

浙江工业大学

2008 年攻读硕士学位研究生考试试题 (A) 卷

科目代码: 802 科目名称: 分析化学 共 4 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 1.5 分, 共 15 分)

- 1、用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 离子时, 可用三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 。
- 2、容量瓶主要用于量取一定准确体积的溶液。
- 3、滴定过程中滴定管有少量溶液渗出属于随机误差。
- 4、 $\text{pH}=10.05$ 有两位有效数字。
- 5、两位分析人员对同一含 SO_4^{2-} 的试样用重量法进行分析, 得到两组数据, 要判断两人分析的精密度有无显著性差异, 应采用 F 检验法。
- 6、优级纯的 H_2SO_4 可以用直接法配制标准溶液。
- 7、 NaOH 与 Na_3PO_4 混合溶液用盐酸标液 (设均为 0.1mol/L) 滴定将产生两个滴定终点。(H_3PO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 、 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 、 $\text{pK}_{\text{a}3}$ 为 2.12、7.20、12.36)
- 8、 KMnO_4 滴定 H_2O_2 时, 为了加快反应速度, 可以在开始滴定前加入几滴 MnSO_4 。
- 9、在重量分析法测定 SO_4^{2-} 的过程中, 若沉淀包藏了沉淀剂 Ba^{2+} , 对测定结果将造成正误差。
- 10、在氨水溶液中加入氯化铵, 氨水的总浓度保持不变。

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、氧化还原反应的条件平衡常数与下列哪些因素无关:
 - (A) 氧化剂与还原剂的初始浓度
 - (B) 氧化剂的副反应系数
 - (C) 两个半反应电对的标准电极电势
 - (D) 反应中两个电对的电子转移数
- 2、质谱法的大致过程是: 分子经过离子源后, 裂解成分子离子、中性分子、负离子、自由基及碎片离子, 经分离记录后, 质谱图上所得到的信息是:
 - (A) 分子离子和中性分子
 - (B) 中性分子和碎片离子
 - (C) 分子量和自由基
 - (D) 分子离子和碎片离子
- 3、按一般光度法用纯溶剂做参比溶液时, 测得某试液的透光度为 10%。若参比溶液换为透光度为 20% 的标准溶液, 其它条件不变, 则试液的透光度将变为:
 - (A) 5% ;
 - (B) 8% ;
 - (C) 40% ;
 - (D) 50%
- 4、1: 1 HCl 物质的量浓度是:
 - (A) 12mol/L ;
 - (B) 6mol/L ;
 - (C) 3mol/L ;
 - (D) 2mol/L

5、一种能作为色散型红外光谱仪的色散元件材料为：

- (A) 玻璃 (B) 石英 (C) 红宝石 (D) 卤化物晶体

6、在 KMnO_4 法测定铁中，一般使用硫酸而不是盐酸来调节酸度，其主要原因是：

- (A) 盐酸强度不足 (B) 硫酸可以起催化作用
(C) Cl^- 可能与 KMnO_4 反应 (D) 以上都不对

7、用同一 KMnO_4 标准溶液分别滴定体积相等的 FeSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，耗用标准溶液体积相等，则对两溶液浓度关系的正确表述：

- (A) $c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (B) $2c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
(C) $c(\text{FeSO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (D) $4c(\text{FeSO}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

8、用摩尔法测定 Cl^- ，控制 $\text{pH}=4.0$ ，其滴定终点将：

- (A) 不受影响 (B) 提前到达
(C) 推迟到达 (D) 刚好在计量点到达

9、用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液滴定 Fe^{2+} ，计量点时浓度的关系为：

- (A) $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Cr}^{3+})$, $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
(B) $c(\text{Fe}^{3+}) = 3c(\text{Cr}^{3+})$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
(C) $3c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Cr}^{3+})$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
(D) $c(\text{Fe}^{3+}) = 3c(\text{Cr}^{3+})$, $6c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

10、在配位滴定中用返滴定法测定 Al^{3+} 时，若在 $\text{pH}5\sim6$ 以某金属离子标准溶液回滴过量的 EDTA，金属离子标准溶液应选用：

- (A) Ag^+ (B) Zn^{2+} (C) Al^{3+} (D) Ca^{2+}

11、今在铵盐存在下，利用氨水作为沉淀剂沉淀 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+} 四种离子的吸附量将是：

- (A) 四种离子都增加 (B) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子减少、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子增加
(C) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子增加、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子减少 (D) 四种离子都减少

12、(1) 用 0.050mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.050mol/L Fe^{3+} 溶液，(2) 用 0.010mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.050mol/L Fe^{3+} 溶液，上述两种情况下其滴定突跃将是：

- (A) 一样大 (B) (1) > (2)
(C) (1) << (2) (D) 缺电位值，无法判断

13、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

14、用甲醛法测定 $\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \geq 98\%$ 的肥田粉中 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、若两电对在反应中转移的电子数分别为 1 和 2，为使反应完全程度达到 99.9%，两电对的条件电势差至少应大于：

(A) 0.09V

(B) 0.27V

(C) 0.36V

(D) 0.18V

16、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

17、库仑分析法是一种通过测定_____?_____从而确定物质含量的方法。

(A) 电压

(B) 电流

(C) 电荷量

(D) 电位

18、在原子吸收光谱测定中,原子吸收谱线的变宽,将会使测定的:

(A) 灵敏度降低

(B) 准确度提高

(C) 灵敏度准确度均提高

(D) 灵敏度准确度均降低

19、在原子吸收光谱(AAS)中,一般用空心阴极灯作为光源产生的发射线,在进行定量分析时,要获得高的测定灵敏度,灯电流选择的原则是:

(A) 尽量用小的灯电流;

(B) 尽量用大的灯电流;

(C) 用灯的额定电流的一半

(D) 用最大的灯电流

20、固定相选择的基本原则是:

(A) “最大相似性”原则;

(B) “同离子效应”原则;

(C) “拉平效应”原则;

(D) “相似相溶”原则

三、填充题(根据题意,在各题的横线处,填入正确的文字或数值;每格2分,共10题38分)

1. 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性溶液,欲 $pH=5\sim 5.5$ 的条件下用 EDTA 标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} ,加入六次甲基四胺的作用是 缓冲溶液;加入 NH_4HF_2 的作用是 掩蔽 Al^{3+} 。2. 已知 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液浓度为 $0.1000mol\cdot L^{-1}$;该溶液对 Fe_3O_4 的滴定度为 0.04631 g/mL。(已知 $M(Fe_3O_4)=231.54g\cdot mol^{-1}$)

3. 移液管、容量瓶相对体积未校准,由此对分析结果引起的误差属于_____误差。在进行重量分析时,使用了定性滤纸,最后灰分加大,对分析结果引起的误差属于_____误差。(填“系统”或“随机”或“过失”)

4. 写出浓度为 $c(mol/L)$ 的 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液的 PBE:_____。

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. 标定 HCl 溶液的浓度时,可用 Na_2CO_3 和 $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 为基准物质。若 Na_2CO_3 吸水则测定结果_____,若 $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 结晶水部分失去,则标定结果_____,(以上两项填偏高、偏低或无影响)。若两者不存在上述问题,则选择_____基准物质更好,原因是_____。7. 已知 $AgCl$ 的 $pK_{sp}=9.80$,用 $AgNO_3$ 溶液滴定 $NaCl$ 溶液至化学计量点,溶液中的 $pAg=$ _____, $pCl=$ _____。8. 酸效应系数的定义式: $\alpha_{Y(H)}=$ _____;条件稳定常数的定义式: $K'_{MY}=$ _____。

9. 就样本 $x\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ 的四个统计量而言 (平均偏差, 相对平均偏差, 标准偏差和相对标准偏差), 不受原始数据放大和缩小影响的是_____和_____。
10. 铬黑 A (EBA) 是有机弱酸, 其 $pK_{a1}=6.2$, $pK_{a2}=13.0$, $\lg K_{Mg-EBA}=7.2$, 在 $pH=10.0$ 的氨性缓冲溶液中, $\lg K'_{Mg-EBA}=_____$ 。

四、问答题(本大题共 5 小题, 每题 5 分共 25 分)

1. 电位滴定法的基本原理是什么? 确定终点的方法有哪几种?
2. 简述气相色谱通常采用什么方法定性? 其误差的主要来源是什么?
3. 为何共轭双键分子中双键数目愈多其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带波长愈长? 请解释其原因?
4. 在 CH_3-CH_2-Br 核磁共振谱中, 试比较 CH_3 、 CH_2 氢谱化学位移值的大小? 并简述原因。
5. 简述间接原子吸收光谱法的测定原理。

五、计算题 (根据题目要求, 解答下列各题。本大题共 4 题, 总计 32 分)

1. 用 Karl Fisher 法与色谱法测定同一冰醋酸样品中的微量水分, 试用统计检验评价色谱法能否用于微量水分的测定。(95%置信度) (本小题 9 分)

Karl Fisher 法: 0.757% 0.737% 0.745% 0.740% 0.748% 0.750%

色谱法: 0.749% 0.733% 0.746% 0.754% 0.748% 0.750%

已知: $G_{0.95,6}=1.82$; $F_{0.05,5,5}=5.05$; $F_{0.05,5,4}=6.26$; $F_{0.05,4,5}=5.19$; $t_{0.15,9}=2.26$ 。

2. 计算 0.10 mol/L H_2SO_4 溶液的 pH 值 (H_2SO_4 的 pK_{a2} 为 1.92) (本题 5 分)

3. $pH=5.5$ 的缓冲溶液中, 使用 0.020 mol/L 的 H_3E 滴定含有同浓度的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 试液中的 Zn^{2+} , 采用二甲酚橙为指示剂。

- (1) 不加入掩蔽剂时, 能否准确滴定 Zn^{2+} ?
- (2) 以 KI 为掩蔽剂掩蔽 Cd^{2+} (Zn^{2+} 与 KI 不反应), 终点时游离的 KI 浓度为 0.80 mol/L, 能否准确滴定 Zn^{2+} ? 计算滴定的终点误差。
- (3) 已知二甲酚橙与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 均能显色, 选择滴定 Zn^{2+} 时用二甲酚橙为指示剂是否恰当? (已知 $\lg K_{ZnE}=14.5$; $\lg K_{CdE}=13.0$; H_3E 的 $pK_{a3}=9.8$; $Cd-I$ 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为 2.10, 3.43, 4.49, 5.41; 二甲酚橙的 $pZn_t=5.7$, $pCd_t=5.0$) (本题 12 分)

4. 3.000g 锡矿试样, 以 Na_2O_2 熔融后溶解之, 将溶液转移至 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。吸取稀释后的试样溶液 25.00mL 进行极谱分析, 测得极限扩散电流为 $24.9 \mu A$ 。然后在此溶液中加入 5.00mL 浓度为 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的标准溶液, 测得混合溶液的极限扩散电流为 $28.3 \mu A$ 。计算矿样中锡的百分含量。(Sn 的原子量为 118.69) (本题 6 分)