

## 南开大学 2003 年研究生入学考试分析化学试题

## 一、选择题 (每小题 1 分, 共 10 分)

- 以下情况产生的误差属于系统误差的是 ( )
  - 称量时读错了砝码
  - 试剂中含有少量干扰测定的离子
  - 滴定时有溶液溅出
  - 滴定管读数最后一位估测不准
- 如果在配制 EDTA 溶液的水蒸气中含有少量  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , 今在  $pH=5-6$  时用  $Zn^{2+}$  标准溶液标定其浓度, 让后用此 EDTA 标液在  $pH=10$  时测定  $Ca^{2+}$ , 其结果 ( )
  - 偏高
  - 偏低
  - 无影响
  - 可能偏高, 也可能偏低
- 银量法测定  $NaCl+Na_3PO_4$  混合溶液的  $Cl^-$ , 应选的指示剂为 ( )
  - $K_2Cr_2O_7$
  - $NH_4Fe(SO_4)_2$
  - 荧光黄
  - 曙红
- 以下论述正确的是 ( )
  - 单次测定偏差的代数和为零
  - 总体平均值就是真值
  - 偏差用 S 表示
  - 随机误差有单向性
- 今欲用  $Na_3PO_4$  与  $HCl$  来配制  $pH=7.20$  的缓冲溶液,  $Na_3PO_4$  与  $HCl$  的物质的量之比 ( $n_{Na_3PO_4}:n_{HCl}$ ) 应当是 ( )
  - 1:1
  - 1:2
  - 2:3
  - 3:2
- 为测定  $Pb^{2+}$ , 先将其沉淀为  $PbCrO_4$ , 然后用酸溶解, 加入  $KI$ , 再以  $Na_2S_2O_3$  滴定, 此  $n_{Pb^{2+}}:n_{S_2O_3^{2-}}$  是 ( )
  - 1:1
  - 1:2
  - 1:3
  - 1:6
- 在  $pH=5.0$  的六次甲基四胺缓冲溶液中, 以 EDTA 滴定  $Zn^{2+}$ , 在化学计量点后的  $pZn$  值 ( )
  - 只与  $lgK'_{ZnY}$  有关
  - 只与  $lgC(Zn)$  有关
  - 与  $lgK'_{ZnY}$  和  $lgC(Zn)$  均有关
  - 上述说法都不对
- 采用  $BaSO_4$  重量法测定  $Ba^{2+}$  时, 若沉淀带下了  $Fe_2(SO_4)_3$ , 结果将 ( )
  - 偏高
  - 偏低
  - 无影响
  - 可能偏高, 也可能偏低
- 某溶液可能含有  $NaOH$  和各种磷酸盐, 今用一  $HCl$  标准溶液滴定, 以 PP 为指示剂, 用去  $12.34ml$ , 若改用 MO 为指示剂, 则需  $20.24ml$ , 此混合溶液的组成是 ( )
  - $Na_3PO_4$
  - $Na_3PO_4+NaOH$
  - $Na_3PO_4+Na_2HPO_4$
  - $Na_2HPO_4+NaH_2PO_4$
- 以下叙述正确的是 ( )
  - 用  $HCl$  滴定  $NaOH$ , 选用 PP 为指示剂的终点误差为正值。
  - $NaOH$  滴定  $HCl$ , 选为 MO 指示剂的终点误差为正值。
  - 用蒸馏法测  $NH_4^+$ , 若采用  $HCl$  吸收  $NH_3$ , 以  $NaOH$  返滴定  $HCl$  至  $pH$  为  $7.0$ , 终点误差为负值。
  - 用蒸馏法测  $NH_4^+$ , 若采用  $H_3BO_3$  吸收  $NH_3$ , 以  $HCl$  滴定 MO 为色, 终点误差为负值。

## 二、填空题 (12 分)

- 分析测定中系统误差的特点是\_\_\_\_\_。
- 在  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  混合溶液中, 用 EDTA 法测定  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  含量时, 为了消除  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  的干扰, 最简便的方法是\_\_\_\_\_。
- 称取铁矿石  $0.2000g$ , 经过处理后, 用  $0.008330mol/L$  的  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定, 耗去  $25.00ml$ , 则铁矿石中  $Fe_2O_3$  的百分含量为 ( $M(Fe_2O_3)=159.7$ )
- 在  $1L$   $0.10mol/L$   $HAc$  溶液中加入\_\_\_\_\_g 固体  $NaAc$  溶液的  $pH$  为  $5.04$ . ( $pK_{HAc}=4.74, M(NaAc)=82.03$ )
- 有一微溶化合物  $MmAn$ , 在一定酸度下, 在某溶剂中阳离子  $M$  和阴离子  $A$  均发生副反应, 计算其溶解度的公式为\_\_\_\_\_。
- 今欲配制  $pZn$  为  $11.0$  的溶液, 若控制  $pH$  为  $5.5$ , 在  $20.00ml$   $0.020mol/L$   $Zn^{2+}$  溶液中, 应加入同体积浓度为\_\_\_\_\_EDTA 溶液 ( $lgK_{ZnY}=16.5, pH=5.5$  时  $lg\alpha_{Y(H)}=5.5$ )
- 间接碘量法测定铜, 加入  $NH_4HF_2$  的作用是\_\_\_\_\_。
- 用摩尔法测定的  $Cl^-$  含量时, 酸度过高, 将使\_\_\_\_\_; 碱性太强, 将\_\_\_\_\_。

## 三、简要回答下列问题 (8 分)

- 用 EDTA 滴定含有少量  $Fe^{3+}$  的  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  试液时, 用三乙醇胺,  $KCN$  都可以掩蔽  $Fe^{3+}$ ,

抗坏血酸则不能掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ ，在滴定有少量  $\text{Bi}^{3+}$  存在的时，恰恰相反，即抗坏血酸可以掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ ，而三乙醇胺、KCN 则不能掩蔽，说明理由。

2. 标定 NaOH 溶液的浓度，若采用 (1) 部分风化的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) 含有少量中性杂质的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，则标定所得的浓度偏高、偏低还是准确，为什么？

#### 四、计算题 (20 分)

1. 称取  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  试样 0.1500g，加 HCl 处理成溶液后，加  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  使  $\text{Pb}^{2+}$  沉淀为  $\text{PbCrO}_4$ ，将沉淀过滤，洗涤溶于酸后，加过量 KI，析出  $\text{I}_2$  的以淀粉为指示剂，用 0.1000mol/L 标准溶液滴定，用去 12.0ml，计算  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的百分含量。(M( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )=685.6)

2. 以 0.1000mol/L NaOH 滴定 0.1000mol/L HCl 和 0.2000mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合溶液，计算计量点时溶液的 pH 值，若终点比计量点低 0.5pH 单位，计算终点误差。(p $K_{\text{NH}_3}$ =4.74)

3. 在 pH=0.5 时，以 XO 为指示剂，用  $2.0 \times 10^{-4}$ mol/L EDTA 滴定  $2.0 \times 10^{-4}$ mol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液，试计算调节 pH=时选用六甲基四胺或 HAc-NaAc 缓冲液的滴定误差为若干？用那种缓冲剂好？(设终点时  $[\text{Ac}^-]=0.10\text{mol/L}$ ) (已知  $\lg K_{\text{PbY}}=18.0$ ,  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  的  $\lg \beta_1=1.9$ ,  $\lg \beta_2=3.3$ , p $K_{\text{HAc}}=4.74$ , pH=5.0 时  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.6$ , p $\text{Pb}_{\text{(XO)}}=7.0$ )

#### 五、方案设计 (写明主要步骤、重要条件、滴定剂、指示剂等) (10 分)

1.  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  混合液中各离子的测定 (络合滴定法)。

( $\lg K_{\text{Fe(III)Y}}=25.1$ ,  $\lg K_{\text{AlY}}=16.1$ ,  $\lg K_{\text{ZnY}}=16.5$ )

2.  $\text{MnSO}_4 + \text{MnO}_2$  (固体) 混合物中两者的测定 (氧化还原滴定法)。

### 仪器分析部分

#### 一、单项选择题 (每小题 1 分，共 15 分)

- 下列元素光谱的复杂程度顺序是 ( )  
A.  $\text{La} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{K}$  B.  $\text{K} < \text{Mg} < \text{Fe} < \text{La}$  C.  $\text{Mg} < \text{K} < \text{La} < \text{Fe}$  D.  $\text{K} < \text{Mg} < \text{La} < \text{Fe}$
- 色频区的电磁辐射的能量相当于 ( )  
A. 核能级的跃迁 B. 核自旋能级的跃迁  
C. 内层电子的跃迁 D. 电子自旋能级的跃迁
- 原子吸收光谱线的络合磁变宽是由下列那种原因产生的 ( )  
A. 原子的热运动 B. 原子在激发态时的停留时间  
C. 原子与其它粒子的碰撞 D. 原子与同类原子的碰撞
- 原子吸收法测定钠时，常加入 1% 的钾盐溶液，其作用是 ( )  
A. 释放剂 B. 消电离剂 C. 提高火焰温度 D. 减少背景
- 下列化合物中含有  $n-\pi^*$ 、 $\pi-\pi^*$ 、 $\sigma-\sigma^*$  跃迁的化合物是 ( )  
A. 一氯甲烷 B. 丙酮 C. 丁二烯 D. 二甲苯
- 下述条件适合于摩尔比法测定络合物组成的是 ( )  
A. 固定金属离子浓度 B. 和显色剂浓度不变  
C. 以  $[\text{M}]/(\text{C}_\text{R} + \text{C}_\text{M})$  确定络合物组成 D. 以  $[\text{R}]/(\text{C}_\text{R} + \text{C}_\text{M})$  确定络合物组成
- 二氧化碳分子的平动、转动和振动的自由度数目分别为 ( )  
A. 3, 2, 4 B. 2, 3, 4 C. 3, 4, 2 D. 4, 2, 3
- 在醇类化合物中，O-H 伸缩振动随溶液浓度的增加向低波数移动的原因是 ( )  
A. 诱导效应 B. 溶液极性增大 C. 形成分子间氢键 D. 振动耦合
- 在下列化合物中质子化学位移 ( $\delta$ ) 最大值是 ( )  
A.  $\text{CH}_3\text{Br}$  B.  $\text{CH}_4$  C.  $\text{CH}_3\text{I}$  D.  $\text{CH}_3\text{F}$
- 在电势分析法中，其电极电势应与待测离子的浓度 ( )  
A. 成正比 B. 符合能斯特公式关系  
C. 的对数成正比 D. 符合扩散电流公式的关系
- 下列电化学分析方法中，不需要标准物的方法是 ( )  
A. 电势分析法 B. 极谱法 C. 库仑滴定法 D. 伏安法
- 在正相色谱中，正己烷、正己醇和苯的洗脱顺序是 ( )  
A. 正己烷、苯、正己醇 B. 正己烷、正己醇、苯  
C. 正己醇、苯、正己烷 D. 苯、正己烷、正己醇
- 气相色谱法测定啤酒中微量硫化物的含量，最合适的检测器 ( )

- A. 热导池 B. 电子捕获 C. 火焰光度 D. 紫外
14. 下列化合物含 C、H、O、N 和 S，试指出那一种化合物的分子离子峰为奇数 ( )  
 A.  $C_6H_6$  B.  $C_8H_2NO_2$  C.  $C_4H_2N_6O$  D.  $C_6H_{10}O_2S$

15. 某试样质谱图的 M 和 M+2 峰对比值为 1:1，则分子中一定含有 ( )  
 A. 一个溴原子 B. 一个氧原子 C. 两个氯原子 D. 两个溴原子

二、多项选择题 (10 分)

1. 原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱三者共同之处 ( )  
 A. 都是原子光谱 B. 都涉及原子外层价电子跃迁  
 C. 都是无机物金属元素分析 D. 都具备多元素同时测定能力
2. 在红外光谱法中常用的溶剂有 ( )  
 A.  $CCl_4$  B.  $CS_2$  C.  $CHCl_3$  D.  $CDCl_3$
3. 紫外—可见分光光度法的应用包括 ( )  
 A. 结构的推测 B. 络合物研究 C. 酸、碱离解常数的测定 D. 元素的定性分析
4. 影响离子选择电极响应时间的因素是 ( )  
 A. 搅拌速度 B. 敏感膜性质 C. 待测离子浓度 D. 共存离子
5. 在色谱法中影响相对保留值的因素有 ( )  
 A. 柱长 B. 柱温 C. 固定相种类 D. 载气种类

三、填空题 (35 分)

1. 根据光谱选律，下列四种跃迁中  $3^2S_{1/2}—3^2P_{1/2}$ 、 $3^2D_{5/2}—3^2P_{1/2}$ 、 $3^2D_{5/2}—3^2P_{3/2}$  及  $3^2P_{1/2}—3^2D_{3/2}$  能产生跃迁的有\_\_\_\_\_。
2. 发射光谱分析法的定量关系式\_\_\_\_\_，内标法的定量关系式\_\_\_\_\_。
3. 光谱仪的色散率与光谱的级次成\_\_\_\_\_比，与光栅常数成\_\_\_\_\_比。
4. 具有共扼体系的化合物，其紫外吸收光谱随共扼双键数目的增多，最大吸收波长\_\_\_\_\_移，且摩尔吸光系数\_\_\_\_\_。
5. 已知有色络合物在一定波长下用 2cm 吸收池测定时其透光率  $T=0.60$ 。若在相同条件下改用 1cm 吸收池测定，吸光度 A 为\_\_\_\_\_，用 3cm 吸收池测定，T 为\_\_\_\_\_。
6. 今有两种有色络合物 X 和 Y，已知其透过率关系为  $\lg T_y - \lg T_x = 1$ ，则其吸光度关系  $A_y - A_x =$ \_\_\_\_\_。
7. 某分光光度计的仪器测量误差  $\Delta T = 0.02$ ，当测的透光率  $T = 70\%$  时，则引起的浓度的相对误差为\_\_\_\_\_。
8. 使用 60MHz 核磁共振仪，某化合物中的质子和四甲基硅烷之间的频率差为 180MHz，该质子的化学位移=\_\_\_\_\_。
9. 在核磁共振波谱法中，高能态核通过\_\_\_\_\_过程回到低能态；由于自旋偶合裂分，化合物  $CH_3CHO$  中 CHO 上的质子将分裂为\_\_\_\_\_重峰，其强度比为\_\_\_\_\_。
10. 在电势滴定法中，以 E-V 绘制滴定曲线，滴定终点曲线为\_\_\_\_\_；当以  $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$  绘制曲线时，滴定终点为\_\_\_\_\_。
11. 用库仑法测定溶液中的 As(III)，电解质为 0.1mol/L  $H_2SO_4$  和 0.2mol/L 的 KBr 在\_\_\_\_\_极上产生滴定剂，电极反应是\_\_\_\_\_。
12. 极谱分析中残余电流由\_\_\_\_\_电流和\_\_\_\_\_电流组成。
13. 阳极溶出伏安法使用的工作电极是\_\_\_\_\_，测定水样中的 Cu、Zn、Cd，溶出顺序为\_\_\_\_\_。
14. 色谱法中，在其它色谱参数完全相同的条件下，若色谱柱理论塔板数增加一倍，两相邻组分的分离度 R 增加了\_\_\_\_\_倍。
15. 假如一个溶质的分配比为 0.2，它分配在色谱柱流动相中的百分率是\_\_\_\_\_。
16. 在速率理论方程式中，当载气流速较大时\_\_\_\_\_项可以忽略；可使用\_\_\_\_\_做载气。
17. 质谱方程式是\_\_\_\_\_，在固定磁场及外加电压的仪器中，随磁场曲率半径逐渐增大，质核比依次\_\_\_\_\_排列。

四、回答问题。(30 分)

- 1.使从方法的原理及应用上比较原子吸收光谱和紫外吸收光谱的异同点。
- 2.用能级图的形式表示分子荧光、分子磷光产生的历程。
- 3.在电重量分析法中，为电解完全且获得致密纯净沉积物要采用那些措施？简述理由。