

南京理工大学

2005 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 200503006

考试科目: 分析化学 (满分 150 分)

考生注意: 所有答案 (包括填空题) 按试题序号写在答题纸上, 写在试卷上不给分

一、填空题 (每小题 2 分, 共 30 分)

1. 气相色谱的两大理论是_____和_____。前者给出了_____, 后者反映了_____。
2. 常用于标定 HCl 溶液浓度的基准物质有_____和_____; 常用于标定 NaOH 溶液的基准物质有_____和_____。
3. 朗伯-比耳定律不仅适用于溶液, 也适用于_____和_____, 是各类分光光度法_____的依据。
4. 已知 BaCrO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-10}$, PbCrO_4 的 $K_{\text{sp}} = 2.8 \times 10^{-13}$, 在含有 $[\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合离子溶液中, 逐滴加入 5% K_2CrO_4 溶液, 首先析出的是_____。
5. 用吸收了 CO_2 的 NaOH 标准溶液测定工业 HAc 的含量时, 会使分析结果_____; 如以甲基橙为指示剂, 用此 NaOH 溶液测定 HCl 的含量时, 对分析结果_____ (填偏高, 偏低, 无影响)。
6. 示差分光光度法与普通分光光度法相比, 主要差别在于所使用的_____不同, 前者用_____, 后者用_____。
7. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.2$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 4.2$ 。当 $\text{pH} = 1.2$ 时, 草酸溶液中的主要存在形式是_____。
8. 列出下列溶液的质子平衡方程:
浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ _____。

9. EDTA 的酸效应曲线是指_____, 当溶液的 pH 越大, 则_____越小。
10. 若两电对的电子转移数均为 1, 为使反应完全程度达到 99.9%, 则两电对的条件电位差至少应大于_____V。若两电对电子转移数均为 2, 则该数值应为_____V。
11. 重量分析法中, 晶形沉淀的颗粒愈大, 沉淀溶解度_____; 溶液过饱和度愈大, 沉淀颗粒_____。
12. 置信区间的定义是: 在一定的置信度下, 以_____为中心, 包括_____的范围。
13. pH 玻璃电极膜电位的产生是由于_____, 氟离子选择性电极膜电位的产生是由于_____。
14. 某有色溶液, 当用 1cm 吸收池时, 其透光率为 T, 若改用 2cm 吸收池, 则透光率为_____。
15. 对于某一组分的色谱流出曲线, 其_____可用于定性, 其_____可用于定量, 其_____可用于衡量柱效。

二、单项选择题 (每小题 1.5 分, 共 24 分)

1. 在用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 时, KI 与 $K_2Cr_2O_7$ 反应较慢, 为了使反应能进行完全, 下列措施不正确的是()。
- A. 增加 KI 的量; B. 溶液在暗处放置 5 min;
C. 使反应在较浓溶液中进行; D. 加热。
2. 从精密度好就可断定分析结果可靠的前提是()。
- A. 偶然误差小; B. 系统误差小;
C. 平均偏差小; D. 相对偏差小。
3. 下列数中, 有效数字位数为四位的是()。
- A. $[H^+] = 0.0003 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; B. $pH = 10.42$;
C. $W_{(MgO)} = 19.96\%$; D. 4000。
4. 晶形沉淀的条件是()。
- A. 浓、冷、慢、搅、陈; B. 稀、热、快、搅、陈;
C. 稀、热、慢、搅、陈; D. 稀、冷、慢、搅、陈。
5. 当金属离子 M 和 N 共存时, 欲以 EDTA 滴定其中的 M, 若 $c_M = c_N$,

TE = 0.1%， $\Delta pM=0.2$ 。则要求 $\Delta \lg K$ 的大小是（ ）。

A. 5； B. 6； C. 4； D. 7。

6. 以 EDTA 滴定金属离子 M，影响滴定曲线化学计量点后突跃范围大小，哪一种说法是正确的？（ ）。

A. 金属离子 M 的络合效应； B. 金属离子 M 的浓度；
C. EDTA 的酸效应； D. 金属离子 M 的浓度及其络合效应。

7. 在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中，加入下述何种溶液， Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对电位将降低（不考虑离子强度的影响）（ ）。

A. 邻二氮菲； B. HCl； C. H_3PO_4 ； D. H_2SO_4 。

8. CaF_2 沉淀在 pH=3 的溶液中的溶解度较 pH=5 的溶液中的溶解度（ ）。

A. 小； B. 大； C. 相等； D. 可能大可能小。

9. 间接碘量法中， I_2 与 $Na_2S_2O_3$ 反应的酸度条件是（ ）。

A. 强碱性； B. 弱碱性； C. 强酸性； D. 中性或弱酸性。

10. 用气相色谱法定量分析试样组份时，要求分离达 98%，分离度至少为（ ）。

A. 0.5； B. 0.75； C. 1.0； D. 1.5。

11. 离子选择性电极的电位选择性系数可用于（ ）。

A. 估计电极的检测限； B. 估计共存离子的干扰程度；
C. 校正方法误差； D. 估计电极的线性响应范围。

12. 氢火焰离子化检测器优于热导检测器的主要原因是（ ）。

A. 装置简单； B. 更灵敏；

C. 可以检出许多有机化合物； D. 较短的柱能够完成同样的分离。

13. 使用热导检测器时，为使检测器有较高的灵敏度，载气应选用（ ）。

A. N_2 ； B. H_2 ； C. Ar； D. N_2-H_2 混合气体。

14. 由电动势测量误差看，如用同一仪器测下列离子，最不宜用直接电位法测定的是（ ）。

A. H^+ ； B. NO_3^- ； C. Ca^{2+} ； D. B^{3+} 。

15. 气相色谱中与含量成正比的是（ ）。

A. 保留体积； B. 峰面积； C. 保留时间； D. 峰基宽度。

16. 电位滴定法比直接电位法更准确的原因是（ ）。

- A. 直接电位法在用能斯特方程计算时有误差;
- B. 电位滴定法选用了比直接电位法更灵敏的电极;
- C. 电位滴定法是以测量电位的相对变化为基础的;
- D. 电位滴定法比直接电位法的干扰因素少。

三、简答题 (每小题 5 分, 共 30 分)。

1. 说出三种光学分析法的名称, 并简单的说明之。
2. 试述色谱法所具有的特点。
3. 说出三种分离分析方法的名称, 并简单的说明之。
4. Lambert-Beer 定律只适用于单色光。为什么在自然光下或不纯的单色光下也可进行比色?
- 5 什么是均相沉淀法? 与一般沉淀法相比有何优点?
6. 阐述摩尔吸光系数的物理意义, 影响因素, 在分析化学中的作用及实验上如何求得?

四、计算题 (共 66 分)

1. 向 $\text{pH}=5.0$ 的 $20.00\text{mL } 0.0200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ 溶液中加入 $20.04\text{ mL } 0.0200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 溶液后, 游离的 $[\text{Y}]$ 和 $[\text{Zn}^{2+}]$ 各为多少? ($\lg K_{\text{ZnY}}=16.50$, $\text{pH}=5.0$ 时, $\alpha_{\text{Y(H)}}=10^{6.45}$) (12 分)
2. 晶体膜氯电极对 CrO_4^{2-} 的电位选择性系数为 2×10^{-3} , H_2CrO_4 的 $K_{a1}=1.8\times 10^{-1}$, $K_{a2}=3.2\times 10^{-7}$ 。当该电极用于测定 pH 为 6 的 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铬酸钾溶液中的 $5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子时, 不考虑离子强度的影响, 试估计方法的相对误差。(10 分)
3. 若用 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 滴定 $20.00\text{mL } 0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液, 试计算计量点前 0.1%、计量点及计量点后 0.1% 时溶液的 pH 值。采用何种指示剂? (10 分)
4. 分析某种试样时, 两种组分的相对保留值 $r_{21}=1.16$, 柱的有效塔板高度 $H=1\text{mm}$, 需要多长的色谱柱才能将两组分完全分离? (7 分)
5. 用普通光度法测定铜。在相同条件下测得 $1.00\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准铜溶液和含铜试液的吸光度分别为 0.699 和 1.00。如光度计透光度读数的绝对误差为 $\pm 0.5\%$, 则试液浓度测定的相对误差为多少? 如采用示差法测定, 用铜标准液作参比液, 则试液的吸光度为多少? 浓度测定的相对误差为多少? 两种测定方法中标准溶液与试液的透光度各差多少? 示差法使读数标尺放大了多少倍? (15 分)

6. 电池： NO_3^- 选择性电极 $\parallel \text{NO}_3^-$ ($a=5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\parallel \text{SCE}$ 的电动势为 0.386V。计算：

(1) 用未知活度的 NO_3^- 溶液代替已知活度的 NO_3^- 溶液，测得其电动势为 0.429V，未知溶液中 NO_3^- 活度为多少？

(2) 若液接电位产生的误差为 $\pm 0.002\text{V}$ ，活度在什么范围内变化？（12 分）