

青岛科技大学 2006 年研究生入学考试试卷(A)

考试科目：分析化学（答案全部写在答题纸上）

一、选择题（共 30 分，每题 1 分）

- 测定某试样时，因所使用试剂中含有微量被测组分引起的误差，应采用何种方法减免？
A) 用标准试样对照 B) 用人工合成样对照 C) 空白试验 D) 加入回收试验
- 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{b}1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 、 $\text{p}K_{\text{b}3}$ 分别为 1.64、7.20、11.88，则 $\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{b}2}$ 为
A) 11.88 B) 6.80 C) 14.00 D) 8.92
- 某二元弱酸 H_2A 的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 分别为 2.28、5.13，则在该酸的分布曲线中 $\delta_{\text{H}_2\text{A}}$ 与 $\delta_{\text{A}^{2-}}$ 相等点的 pH 值为
A) 7.41 B) 3.70 C) 11.10 D) 5.55
- 现要用 EDTA 滴定法测定含有 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的某水样中 Ca^{2+} 的含量，应控制被测液的 pH 值
A) 10 左右 B) 5~6 C) 大于 12 D) 小于 3
- 用双指示剂法测定某含有 NaOH 或 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 或混合物的样品，若先以酚酞指示剂耗去盐酸 V_1 mL，继续以甲基橙指示剂时耗去盐酸 V_2 mL，已知 $V_1 = 2V_2$ ，则溶液中碱的组成为
A) Na_2CO_3 B) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ C) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ D) NaHCO_3
- 氨盐中氮的测定，常用浓 H_2SO_4 分解试样，再加浓 NaOH 将 NH_3 蒸馏出来，用一定量过量的 HCl 来吸收，剩余的 HCl 再用 NaOH 标液滴定，则化学计量点的 pH 在下列哪种范围？
A) 强酸性 B) 弱酸性 C) 强碱性 D) 弱碱性
- 以 FeSO_4 溶液滴定 0.02000 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液至化学计量点时， $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 与 FeSO_4 的体积比为 0.5000， FeSO_4 溶液的浓度为 (mol/L)
A) 0.01000 B) 0.02000 C) 0.03000 D) 0.04000
- 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的下列各物质，不能用 NaOH 标准溶液直接滴定的是
A) HCOOH ($K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-4}$) B) NH_4Cl ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_{\text{b}} = 1.8 \times 10^{-5}$)
C) 邻苯二甲酸氢钾 ($K_{\text{a}2} = 2.9 \times 10^{-6}$) D) 盐酸苯胺 ($K_{\text{b}} = 4.6 \times 10^{-10}$)
- 以 0.20 mol·L⁻¹ HCl 滴定 0.20 mol·L⁻¹ 弱碱 A^- ($\text{p}K_{\text{b}} = 2$)，化学计量点时的 pH 值为
A) 4.5 B) 6.5 C) 7.5 D) 9.5
- 用 HCl 标准溶液滴定 0.1 mol·L⁻¹ 的 A^{2-} ，已知 H_2A 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.0$ ， $\text{p}K_{\text{a}2} = 13$ ，最合适的指示剂的 $\text{p}K_{\text{HIIn}}$ 为
A) 1.7 B) 3.4 C) 5.0 D) 8.3
- 有一组测量值，其总体标准偏差 σ 未知，要判断此分析方法是否可靠，应该用哪一种方法？
A) 格鲁布斯法 B) t 检验法 C) F 检验法 D) $4\bar{d}$ 法
- 某酸度下的 EDTA 溶液中， H_2Y^{2-} 的酸效应系数 $\alpha = 28$ ，则该离子在溶液中所占的百分比为

- A) 36.0% B) 28.0% C) 2.80% D) 3.57%
13. 在 pH 为 10 的氨性溶液中, 已知 $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 10^{4.7}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{2.4}$, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10^{0.5}$, $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$ 。在此条件下 $\lg K'_{\text{ZnY}}$ 为
A) 9.4 B) 13.6 C) 11.3 D) 8.9
14. 反应: $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_1\text{Ox}_2 + n_2\text{Red}_1$, 若 $n_1 = n_2 = 1$, 要使化学计量点时反应完全程度 $\geq 99.9\%$, 则两电对的标准电势差至少为
A) 0.18 B) 0.35 C) 6 D) 10^6
15. 若在 HCl 介质中用 KMnO_4 测定铁, 其结果将
A) 无影响 B) 偏低 C) 偏高 D) 不确定
16. 佛尔哈德法可直接测定下列哪种离子?
A) Ca^{2+} B) Cl^- C) I^- D) Ag^+
17. 已知 Ag^+/Ag 电对的标准电极电势 $\varphi^\ominus = 0.80 \text{ V}$, Ag_2CrO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。则 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$ 电对的标准电极电位为
A) 0.80 V B) 0.45 V C) 1.15 V D) 0.35 V
18. 用一高锰酸钾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, 消耗的体积相等, 则说明两溶液的物质的量浓度的关系是
A) $c_{\text{FeSO}_4} = c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ B) $c_{\text{FeSO}_4} = 2c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ C) $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2c_{\text{FeSO}_4}$ D) $c_{\text{FeSO}_4} = 4c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$
19. 用 EDTA 测定 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的 Zn^{2+} 时, 为了避免 Al^{3+} 的干扰, 应该控制的实验条件是
A) pH 10 的 NH_3 溶液 B) 加 KCN C) pH 5~6, 加 F^- D) pH 4~5 的醋酸溶液
20. 在 EDTA 配位滴定中, 若 $K'_{\text{Mn}} > K'_{\text{MY}}$, 则此指示剂在终点时将
A) 变色灵敏 B) 有封闭可能 C) 有僵化可能 D) 无影响
21. 离子选择性电极中决定电极选择性的关键部位是
A) 内参比电极 B) 内参比溶液 C) 敏感膜 D) 电极导线
22. 色谱法作为分析方法的最大特点是
A) 能进行定量分析 B) 能进行定性分析 C) 能分离混合物 D) 分离混合物并分析之
23. 原子吸收分析中为消除邻近线干扰, 可采用_____方法
A) 塞曼校正 B) 选用其它分析线 C) 减小狭缝宽度 D) 适当增大灯电流
24. 有机化合物共轭双键数目增多时, 其紫外吸收带将发生_____变化。
A) 红移 B) 紫移 C) 不变化 D) 移动无规律
25. 无机气体及低沸点碳氢化合物样品的分析, 宜采用_____色谱分析模式进行分离及分析
A) 反相离子对色谱 B) 气固色谱法 C) 气液色谱法 D) 凝胶色谱法
26. 确定核磁共振化学位移常用_____作为标准物。
A) 四甲基甲烷 B) 四硝基甲烷 C) 四羟基甲烷 D) 四甲基硅烷
27. 下列哪个元素不适合用原子发射光谱法分析
A) 铅 B) 镁 C) 磷 D) 铝
28. 地下水中 F⁻ 含量的测定, 宜采用的仪器分析方法是

A) 电位分析法 B) 原子发射法 C) 原子吸收法 D) 紫外光谱法

29. 用 HPLC 分析糖类化合物(无紫外吸收), 应选用下列哪种类型的检测器

A) 荧光检测器 B) 紫外检测器 C) 示差折光检测器 D) 电化学检测器

30. 下列哪个化学键振动的频率最高

A) C-N 键 B) C-O 键 C) C-C 键 D) C-H 键

二、填空题 (共 50 分, 每空 1 分)

- 氧化还原滴定中常用的指示剂有以下三类_____、_____、_____。
- 影响沉淀纯度的因素有_____、_____。
- 按有效数字的计算规则, $0.0128+25.62+1.05286=$ _____, $0.0128 \times 25.62 \times 1.05286=$ _____。
- 建立 $\text{NaAc}+\text{NH}_4\text{Cl}$ 混合溶液质子条件式, 应选择零水准物为_____, 其质子条件式为_____。
- 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定等浓度的一元弱酸 HA ($K_a=2.8 \times 10^{-5}$), 若以酚酞 ($K_{\text{HIn}}=9.1$) 为指示剂, 其终点误差为_____。
- 莫尔法间接滴定测定 Ag^+ 时, 所需的标准溶液为_____和_____, 指示剂为_____。
- 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时, 应采用_____法, 所用基准物质为_____。
- 在酸性介质中, $0.1200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液对 KMnO_4 ($M_{\text{KMnO}_4}=158.03$) 的滴定度为_____ g/mL 。
- 用强酸滴定二元弱碱溶液时, 出现两个滴定突跃的条件是_____、_____和_____。
- 用 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一元弱酸溶液, 50%酸被中和时, $\text{pH}=5.00$, 则滴定至化学计量点时的 $\text{pH}=$ _____。
- EDTA 滴定金属离子时, 为了控制_____效应, 通常加入_____以稳定溶液中的 pH 值。
- 当 EDTA 溶液的 $\text{pH}=6.0$ 时, Y^{4-} 的 $\lg \alpha_Y=6.45$ 。若是 $K_{\text{CaY}}=10^{10.69}$, 则在 $\text{pH}=6.0$ 时 EDTA 滴定 Ca^{2+} 的 $\lg K'_{\text{CaY}}=$ _____。
- 若指示剂与金属离子形成的配合物比 EDTA 与金属离子配合物_____时, 将出现指示剂的_____现象。
- 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 介质中, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta}=0.14 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta}=0.68 \text{ V}$ 。则用 Sn^{2+} 还原 Fe^{3+} 时, 反应的平衡常数值为_____, 反应至化学计量点时的电势为_____ V 。
- 用 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定等浓度的 Mg^{2+} 时, 其 $K'_{\text{MgY}}=1.78 \times 10^8$, 则化学计量点 $\text{pMg}=$ _____。
- 佛尔哈德测定 Ag^+ 时, 酸度一般控制在_____范围。若酸度过低, _____易水解。
- 用荧光法进行定量分析时, 需选择的两个波长是_____和_____。
- 红外光谱中波数在 $3200 \text{ cm}^{-1} \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰主要是伸缩振动, 可以确定官能团是否存在, 称为_____区; 波数在 $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰即有伸缩振动, 又有弯曲振动, 它与分子结构密切相关, 称为_____区。
- 在原电池中阳极上发生_____反应, 是_____极。
- 芳香族化合物在紫外光谱中的两个吸收带分别称为_____和_____。其中_____吸收带具有精细结构。
- 用原子发射光谱进行元素定性时, 通过辨认元素的_____谱线来推断某元素是否存在。
- 自旋量子数为_____的原子核无核磁共振现象。

23. 原子吸收法定量分析中, 如果样品存在较大的基体效应(物理效应), 可采用_____测定方法予以消除。
24. 分子吸收红外辐射的条件是_____、_____。
25. "四谱联用"能够分析分子的结构, 四谱是指_____、_____、_____、_____。
26. 伏安分析法是以测量电解过程中工作电极上的_____为基础的电化学分析方法。
27. 由电子的屏蔽和去屏蔽作用引起的核磁共振吸收位置的移动称为_____。

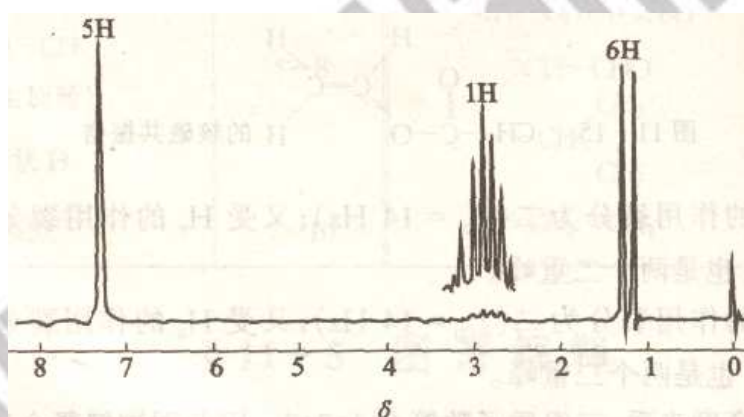
三、回答下列问题(28分)

1. 简述酸碱指示剂的变色原理及选择原则(5分)
2. 简述配位滴定中滴定突跃大小的主要影响因素(5分)
3. 举例说明紫外光谱在分析上有哪些应用。(6分)
4. 某化合物经取代反应后, 生成的取代产物有可能为下列两种物质:



取代产物在 3300 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 有两个尖峰, 但在 2300 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 没有吸收峰, 问产物为何物? 说明理由。(6分)

5. 下图是一种无色的、只含碳和氢的化合物的核磁共振图, 试推测其结构。(6分)



四、计算下列问题(共42分)

1. $\text{pH} = 10.00$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T 作指示剂, 用 $0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定等浓度的 Ca^{2+} , 计算终点误差。(10分)
 已知: $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$; $\text{pH} = 10.00$ 时, $\lg K_{\text{Ca-EBT}} = 5.4$; $\lg \alpha_{\text{EBT}(\text{H})} = 1.6$; $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$ 。
2. 测定软锰矿中 MnO_2 含量时, 将试样 0.5000 g 置于酸性溶液中, 加入纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.4020 g , 然后用 $0.02036\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准 KMnO_4 溶液滴定到终点, 消耗 KMnO_4 20.10 mL 。计算矿样中 MnO_2 的含量。(已知 $M_{\text{MnO}_2} = 86.94$, $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134.0$) (10分)
3. 今有含 NaOH 或 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 或它们的混合组分的样品。为了确定其组成和计算含量, 现

称取混合碱样品 0.4190 g，溶解后稀释至 50.00 mL，将此溶液平均分成两份。一份以甲基橙为指示剂，用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定至指示剂变色，用去 HCl 39.20 mL，另一份以酚酞为指示剂，滴至变色时用去 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 20.50 mL，求此混合碱的组成和各组份的含量。

($M_{\text{NaOH}}=40.00$, $M_{\text{NaHCO}_3}=84.01$, $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=106.0$) (10 分)

4. 乙酸乙酯中微量水的测定可按下法进行：称取被测乙酸乙酯 2.3375 克，再加入内标物丙酮 0.0157 克，混合后，取 $5 \mu\text{L}$ 进样，在一定条件测得的数据如下所示：

化合物	峰高(cm)	半峰宽(cm)
水	4.60	0.130
丙酮	4.35	0.187

计算乙酸乙酯中水的质量分数(已知 $f_{\text{水}}=0.55$, $f_{\text{丙酮}}=0.68$)。(6 分)

5. 某含有铜离子的水样 10.0 mL，在极谱仪上测定得扩散电流 $12.3 \mu\text{A}$ 。取此水样 5.0 mL，加入 $0.10 \text{ mL } 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜离子，得扩散电流为 $28.2 \mu\text{A}$ ，求水样中铜离子的浓度。(6 分)