



## 青 岛 科 技 大 学

### 二 00 九 年 硕 士 研 究 生 入 学 考 试 试 题

#### 考 试 科 目：分 析 化 学

- 注意事项：1. 本试卷共 四 道大题（共计 49 个小题），满分 150 分；  
2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；  
3. 必须用蓝、黑钢笔或签字笔答题，其它均无效。

\*\*\*\*\*

#### 一、填空题(每空 1 分，共 45 分)

1. pH 为 4.75 的溶液中,氢离子的活度 (或浓度)应为(正确地用有效数字表示)\_\_\_\_\_。
2. 欲减少随机误差,可采用\_\_\_\_\_的方法。
3. 根据酸碱质子理论,  $\text{HPO}_4^{2-}$  是一种两性物质, 其共轭酸为\_\_\_\_\_, 共轭碱为\_\_\_\_\_。
4. 对于某一给定的缓冲体系,缓冲容量的大小与\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_有关。
5. 用摩尔法测定  $\text{Cl}^-$  的含量时,酸度过高,将使\_\_\_\_\_,碱性太强,将生成\_\_\_\_\_。
6. 标定  $\text{HCl}$  溶液的浓度,可选  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )为基准物。二者相比选择\_\_\_\_\_作为基准物更好,其原因是\_\_\_\_\_。
7. 获得晶型沉淀控制的主要条件是\_\_\_\_\_、热溶液、\_\_\_\_\_、不断搅拌和\_\_\_\_\_。
8. 实验室中优级纯试剂所用标签的颜色为\_\_\_\_\_色,化学纯试剂所用标签的颜色为\_\_\_\_\_色。
9. 弱酸与强碱反应的完全程度取决于酸的\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
10. 0.10 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液的近似 pH 为\_\_\_\_\_；0.010 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液的近似 pH 为\_\_\_\_\_ (已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.12$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.20$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.36$ )
11. 影响沉淀纯度的因素有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
12. 在用 EDTA 络合滴定法测定溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量时,少量  $\text{Al}^{3+}$  的可用\_\_\_\_\_掩蔽,  $\text{Zn}^{2+}$  的干扰可用\_\_\_\_\_掩蔽。
13. 配制  $\text{NaOH}$  标准溶液时未除净  $\text{CO}_3^{2-}$ ,今以草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )标定其浓度后,用以测定  $\text{HAc}$  浓度,测得结果\_\_\_\_\_;若用以测定  $\text{HCl}$  浓度,其结果\_\_\_\_\_。(填偏高、偏低或无影响)
14. 在碘量法测定铜的反应中,  $\text{KI}$  的作用是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
15. 用  $\text{NaOH}$  溶液滴定某一元弱酸  $\text{HA}$ , 滴定至化学计量点时,需 37.20 mL  $\text{NaOH}$ 。在该点时,加入 18.60 mL 与  $\text{NaOH}$  同浓度的  $\text{HCl}$  溶液,测得其 pH 为 4.30,试计算  $\text{HA}$  的  $\text{p}K_{\text{a}}$  \_\_\_\_\_。



16. 电位滴定法的理论依据是\_\_\_\_\_。
17. 在用离子选择电极进行电势分析时, 需要在标准溶液与试液中加入总离子强度调节缓冲溶液, 其主要作用是\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
18. 在色谱分析中分配系数是指组分在固定相与流动相中的\_\_\_\_\_之比, 分配系数越大, 组分的\_\_\_\_\_越大。
19. 进行光谱定量分析时, 是根据被测试样光谱中待测元素的谱线强度来确定元素浓度的, 其基本公式为\_\_\_\_\_。
20. 高效液相色谱仪一般都具备储液器、\_\_\_\_\_, 梯度洗脱装置、进样器、色谱柱、\_\_\_\_\_, 恒温器、\_\_\_\_\_等主要部件。
21. 电效应是由于化学键的电子分布不均匀而引起的, 它包括\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。
22. 原子吸收分析中的干扰主要有\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_三种类型。

## 二、选择题(每题 2 分, 共 32 分)

1. 已知  $\text{Ag}^+ \cdot \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  络合物的  $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$  分别是 9.0, 13.0, 14.0。以下答案不正确的是---( )  
 (A)  $K_1=10^{9.0}$  (B)  $K_3=10^{1.0}$   
 (C)  $K_{\text{不}(1)}=10^{-9.0}$  (D)  $K_{\text{不}(1)}=10^{-1.0}$
2. 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) 用甲基橙作指示剂 (B) NaOH 溶液吸收了空气中的  $\text{CO}_2$   
 (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
3. 四位学生用重量法同时对分析纯  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试剂中 Ba 的质量分数各测三次, 所得结果及标准偏差如下 [ $M_r(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=244.3$ ,  $A_r(\text{Ba})=137.3$ ], 其中结果最好的是---( )  
 (A)  $\bar{x}=55.42$   $s=1.5$  (B)  $\bar{x}=56.15$   $s=2.1$   
 (C)  $\bar{x}=56.14$   $s=0.21$  (D)  $\bar{x}=55.10$   $s=0.20$
4. 在磷酸盐溶液中,  $\text{HPO}_4^{2-}$  浓度最大时的 pH 是------( )  
 (已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的解离常数  $\text{p}K_{a1}=2.12$ ,  $\text{p}K_{a2}=7.20$ ,  $\text{p}K_{a3}=12.36$ )  
 (A) 4.66 (B) 7.20 (C) 9.78 (D) 12.36
5.  $0.10\text{mol/L NaH}_2\text{PO}_4$  水溶液的质子条件式是------( )  
 (A)  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$   
 (B)  $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$   
 (C)  $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$   
 (D)  $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$
6. 在重量分析中, 待测物质中含的杂质与待测物的离子半径相近, 在沉淀过程中往往形成------( )  
 (A) 混晶 (B) 吸留  
 (C) 包藏 (D) 后沉淀









7. 用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定  $\text{Ba}^{2+}$  含量,若结果偏低,可能是由于----- ( )  
 (A) 沉淀中含有  $\text{Fe}^{3+}$  等杂质 (B) 沉淀中包藏了  $\text{BaCl}_2$   
 (C) 沉淀剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  在灼烧时挥发 (D) 沉淀灼烧的时间不足
8. 用重量法测定试样中的砷,首先使其形成  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  沉淀,然后转化为  $\text{AgCl}$ ,并以此为称量形式,则用  $\text{As}_2\text{O}_3$  表示的换算因数是----- ( )  
 (A)  $M_r(\text{As}_2\text{O}_3)/M_r(\text{AgCl})$  (B)  $2M_r(\text{As}_2\text{O}_3)/3M_r(\text{AgCl})$   
 (C)  $3M_r(\text{AgCl})/M_r(\text{As}_2\text{O}_3)$  (D)  $M_r(\text{As}_2\text{O}_3)/6M_r(\text{AgCl})$
9. 以下各类滴定中,当滴定剂与被滴物浓度各增大 10 倍时,突跃范围增大最多的是-- ( )  
 (A)  $\text{HCl}$  滴定弱碱 A (B)  $\text{EDTA}$  滴定  $\text{Ca}^{2+}$   
 (C)  $\text{Ce}^{4+}$  滴定  $\text{Fe}^{2+}$  (D)  $\text{AgNO}_3$  滴定  $\text{NaCl}$
10. 若两电对的电子转移数分别为 1 和 2, 为使反应完全度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少应大于 ----- ( )  
 (A) 0.09 V (B) 0.18 V  
 (C) 0.24 V (D) 0.27 V
11. 在原子吸收光谱分析中, 若组分较复杂且被测组分含量较低时, 为了简便准确地进行分析, 最适宜的方法是 ( )  
 A. 工作曲线法 B. 内标法 C. 标准加入法 D. 间接测定法
12. 用离子选择电极以标准加入法进行定量分析时, 应要求加入标准溶液为---- ( )。  
 A. 体积要小, 浓度要高 B. 离子强度要大并有缓冲剂  
 C. 体积要小, 浓度要低 D. 离子强度要大并有缓冲剂和掩蔽剂
13.  $\text{KMnO}_4$  标准溶液的浓度为  $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $T_{\text{Fe}/\text{KMnO}_4}$  的值等于 ( )  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。已知:  $M(\text{Fe}) = 55.85$ 。  
 A. 0.001117 B. 0.006 C. 0.005585 D. 0.1000
14. 在固定的色谱条件下, 某组分色谱峰的宽与窄主要决定于组分在色谱柱中的--- ( )。  
 A. 分配系数 B. 容量因子 C. 分配系数比 D. 扩散速度
15. 玻璃电极的膜电势的正确表达式是---- ( )。  
 A.  $\Delta\phi_M = K - 0.0592 \text{pH}_{\text{试液}}$  B.  $\Delta\phi_M = K + 0.0592 \text{pH}_{\text{试液}}$   
 C.  $\Delta\phi_M = K - 0.0592 \lg[\text{H}^+]_{\text{试液}}$  D.  $\Delta\phi_M = K - \frac{0.0592}{2} \text{pH}_{\text{试液}}$
16. 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







### 三、问答题 (33 分)

1. (5 分) 以双指示剂法进行混合碱( $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{NaHCO}_3$ )的分析时,取两份体积相同的试液,第一份用酚酞作指示剂,消耗标准  $\text{HCl}$  溶液的体积为  $V_1$ ,第二份用甲基橙作指示剂,消耗  $\text{HCl}$  为  $V_2$ , 试根据  $\text{HCl}$  体积的关系,判断混合碱的组成。

$V_1$ $V_2$	组成
$V_1 = V_2$	
$V_1 = 0$	
$2V_1 = V_2$	
$2V_1 > V_2$	
$2V_1 < V_2$	

2. (4 分) 在进行络合滴定时,为什么要加入缓冲溶液控制滴定体系保持一定的 pH?

3. (4 分) 回答下列问题:

(1) “沉淀完全”的含义是什么? 沉淀完全是否意味着溶液中该离子的浓度为零?

(2) 两种离子完全分离的含义是什么? 欲实现两种离子的完全分离通常采取哪些方法?

4. (5 分) 红外吸收光谱的产生条件是什么? 什么是红外非活性振动?

5. (5 分) 某同学拟用如下实验步骤标定  $0.02 \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 请指出其错误(或不妥)之处, 并予改正。

称取  $0.2315 \text{ g}$  分析纯  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 加适量水溶解后, 加入  $1 \text{ g KI}$ , 然后立即加入淀粉指示剂, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定至蓝色褪去, 记下消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积, 计算  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  浓度。

$[M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2]$

6. (10 分) 极谱分析中有哪些主要干扰电流? 如何加以消除或减小?

### 四、计算题 (40 分)

1. (5 分) 假设某酸碱指示剂  $\text{HIn}$  的变色 pH 范围为  $2.60$ , 若观察到刚显酸性( $\text{HIn}$ )色时比率  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$  和碱性( $\text{In}^-$ )色时  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  是相同的。当指示剂刚显酸性或碱性时,  $\text{HIn}$  或  $\text{In}^-$  形体所占的百分比为多少?

2. (5 分) 已知  $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$ ,  $\text{PbI}_2$  的  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-8}$ , 求  $\varphi^\ominus(\text{PbI}_2/\text{Pb})$  的值。

[设  $[\text{I}^-] = 1 \text{ mol/L}$ ]

3. (10 分) 在沉淀滴定中, 用摩尔法测定溶液中  $\text{Cl}^-$ , 用  $\text{AgNO}_3$  为滴定剂,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂, 已知沉淀的溶度积为  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$ 。

(1) 请通过计算说明, 在滴定过程中, 先出现  $\text{AgCl}$  沉淀还是先出现  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀?

(2) 如果被测水样中  $\text{Cl}^-$  离子浓度  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 滴定到终点时  $[\text{Ag}^+] = 3 \times 10^{-5}$ , 请计算滴定误差是多少?





4. (10 分) 于  $\text{pH}=5.5$  时,用  $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  EDTA 滴定  $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   $\text{Zn}^{2+}$  和  $0.20 \text{ mol/L}$   $\text{Mg}^{2+}$  的混合溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$ 。(1) 计算化学计量点时  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{MgY}^{2-}$  的浓度; (2) 计算终点误差(以二甲酚橙为指示剂)。

已知: $\text{pH}=5.5$  时  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=5.5$ ,  $\text{pZn}_t(\text{二甲酚橙})=5.7$ ;  $K(\text{ZnY})=10^{16.5}$ ,  $K(\text{MgY})=10^{8.70}$ 。

5. (10 分) 在  $1.00 \text{ cm}$  比色皿中测得下列数据:

溶液	浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	吸光度 ( $450 \text{ nm}$ )	吸光度 ( $700 \text{ nm}$ )
A	$5.0 \times 10^{-4}$	0.800	0.100
B	$2.0 \times 10^{-4}$	0.100	0.600
A+B	未知	0.600	1.000

求 A+B 混合液中 A 和 B 的物质的量浓度分别为多少?



