). 120; (b). 1.20; (c). 0.20; (d). 2.00.

二、简答题(每题 5 分, 共 10 分)

- 经典极谱分析存在的缺点是什么, 我们可以采取哪些措施来解决?
- 现有苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯、苯甲酸甲酯和苯甲酸乙酯的混合物, 如果采用甲基乙烯基聚硅氧烷作为固定相, 流动相为甲醇-水(70:30), 请预测四种物质的分离顺序并说明理由.

三、计算题(每题 10 分, 共 20 分)

- (a) 已知 CuBr 的溶度积常数为 5.9×10^{-9} , 计算下述半电池反应的标准电位.



已知 $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ 的 $E^\theta = 0.521\text{V}$ (vs. SHE)

- 写出电池表达式, 其中饱和甘汞电极为参比电极, 铜电极为指示电极 (该电极可用作测定 Br^- 的第二类电极).

- 如果 (b) 中电池的电动势测得为 0.076V, 计算与 Cu 电极相接触的溶液中的 pBr 值.

(已知: 饱和甘汞电极的标准电极电位为 $E^\theta_{\text{SCE}} = 0.241\text{V}$ (vs. SHE))

- 某光学系统的光学参数如下:

光栅刻度: 1200 条/mm; 光栅面积: $50 \times 50 \text{ mm}^2$

倒线色散率: 20 \AA/mm ; 狭缝宽度: 0.05, 0.1, 0.2, 1.0mm 四档可调. 试问:

- 该系统的一级光栅理论分辨率是多少?
- 要将 279.5nm 和 279.8nm 的两条谱线分开, 应选用多大的狭缝宽度?