

中山大学

2018 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 669

科目名称: 分析化学

考试时间: 2017 年 12 月 24 日 上午

考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

一、单项选择题 (共 20 分, 每小题 1 分)

- 下面数值中, 有效数字为 2 位的是:
A. $\text{CaO} = 25\%$; B. $\text{pH} = 1.50$; C. $\pi = 3.141$; D. 1000
- 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液浓度时会造成系统误差的是:
A. 用酚酞作指示剂; B. NaOH 溶液吸收了空气中的 CO_2 ;
C. 每份邻苯二甲酸氢钾质量不同; D. 每份加入的指示剂量不同
- 从精密度好就可断定分析结果可靠的前提是:
A. 随机误差小; B. 系统误差小; C. 平均偏差小; D. 相对偏差小
- 欲配制草酸钠溶液以标定 0.04000 mol/L KMnO_4 溶液, 如要使标定时两种溶液消耗的体积相等, 则草酸钠应配制的浓度为:
A. 0.1000 mol/L ; B. 0.04000 mol/L ; C. 0.05000 mol/L ; D. 0.08000 mol/L
- 测得某新合成的有机酸 pK_a 值为 12.35, 其 K_a 值应表示为:
A. 4.467×10^{-13} ; B. 4.47×10^{-13} ; C. 4.5×10^{-13} ; D. 4×10^{-13}
- 将置于普通干燥器中保存的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为基准物质用于标定盐酸的浓度, 则盐酸的浓度将:
A. 偏高; B. 偏低; C. 无影响; D. 不能确定
- 浓度为 c (mol/L) 的 NaNO_3 溶液的质子平衡方程是
A. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; B. $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c$;
C. $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$; D. $[\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-] = c$
- 下列各组酸碱对中, 属于共轭酸碱对的是:
A. $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3^{2-}$; B. $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$;
C. $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$; D. $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
- H_3PO_4 的 $\text{pK}_{a1} \sim \text{pK}_{a3}$ 分别为 2.12, 7.20, 12.4。当 H_3PO_4 溶液的 $\text{pH} = 7.30$ 时, 溶液中的主要存在形式是:
A. $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$; B. HPO_4^{2-} ; C. H_2PO_4^- ; D. $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$
- 已知 0.10 mol/L 一元弱酸 HB 溶液的 $\text{pH} = 3.0$, 则 0.10 mol/L 共轭碱 NaB 溶液的 pH 是:
A. 11.0; B. 9.0; C. 8.5; D. 9.5
- 以酚酞为指示剂, 能用 HCl 标准溶液直接滴定的酸是:
A. CO_3^{2-} ; B. HCO_3^- ; C. HPO_4^{2-} ; D. Ac^-

12. 用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定同浓度的 HAc($pK_a = 4.74$)的 pH 突跃范围为 7.7~9.7。若用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定同浓度的某弱酸 HB($pK_a = 2.74$)时, pH 突跃范围为:
- A. 8.7~10.7; B. 6.7~9.7; C. 6.7~10.7; D. 5.7~9.7
13. 为了测定水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量, 以下消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 干扰的方法中, 哪一种是正确的:
- A. 于 pH = 10.0 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺;
 B. 于酸性溶液中加入 KCN, 然后调至 pH = 10.0 ;
 C. 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至 pH = 10.0 的氨性溶液;
 D. 加入三乙醇胺时, 不需要考虑溶液的酸碱性
14. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中, 加入何种溶液, Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电位将升高 (不考虑离子强度影响)
- A. 邻二氮菲; B. HCl; C. H_3PO_4 ; D. H_2SO_4
15. 已知在酸性介质中条件电位 $E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.00 V$, $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.68 V$ 。以 0.03333 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 0.2000 mol/L Fe^{2+} 溶液, 化学计量点电位为:
- A. 0.95 V ; B. 0.92 V; C. 1.1 V; D. 0.96 V
16. 滴定管可估读到 $\pm 0.01 mL$, 若要求滴定的相对误差小于 0.2%, 至少应耗用体积:
- (A) 10 mL (B) 20 mL (C) 30 mL (D) 40 mL
17. 以甲基橙为指示剂标定含有 Na_2CO_3 的 NaOH 标准溶液, 用该标准溶液滴定某酸以酚酞为指示剂, 则测定结果:
- (A) 偏高 (B) 偏低 (C) 不变 (D) 无法确定
18. 下列说法错误的是:
- (A) H_2O 作为酸的共轭碱是 OH^- (B) H_2O 作为碱的共轭酸是 H_3O^+
 (C) 因为 HAc 的酸性强, 故 HAc 的碱性必弱 (D) HAc 碱性弱, 则 H_2Ac^+ 的酸性强
19. 酸碱滴定中选择指示剂的原则是:
- (A) 指示剂变色范围与化学计量点完全符合
 (B) 指示剂应在 pH 7.00 时变色
 (C) 指示剂的变色范围应全部或部分落入滴定 pH 突跃范围之内
 (D) 指示剂变色范围应全部落在滴定 pH 突跃范围之内
20. 浓度为 0.1 mol/L 的下列酸, 能用 NaOH 直接滴定的是:
- (A) $HCOOH(pK_a = 3.45)$ (B) $H_3BO_3(pK_a = 9.22)$
 (C) $NH_4NO_2(pK_b = 4.74)$ (D) $H_2O_2(pK_a = 12)$

二、判断题 (共 25 分, 每题 1 分。正确的打√, 错误的打×)

- () 所谓化学计量点和滴定终点是一回事。
- () 所谓终点误差是由于操作者终点判断失误或操作不熟练而引起的。
- () 溶解基准物质时用移液管移取 20~30 mL 水加入。
- () 量筒和移液管都可用烘箱干燥。
- () 在 0.1 mol/L NH_4Cl 溶液中, 除水外, 粒子浓度最大的是 Cl^- 。
- () 滴定终点与反应的化学计量点不吻合, 是由指示剂选择不当所造成的。
- () 缓冲溶液在任何 pH 值条件下都能起缓冲作用。
- () 将 7.63350 修约为四位有效数字的结果是 7.634。
- () 标准偏差可以使大偏差能更显著地反映出来。

10. () 用因保存不当而部分分化的基准试剂 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标定 NaOH 溶液的浓度时, 结果偏高; 若用此 NaOH 溶液测定某有机酸的摩尔质量时则结果偏低。
11. () 用因吸潮带有少量湿存水的基准试剂 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液的浓度时, 结果偏高; 若用此 HCl 溶液测定某有机碱的摩尔质量时结果也偏高。
12. () 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液的 pH 值是 $4.74(K_a=1.8 \times 10^{-5})$ 。
13. () 准确称取分析纯的固体 NaOH , 就可直接配制标准溶液。
14. () 组成缓冲体系的酸的 pK_a 应等于或接近所需的 pH 值。
15. () 30 毫升 0.005mol/L H_2SO_4 的 pH 值是 2 。
16. () 醋酸溶液稀释后, 其 pH 值增大。
17. () 以硼砂标定盐酸溶液时, 硼砂的基本单元是 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。
18. () 间接碘量法测定铜时, 在 HAc 介质中反应: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ 之所以能够定量完成, 主要原因是由于过量 I^- 使 $E'(I_2/I^-)$ 减小了。
19. () 金属离子指示剂与金属离子生成的络合物过于稳定称为指示剂的僵化现象。
20. () 在吸光光度法中, 有色溶液稀释可使显色溶液的波长改变, 但摩尔吸光系数不变。
21. () 氧化还原滴定中, 化学计量点时的电位是由氧化剂和还原剂的标准电极电位 决定的。
22. () 吸光光度法只能测定有颜色物质的溶液。
23. () 氧化还原滴定中, 氧化剂和还原剂的浓度基本不影响滴定突跃的大小。
24. () 在滴定时, KMnO_4 溶液可放于酸式滴定管也可置于碱式滴定管中
25. () 酚酞和甲基橙都可用于强碱滴定弱酸的指示剂。

三、简答题 (共 105 分)

1. 强碱滴定强酸与强碱滴定弱酸相比, 测定过程中溶液的 pH 值的变化有哪些不同? 测定醋酸时为什么要用酚酞作指示剂? 为什么不可以用甲基橙作为指示剂? (10 分)
2. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 时候, 为什么必须在 H_2SO_4 介质中进行? 酸度过高或过低有何影响? 可以用 HNO_3 或 HCl 调节酸度吗? 为什么要加热到 $70 \sim 80^\circ\text{C}$? 溶液温度过高或过低有何影响? (10 分)
3. 为什么滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量时要控制 $\text{pH} \approx 10$, 而滴定 Ca^{2+} 分量时要控制 pH 为 $12-13$? 若 $\text{pH} > 13$ 时测 Ca^{2+} 对结果有何影响? (10 分)
4. 仪器分析的数据校正方法通常包括标准曲线法、标准加入法和内标法, 请分别谈谈他们各自的特点。(10 分)
5. 试根据玻尔兹曼分布公式解释: 为什么原子吸收光谱分析 (AAS) 中原子化温度的影响比原子发射光谱分析 (AES) 中温度的影响要小? (10 分)
6. 所有光谱分析中, 对光源的基本要求是光的强大而且稳定, 而原子吸收光谱分析 (AAS) 的光源还要求产生“锐线”。为什么空心阴极灯 (HCL) 可以很好地满足 AAS 对光源的要求? (10 分)
7. 分别解释程序升温和梯度淋洗。(5 分)

8. 液相色谱中经常提到正相色谱和反相色谱的概念,请解释? 如果采用填充 C18 固定相的非极性柱, 其流动相应是极性还是非极性的? 如果填充柱固定相为极性 (如聚乙烯醇), 流动相也是极性 (如水和甲醇等) 时, 可以吗? (10 分)
9. 请说明高效液相色谱 (HPLC) 中的前置柱以及离子色谱 (IC) 中的“后置柱” (或称“抑制柱”) 的作用。(5 分)
10. 气相色谱检测器包括热导检测器 (TCD)、火焰离子化检测器 (FID)、电子捕获检测器 (ECD) 和氮磷检测器 (NPD) 等。这些检测器分别用于哪类物质的测量 (可以举例来说明)? (5 分)
11. 请从分析对象和范围, 以及流动相等方面比较高效液相色谱 (HPLC) 与气相色谱 (GC)。(10 分)
12. 分析化学包括化学分析和仪器分析, 请谈谈它们的区别与联系。(10 分)