

山西大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 分析化学

一、选择题: (每题 1 分, 共 20 分)

- 二元弱酸 H_2B , $pK_{a1}=4$, $pK_{a2}=9$, 要使 HB' 型体浓度达最大时, 溶液 pH 应为 ____
(A) 4.00 (B) 6.50 (C) 9.00 (D) 13.00
- NaOH 滴定 HAc, 计量点的 $[H^+]$ 应等于 ____
(A) $\sqrt{K_a C_{NaAc}}$ (B) $\sqrt{K_1 K_2}$
(C) $\sqrt{K_w C_{NaAc} / K_b}$ (D) $\sqrt{K_a K_w / C_{NaAc}}$
- 以下溶液稀释 10 倍时, pH 改变最大的是 ____
(A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ (B) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$
(C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{INH}_4\text{Ac}$ (D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$
- 有一组测量值, 其总体标准偏差 σ 为未知, 要判断得到这组数据的分析方法是否可靠, 应该使用 ____
(A) t 检验 (B) 4d 法 (C) F 检验 (D) Q 检验
- 某一分析方法系统误差为 5%, 当分析某试样时, 需称样 0.2g 左右, 应准确称至哪一位 ____
(A) 0.xg (B) 0.0xg (C) 0.00xg (D) 0.000xg
- 当金属离子 M 和 N 共存时, 欲以 EDTA 滴定其中的 M, 若 $C_M=10C_N$, $TE=0.1\%$, $pM=0.2$, 则要求 $\lg K$ 为 ____
(A) 5 (B) 6 (C) 4 (D) 7
- 含有相同浓度 Zn^{2+} 的 pH=10 的氨性溶液 A、B 两份. A 中游离氨为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; B 中游离氨为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 指出下列叙述中错误的结论 ____
(A) A, B 的 $\alpha_{Zn(NH_3)}$ 不相等 (B) A, B 的 $\alpha_{Zn(NH_3)}$ 相等
(C) A, B 的 $[Zn^{2+}]$ 不相等 (D) A, B 的 $[Zn^{2+}]$ 相等
- 为测定水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的含量, 以下消除少量 Fe^{3+} , Al^{3+} 干扰的方法中, 哪一种是正确的 ____
(A) 于 pH=10 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺;
(B) 于酸性溶液中加入氰化钾, 然后调至 pH=10;
(C) 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至 pH=10 氨性溶液;
(D) 加入三乙醇胺时, 不需要考虑溶液的酸碱性。
- 当两电对的电子转移数为 2 时, 为使反应完全程度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少应大于 ____
(A) 0.09V (B) 0.18V (C) 0.27V (D) 0.36V
- 用氧化还原法测定钡的含量时, 现将 Ba^{2+} 沉淀为 $Ba(IO_3)_2$, 过滤, 洗涤后溶解于酸, 加入过量 KI, 析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液测定, 则 $BaCl_2$ 与 $Na_2S_2O_3$ 的物质的量之比为 ____
(A) 1:2 (B) 1:12 (C) 1:3 (D) 1:6
- 莫尔法测定 Cl 含量时, 要求介质的 pH 在 6.5~10 的范围内, 若酸度过高则 ____
(A) AgCl 沉淀不完全 (B) AgCl 吸附 Cl^- 增强
(C) Ag_2CrO_4 沉淀不易形成 (D) AgCl 沉淀易胶溶
- 已知 $Ba(IO_3)_2$ 的 $K_{sp}=2.83 \times 10^{-10}$, 则 $Ba(IO_3)_2$ 在 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KIO}_3$ 溶液中的溶解度 S 是 ____
(A) $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (C) $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (D) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 用重量法测定试样中的砷, 首先使其形成 Ag_3AsO_4 , 然后转化为 AgCl, 并以此为称量形式, 则用 As_2O_3 表示的换算因素是 ____
(A) $M(As_2O_3)/M(AgCl)$ (B) $2M(As_2O_3)/3M(AgCl)$
(C) $3M(AgCl)/M(As_2O_3)$ (D) $M(As_2O_3)/6M(AgCl)$
- 有色配合物的摩尔吸光系数(ϵ)与下述因素有关的是 ____
(A) 比色皿厚度 (B) 有色配合物浓度 (C) 入射光的波长 (D) 配合物的稳定性
- 在光度分析中, 在某浓度下以 1.0cm 吸收池测的透光率为 T, 若浓度增大 1 倍, 透光率为 ____
(A) T^2 (B) $T/2$ (C) $2T$ (D) \sqrt{T}

16. 质量相同的 A, B 两个物质, 其摩尔质量 $M(A) > M(B)$, 经相同方式显色测量后, 所得吸光度相等, 则它们摩尔吸光系数关系是_____

- (A) $\epsilon^A > \epsilon^B$ (B) $\epsilon^A < \epsilon^B$ (C) $\epsilon^A = \epsilon^B$ (D) $\epsilon^A = \frac{1}{2}\epsilon^B$

17. 用等体积萃取, 要求一次萃取率大于 90%, 则分配比必须大于_____

- (A) 50 (B) 20 (C) 18 (D) 9

18. 以 CaCO_3 为基准物质标定 EDTA, 用以滴定试液中的 Zn^{2+} , 二甲酚橙为指示剂, 则结果_____

- (A) 偏高 (B) 偏低 (C) 不变 (D) 不能确定

19. 若要求分析结果出现的概率为 99.7%, 其标准偏差为_____

- (A) $\pm 3\sigma$ (B) $\pm 2.58\sigma$ (C) $\pm 2\sigma$ (D) $\pm 1.96\sigma$

20. 含 $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Th}^{4+}$ 离子混合液流过阳离子交换树脂时, 最先流出的离子是_____

- (A) Th^{4+} (B) Fe^{3+} (C) Zn^{2+} (D) Na^+

二、填空题(第 1 题每空 0.5 分, 其它每空 1 分, 共 35 分)

1. 用间接法配制下列标准溶液, 为标定其浓度, 可选何种基准物质和指示剂

标准溶液	EDTA	KMnO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	I_2	AgNO_3
基准物质					
指示剂					

2. 标定 HCl 溶液浓度时, 可用碳酸钠或硼砂. 若碳酸钠吸水则标定结果(偏高或偏低)_____; 若硼砂失水; 则结果_____; 若不存在上述问题, 则选_____更好。

3. H_3PO_4 的 $\text{pK}_{a1} \sim \text{pK}_{a3}$ 分别为 2.17, 7.20, 12.3. 今用 H_3PO_4 和 NaOH 来配制 $\text{pH}=7.20$ 的缓冲溶液时, H_3PO_4 和 NaOH 的物质的量之比是_____。

4. 用氧化还原滴定法测得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的含量为 20.01%, 20.03%, 20.04%, 20.05%. 则这组测量值的平均值为_____; 单次测量结果的平均偏差为_____; 相对平均偏差为_____。

5. 于硫-磷混合酸中, 用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定, 测定此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对 Fe 的滴定度是_____; 对 Fe_2O_3 的滴定度_____。

($M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=294.18, M(\text{Fe})=55.85, M(\text{Fe}_2\text{O}_3)=159.69$)

6. $\text{pH}=10$ 氨缓冲溶液中, 测定自来水中 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 含量, 用 EBT 作指示剂, 但终点消失, 原因可能是; 解决方法是。

7. 在 $\text{pH}=5.5$ 的六甲基四胺缓冲介质中, 以 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定同浓度的 Pb^{2+} . 已知 $\text{pPb}=6.25$, 则 $\log K'_{\text{PbY}}=$ _____; 滴定至化学计量点后 0.1% 时的 $\text{pPb}=$ _____。

8. 电对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的条件电位将随着介质离子强度增加而_____。

9. 晶形沉淀的条件为_____, 无定性沉淀的条件为_____。

10. 从 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 的重量计算 As_2O_3 的含量时, 换算因素 F 为_____; 求 CuO 含量时, F 为_____。

11. 检验系统误差最有效的方法是_____。

12. 符合朗伯比耳定律一有色溶液, 通过 1cm 比色皿, 光减弱程度为 50%, 若通过 2cm 比色皿, 其光减弱程度为_____, 吸光值为_____。

13. 为了降低测量误差, 吸光度分析中比较适宜的吸光度值的范围是_____, 吸光度值为_____时误差最小。

14. 间接碘量法的主要误差为_____和_____。

15. 某此测定结果平均值的置信区间表示为: $\bar{X} \pm t_{0.05, 6} \frac{s}{\sqrt{n}} = 30.79\% \pm 0.02\%$, 它表示置信度为_____; 测量次数为_____; 最低值为_____; 最高值为_____。

三、问答题(15 分)

1. 进行络合滴定时, 为什么要加入缓冲溶液控制体系保持一定的 pH 值?

2. 就 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的实验回答以下问题:

(1) 为何不用直接法标定, 而采用间接法标定?

(2) $K_2Cr_2O_7$ 氧化 I^- 反应为何加酸, 并加盖在暗处放置 5min?

3. 测定软锰矿中 MnO_2 是基于在 HCl 介质中, MnO_2 能氧化 I^- 析出 I_2 , 以碘量法测定, 但此时 Fe^{3+} 将产生干扰. 若用 H_3PO_4 代替 HCl , 则 Fe^{3+} 将不产生干扰, 阐明理由.

四、方案设计 (8 分)

设计测定 $HCl+NH_4Cl$ 混合物中各组分含量的方法, 并阐述理由.

五、计算题: (22 分)

- 有一二元弱酸 H_2B 溶液, 已知 $pH=1.92$ 时, $\delta H_2B=\delta HB^-$; $pH=6.22$ 时, $\delta HB^-=\delta B^{2-}$.
计算(1) H_2B 的 K_{a1} 和 K_{a2} ; (2)当二元弱酸以 HB^- 形式存在时的 pH 值为多少? (7 分)
- 以 $0.020mol \cdot L^{-1}$ EDTA 滴定浓度均为 $0.020mol \cdot L^{-1}$ Pb^{2+} 和 Ca^{2+} 混合溶液中的 Pb^{2+} , 终点时 $pH=5.0$ 的 $HAc-Ac^-$ 缓冲溶液, C_{Ac^-} 为 $0.1mol \cdot L^{-1}$. 若以二甲酚橙为指示剂, 计算化学计量点时的 pPb'_{SP} , $pCaY$ 和终点误差. ($lgK_{PbY}=18.04$, $lgK_{CaY}=10.7$, $pH=5.0$ 时, $lg\alpha_{Y(H)}=6.45$, $pPbep(xo)=7.0$; $Pb^{2+}-Ac^-$ 络合物的 $lg\beta_1$ 和 $lg\beta_2$ 分别为 1.9, 3.3, HAc 的 $pK_a=4.74$) (8 分)
- 称取 Pb_3O_4 试样 $0.1000g$, 加入 HCl 后释放出氯气. 此氯气与 KI 溶液反应, 析出 I_2 , 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 计量点时耗去 $25.00mL$, 已知 $1mL Na_2S_2O_3$ 溶液相当于 $0.3249mg KIO_3 \cdot HIO_3$, 水试样中 Pb_3O_4 的质量分数.
[$Mr(Pb_3O_4)=685.6$, $Mr(KIO_3 \cdot HIO_3)=389.9$] (7 分)

六、选择填空(第 1 题 5 分, 其它每项 1 分, 共 14 分).

1. 将下列方框左右相关的两用连线连接起来.

A: 1H NMR

(1): 分子的振动和转动能级

B: AAS

(2): 原子的内层电子能级

C: IR

(3): 原子的外层电子能级..

D: X-ray

(4): 原子核自旋磁能级分裂

E: MS

(5): 粒子的质荷比

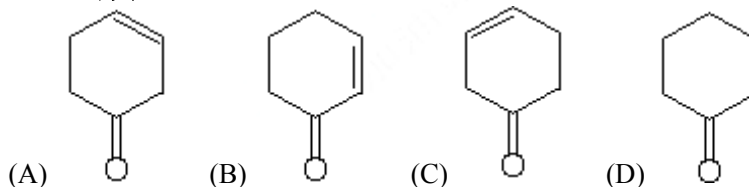
2. 下列哪种电化学测量中, 测量体系不需要搅拌:

(A)直流极谱法测定镉离子 (B)水溶液 pH 测量
(C)电位法指示滴定终点 (D)控制阴极电位电解法

3. 光量子的能量正比于辐射的

(A)频率 (B)波长 (C)光速 (D)周期

4. 下列化合物中, 哪一个最大吸收波长最大:



5. pH 玻璃电极膜电位的产生是由于:

(A)膜内外电子转移 (B)氢离子得电子
(c)氢氧根失电子 (D)溶液中和玻璃膜水化层的氢离子的交换作用

6. 衡量色谱柱效能的指标是:

(A)相对保留值 (B)分离度 (C)塔板数 (D)分配系数

7. 经典极谱法不能消除的干扰电流是

(A)电容电流 (B)迁移电流 (C)极谱极大 (D)氧波

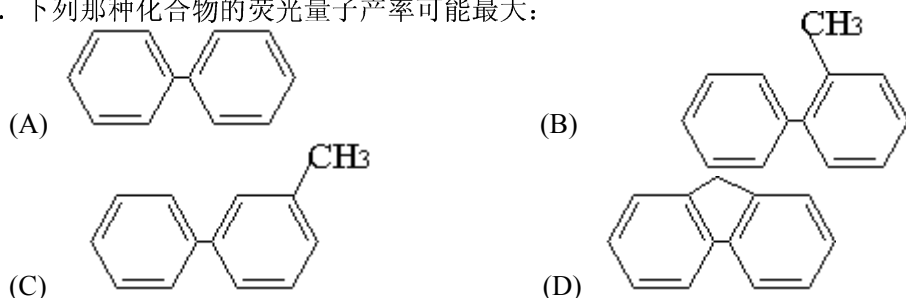
8. 在经典极谱法中, 极限扩散电流与汞柱高度 h 的关系是:

(A)正比于 h (B)正比于 $h^{1/2}$ (C)正比于 h^2 (D)正比于 $h^{3/2}$

9. 下列那种仪器分析方法不需要基准物质和标准溶液？

- (A) UV-Vis 光度法 (B) 荧光和磷光光度法
(C) 库仑分析法 (D) 电位分析法

10. 下列那种化合物的荧光量子产率可能最大：



七、画出 CO_2 分子可能的振动方式，并指出其中的非红外活性振动。(6 分)

八、如图所示， β -CD (环糊精) 具有类似于桶状的外

亲水、内疏水的分子穴(cavity)结构。如果某化合

物分子穴内部的极性大致与醇相似。如果某化合

物分子由水相进入 β -CD 内部 (这一过程称为包

配作用)，预测这一化合物的 UV-Vis 吸收光谱最

大波长将可能发生什么变化？ (5 分)



九、CO 的红外光谱在 2170cm^{-1} 处有一振动吸收峰，试计算(1)CO 键的力常数；(2) $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 的对应吸收峰发生在什么波数处？ (5 分) (原子量 C-12, O=16)