

青岛科技大学 2005 年研究生入学考试(B)试卷

考试科目：分析化学（答案全部写在答题纸上）

一、填空题（共 38 分，每空 1 分）

1. 在分析化学中，有时用 _____ 和 _____ 表示不同情况下分析结果的精密度，精密度高 _____ 准确度高。
2. 已知 NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸， $K_{\text{bNH}_3} = 1.80 \times 10^{-5}$ ，则反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数为 _____。
3. 酸碱指示剂的实际变色范围一般与理论变色范围不一致，其原因是 1) _____，2) _____。
4. 在配合滴定中，_____ 越低，滴定曲线的起点 _____，滴定突跃就 _____，而配合物的 _____ 越大，滴定突跃就 _____。
5. 用 0.200 mol/L 的氢氧化钡溶液滴定 0.100 mol/L 的醋酸溶液至化学计量点时，溶液的 pH 值为 _____。（已知醋酸的 $\text{pK}_a = 4.74$ ）
6. 莫尔法测定氯离子时，以 _____ 为滴定剂，以 _____ 为指示剂，控制指示剂的浓度为 _____。
7. 氧化还原滴定突跃大小，与其它滴定法不同，它只是与 _____，_____ 有关，而与 _____ 无关。
8. 单色酸碱指示剂，当指示剂用量增加时，在较高的 _____ 下变色，而增加离子强度时，指示剂的 _____ 变小。
9. 毛细管色谱柱由于 _____ 高，因此 k 很小，一般需采用 _____ 进样法，这对痕量分析来说极为不利。
10. 在气相色谱法中，选哪种检测器最适宜？
(1) 农作物中含氯农药残留 _____；(2) 酒中水含量 _____；
(3) 啤酒中微量硫化物 _____；(4) 分离苯和甲苯异构体 _____。
11. 用氟离子选择性电极测定水样中 F 时，加入“总离子强度调节缓冲溶液”，其中 NaCl 和 HAc-NaAc 的作用分别是 _____ 和 _____。
12. 在加入支持电解质、极大抑制剂和除氧剂后，极谱分析中的极限电流是指 _____。
13. 极谱定量分析的基础是 _____，定量的方法主要有 _____ 和 _____。对于不可逆过程，由于的影响，氧化波的半波电位比还原波的半波电位 _____。
14. 气体库仑计阳极反应为 _____，阴极反应为 _____，生成气体总体积 16800 mL，则通过的总电量为 _____ 库仑。
15. 极谱分析中，还原波方程式是 _____，氧化波方程式是 _____。

16. 原子发射线的自吸现象是由于_____。

二、选择题（共 36 分， 每题 1.5 分）

- 下列有关准确度、精确度、系统误差、偶然误差之间关系的说法中不正确的是（ ）
 A. 准确度高，精密度一定高 B. 精密度高，不一定保证准确度高
 C. 系统误差小，准确度一般较高 D. 偶然误差小，准确度一定高
- 下列数据中可作为三个有效数值运算的是（ ）
 A. 0.064 B. 99 C. $\text{pH} = 6.48$ D. 2.050
- 有一学生，称取 0.5003 g 铵盐试样，用甲醛法测定其中氮的含量。滴定时耗用 18.3 mL 浓度为 0.160 mol/L 的 NaOH 溶液。分析结果较合理的报告是（ ）
 A. $W(\text{NH}_3) = 17\%$ B. $W(\text{NH}_3) = 17.5\%$ C. $W(\text{NH}_3) = 17.53\%$ D. $W(\text{NH}_3) = 17.533\%$
- 把 $\text{pH} = 14.00$ 和 $\text{pH} = 2.00$ 的强电解质等体积混合后的 pH 值是（ ）
 A. 8.00 B. 2.00 C. 13.70 D. 14.00
- 用纯水将下列溶液稀释 10 倍，(1)其中 pH 值变化最小的是（ ）， pH 值变化最大的是（ ）
 A. $C_{\text{NH}_3} = 1.0 \text{ mol/L}$ 的氨水溶液 B. $C_{\text{HAc}} = 1.0 \text{ mol/L}$ 的醋酸溶液
 C. $C_{\text{HCl}} = 1.0 \text{ mol/L}$ 的盐酸溶液 D. $1.0 \text{ mol/L HAc} + 1.0 \text{ mol/L NaAc}$
- 氢氧化钠溶液的标签浓度为 0.2000 mol/L，该溶液从空气中吸收了少量的 CO_2 ，现以酚酞为指示剂，用标准盐酸溶液标定，标定结果比标签浓度（ ）
 A. 高 B. 低 C. 不变 D. 无法判断
- 为测定 HCl 与 H_3PO_4 混合溶液中各组分的浓度，取两份 25.00 mL 此溶液，分别用 0.2500 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定，第一份甲基橙为指示剂，消耗 30.00 mL 氢氧化钠溶液，第二份用酚酞为指示剂，消耗 40.00 mL，溶液中 HCl 与 H_3PO_4 的浓度关系是（ ）
 A. $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{HCl})$ B. $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2C(\text{HCl})$ C. $2C(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{HCl})$
- 用佛尔哈德返滴定法测定 Cl^- 时，加入硝基苯等保护沉淀，若不加入硝基苯等试剂，分析结果会（ ）
 A. 偏高 B. 偏低 C. 准确 D. 不能估计
- 重量分析中，对沉淀形式要求的描述，不确切的是（ ）
 A. 溶解度小 B. 沉淀反应完全 C. 化学组成恒定 D. 沉淀纯净含杂质少
- 用 EDTA 滴定金属离子 M，若要求 $\Delta \text{pM} = 0.2$ ，滴定误差等于 0.1%，则滴定的酸度条件必须满足（ ）
 A. $C_M K_{\text{MY}} \geq 10^6$ B. $C_M K'_{\text{MY}} / \alpha_Y \geq 10^6$ C. $C_M K_{\text{MY}} / \alpha_Y \geq 10^6$ D. $C_M \alpha_Y / K_{\text{MY}} \geq 10^6$
- 某溶液主要含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。今在 $\text{pH} = 10$ 时，加入三乙醇胺后以 EDTA 滴定，用铬黑 T 为指示剂，则可测出的是（ ）
 A. Mg^{2+} 含量 B. Ca^{2+} 含量 C. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量 D. Fe^{3+} 和 Al^{3+} 总量
- 确定某种金属离子被滴定的最小 pH 值（若允许相对误差为 0.1%），一般根据以下哪项计算（ ）

- A. $\lg C_M K_{MY} \geq 5$, $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$
 B. $\lg C_M \lg K'_{MY} \geq 6$, $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$
 C. $C_M K_{MY} \geq 10^8$, $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$
 D. $C_M K_{MY} \geq 10^6$, $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K'_{MY} / K_{MY}$
13. 用 KMnO_4 测定 Fe^{2+} 时, 加入 H_3PO_4 的目的是 ()
 A. 为了避免 Cl^- 的诱导反应 B. 提高酸度, 使反应更完全
 C. 提高计量点前 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势, 使二苯胺磺酸钠不致提前变色
 D. 降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势, 使滴定突跃范围增大, 同时消除 Fe^{3+} 的黄色干扰
14. 已知在 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中, 电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 和电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电位分别为 1.45 V 和 0.68 V , 在此条件下用 KMnO_4 标准溶液滴定 Fe^{2+} , 其化学计量点电位值为 ()
 A. 0.38 V B. 0.73 V C. 0.89 V D. 1.32 V
15. 在气相色谱法中, 调整保留值实际上反映了哪些部分分子间的相互作用?
 A. 组分与载气 B. 组分与固定相 C. 组分与组分 D. 载气与固定相
16. 对于一个给定的色谱体系, 衡量色谱柱对组分保留能力的重要参数是
 A. 分配系数 B. 分配比 C. 相对保留值 D. 相比
17. 极谱法测定某氯化钙溶液中的微量铅, 除氧的方法是
 A. 加入铁粉 B. 加入亚硫酸钠 C. 通氮气 D. 通二氧化碳
18. 频率为 $1.5 \times 10^{15} \sim 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 的电磁波是由_____跃迁产生的。
 A. 核能级 B. 外层电子能级 C. 分子振动能级 D. 分子转动能级
19. 下述哪种分析方法是基于发射原理的?
 A. 红外光谱法 B. 分光光度法 C. 核磁共振波谱法 D. 荧光光度法
20. 原子荧光与原子吸收法在应用中的主要不同之处为
 A. 测定元素的种类 B. 精密度 C. 检测限 D. 多元素同时测定
21. 双波长分光光度计与单波长分光光度计的主要区别在于
 A. 使用的单色器的个数 B. 检测器的个数 C. 吸收池的个数 D. 光源的种类
22. 在不同溶剂中测定羧酸的红外光谱, 出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率最低者为
 A. 碱液 B. 正构烷烃 C. 乙醚 D. 气体
23. 化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 在核磁共振谱中的峰面积比(从低场排至高场)为
 A. $6:1:2:1:6$ B. $6:1:1$ C. $1:1:6$ D. $3:2:3$
24. 在质谱图上, 由下列哪一种离子产生 m/z 64 的峰?
 A. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ B. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^+$ C. $\text{C}_{10}\text{H}_8^{2+}$ D. $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}^+$

三、回答下列问题 (共 35 分)

1. (5 分) 高锰酸钾法测定 Fe^{2+} 时, 溶液中加入哪些物质? 每种物质的作用是什么?
 2. (5 分) 何谓金属指示剂的封闭和僵化现象? 应如何消除或减免其影响?
 3. (5 分) 试述佛尔哈德法测定卤素离子的原理。并指出测定中应注意的问题。
 4. (5 分) 今有 HCl 和 H_3PO_4 的混合酸, 用双指示剂法如何测定各组分含量? 指出步骤、反应式、指

示剂等。

5. (5分)从色谱流出曲线上能获得哪些信息?
6. (5分)库仑分析法的理论依据是什么? 它的两个基本要求是什么?
7. (5分)原子吸收分析法中的干扰主要有哪几种? 如何消除?

四、计算下列问题 (共 41 分)

1. (8分)用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液滴定等浓度的 Ca^{2+} 溶液, 问在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下, K'_{CaY} 为多少? 能否准确滴定 Ca^{2+} ? 若要准确滴定 Ca^{2+} , 则允许最低 pH 时的酸效应系数为多少? 已知 $\text{pH}=5.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45$, $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$ 。
2. (8分)测定血液中的钙时, 常将钙以 CaC_2O_4 的形式完全沉淀, 过滤, 洗涤, 溶于硫酸中, 然后用 0.01000 mol/L 的高锰酸钾标准溶液滴定。现将 2.00 mL 血液稀释至 50.00 mL, 取此溶液 20.00 mL, 进行上述处理, 用该 KMnO_4 溶液滴定至终点时, 用去 2.45 mL, 求血液中钙的浓度。
3. (8分)已知一混合试样含 Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 或它们的混合物, 以及不与酸作用的杂质。今称取试样 2.000 g, 溶于水, 用甲基橙作指示剂, 以 0.5000 mol/L 的盐酸溶液滴定至呈现橙色, 用去盐酸溶液 32.00 mL, 同样重量的试样, 当用酚酞作指示剂时, 用去盐酸溶液 12.00 mL, 指出试样的组成并计算各组分含量。
已知: $M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164.0$, $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142.0$, $M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120.0$
4. (9分)在 $\text{pH}4$ 的乙酸盐缓冲溶液中, 用铜电极电解 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液, 在实验使用的电流密度下, H_2 在铜电极上的超电位为 0.75 V, O_2 在铂电极上的超电位为 0.50 V, 电解池的 i_r 降为 0.50 V, 试问:
 - (1) 理论分解电压为多少?
 - (2) 电解开始所需要的实际外加电压为多少?
 - (3) H_2 开始释放时, 溶液中 Zn^{2+} 的浓度为多少?
(已知 $\Psi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V}$, $\Psi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ V}$)
5. (8分)某未知物的化学式为 C_8H_{10} , 其红外光谱图如下, 试推测其结构。

