

## 青 岛 科 技 大 学

### 二 〇 一 一 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 57 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 42 分)

- 1、正态分布曲线反映出\_\_\_\_\_误差分布的规律性;总体平均值 $\mu$ 表示测量值分布的\_\_\_\_\_；总体标准差 $\sigma$ 表示测量值分布的\_\_\_\_\_。
- 2、对于某一给定的缓冲体系,缓冲容量的大小与\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_有关。
- 3、用 HCl 标准溶液滴定  $\text{NH}_3$ , 分别以甲基橙和酚酞作指示剂, 耗用的 HCl 体积分别以  $V$ (甲基橙)与  $V$ (酚酞)表示, 则  $V$ (甲基橙)与  $V$ (酚酞)的关系是:\_\_\_\_\_；若是用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 时则是\_\_\_\_\_。(以“<”, “>”或“≈”来表示)
- 4、某混合碱(可能含有 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ )溶液, 用 HCl 溶液滴定至酚酞终点, 消耗 HCl  $V_1(\text{mL})$ , 继续滴定至甲基橙终点, 又消耗 HCl  $V_2(\text{mL})$ , 若  $V_1 > V_2$ , 则混合碱的组成为\_\_\_\_\_；若  $V_1 < V_2$ , 则混合碱的组成为\_\_\_\_\_。
- 5、配制 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 HAc 浓度, 测得结果\_\_\_\_\_；若用以测定 HCl 浓度, 其结果\_\_\_\_\_。(填偏高、偏低或无影响)
- 6、晶核的形成过程有\_\_\_\_\_与\_\_\_\_\_两种。当溶液的相对过饱和度很低时, 主要是\_\_\_\_\_成核, 将得到\_\_\_\_\_颗粒沉淀。
- 7、碘量法用的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液, 在保存过程中吸收了  $\text{CO}_2$  而发生分解作用：  
$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{HCO}_3^- + \text{S} \downarrow$$





若用此  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定  $\text{I}_2$ , 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  量\_\_\_\_\_ (增大或减小), 从而导致测定结果\_\_\_\_\_ (偏高或偏低)。若加入\_\_\_\_\_ 可防止以上分解作用。

8、根据  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.159 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.522 \text{ V}$ , 判断在酸性溶液中用金属铁还原  $\text{Sn}^{4+}$  时生成\_\_\_\_\_, 而还原  $\text{Cu}^{2+}$  时则生成\_\_\_\_\_。

9、用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  试剂纯度时, 若沉淀吸留(包藏)了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 测定结果\_\_\_\_\_, 若吸留了  $\text{NH}_4\text{Cl}$  则结果\_\_\_\_\_。(填偏高、偏低或无影响)

10、用莫尔法测定  $\text{Cl}^-$  的含量时, 酸度过高, 则\_\_\_\_\_, 碱性太强, 将生成\_\_\_\_\_。

11、写出  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$  溶液的质子条件式:\_\_\_\_\_

12、已知一定量  $\text{K}_3\text{PO}_4$  中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量和  $1.000 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的质量相同, 则与  $\text{K}_3\text{PO}_4$  中 K 的质量相同的  $\text{KNO}_3$  的质量是\_\_\_\_\_ g。

[ $M_r(\text{KNO}_3) = 101.1$ ,  $M_r(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310.1$ ]

13、写出用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的反应方程式:

(1) \_\_\_\_\_

(2) \_\_\_\_\_

14、当  $\text{pH} > 11.0$  时, EDTA 的主要存在形式为\_\_\_\_\_。

15、仪器分析主要分为三大类, 它们是\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

16、双波长分光光度计的输出信号是\_\_\_\_\_。

17、核磁共振法中, 测定某一质子的化学位移时, 常用的参比物质是\_\_\_\_\_。

18、高效液相色谱仪一般都具备储液器、高压泵、\_\_\_\_\_, 进样器、\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、恒温器、记录仪等主要部件。

19、氟离子选择性电极的电极膜是\_\_\_\_\_, 内参比电极是\_\_\_\_\_电极, 内参比溶液是\_\_\_\_\_溶液。

20、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\_\_\_\_\_, 维持离子强度一致和\_\_\_\_\_。



二、选择题（每题 1.5 分，共 39 分）

1、以下情况产生的误差属于系统误差的是-----( )

- (A) 指示剂变色点与化学计量点不一致  
(B) 滴定管读数最后一位估测不准  
(C) 称样时砝码数值记错  
(D) 称量过程中天平零点稍有变动

2、分析  $\text{SiO}_2$  的质量分数得到两个数据:35.01%, 35.42%, 按有效数字规则其平均值应表示为------( )

- (A) 35.215%      (B) 35.22%      (C) 35.2%      (D) 35%

3、浓度相同的下列物质水溶液的 pH 最高的是----- ( )

- (A) NaCl (B) NaHCO<sub>3</sub>  
(C) NH<sub>4</sub>Cl (D) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

4、已知  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  的  $\text{pK}_{\text{a}1}= 2.2$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2}= 6.9$ ,  $\text{pK}_{\text{a}3}= 11.5$ ,则在  $\text{pH}=7.0$  时,溶液中  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{AsO}_4^{3-}]$ 等于------( )

- (A)  $10^{0.4}$       (B)  $10^{-0.4}$       (C)  $10^{-5.2}$       (D)  $10^{-4.8}$

5、 已知 EDTA 的各级解离常数分别为  $10^{-0.9}$ 、 $10^{-1.6}$ 、 $10^{-2.0}$ 、 $10^{-2.67}$ 、 $10^{-6.16}$  和  $10^{-10.26}$ , 在 pH = 2.67~6.16 的溶液中, EDTA 最主要的存在形式是----- ( )

- (A)  $\text{H}_3\text{Y}^-$       (B)  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$       (C)  $\text{HY}^{3-}$       (D)  $\text{Y}^{4-}$

6、已知  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_{a1}=7.6\times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}=6.3\times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}=4.4\times 10^{-13}$ , 若以  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 则第二化学计量点的 pH 约为------( )

- (A) 10.7            (B) 9.7            (C) 7.7            (D) 4.9

7、今欲用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{NaOH}$  来配制  $\text{pH} = 7.20$  的缓冲溶液,则  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{NaOH}$  物质的量之比  $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{NaOH})$  应当是------( )

( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{\text{a}1} \sim \text{p}K_{\text{a}3}$  分别是 2.12, 7.20, 12.36)

- (A) 1:1      (B) 1:2      (C) 2:1      (D) 2:3

8、用 NaOH 标准溶液滴定一元弱酸时,若弱酸和 NaOH 的浓度都比原来增大十倍,则滴定曲线中------( )

- (A) 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均增大  
(B) 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均减小



(C) 化学计量点前 0.1% 的 pH 不变,后 0.1% 的 pH 增大

(D) 化学计量点前 0.1% 的 pH 减小,后 0.1% 的 pH 增大

9、现有 50mL 某二元酸  $H_2X$ ,  $c(H_2X) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,用  $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaOH$  滴定。在加入 25mL NaOH 时, $pH = 4.80$ ;加入 50mL NaOH,即在第一化学计量点时,  $pH = 7.15$ ,则  $K_{a2}$  值为------( )

- (A)  $5.62 \times 10^{-10}$       (B)  $3.2 \times 10^{-10}$       (C)  $8.4 \times 10^{-9}$       (D)  $7.1 \times 10^{-8}$

10、磷以  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  形式沉淀,经过滤、洗涤后用适量 HCl 标准溶液溶解,而后以 NaOH 标准溶液返滴定,选甲基橙为指示剂,指示剂变色时磷与 HCl 的物质的量比  $n(P):n(HCl)$  为------( )

- (A) 1:3      (B) 3:1      (C) 1:1      (D) 1:2

11、称取 0.4829g 合金试样,溶解使其中 Ni 沉淀丁二酮肟镍  $Ni(C_8H_{14}O_4N_4)$  ( $M = 288.84$ ),经过滤,洗涤、烘干、称得质量为 0.2481g。试样中 Ni ( $A_r = 58.69$ ) 的质量分数为...( )

- (A) 10.43%      (B) 51.38%      (C) 25.29%      (D) 5.22%

12、微溶化合物  $A_2B_3$  在溶液中的解离平衡是:  $A_2B_3 \rightleftharpoons 2A + 3B$ 。今已测得 B 的浓度为  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,则该微溶化合物的溶度积  $K_{sp}$  是------( )

- (A)  $1.1 \times 10^{-13}$       (B)  $2.4 \times 10^{-13}$       (C)  $1.0 \times 10^{-14}$       (D)  $2.6 \times 10^{-11}$

13、若  $BaCl_2$  中含有 NaCl、KCl、 $CaCl_2$  等杂质,用  $H_2SO_4$  沉淀  $Ba^{2+}$  时,生成的  $BaSO_4$  最易吸附何种离子?------( )

- (A)  $Na^+$       (B)  $K^+$       (C)  $Ca^{2+}$       (D)  $H^+$

14、用  $(NH_4)_2C_2O_4$  沉淀  $Ca^{2+}$  时,若试液中含有  $Mg^{2+}$ ,为了提高  $CaC_2O_4$  沉淀的纯度应采取的措施是------( )

- (A) 在加热的情况下,慢慢滴加稀  $(NH_4)_2C_2O_4$   
(B) 采用均匀沉淀法,并延长陈化时间  
(C) 缩短陈化时间,并再沉淀一次  
(D) 沉淀时加强搅拌,并增加洗涤次数

15、下列反应中滴定曲线在化学计量点前后对称的是 ------( )

- (A)  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$   
(B)  $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$   
(C)  $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$   
(D)  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$





- 16、 已知在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  中,  $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14 \text{ V}$ , 计算以  $\text{Fe}^{3+}$  滴定  $\text{Sn}^{2+}$  至 99.9%、100%、100.1% 时的电位分别为多少? ----- ( )
- (A) 0.50 V、 0.41 V、 0.32 V  
(B) 0.17 V、 0.32 V、 0.56 V  
(C) 0.23 V、 0.41 V、 0.50 V  
(D) 0.23 V、 0.32 V、 0.50 V
- 17、 用间接碘量法测定  $\text{BaCl}_2$  的纯度时, 先将  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀为  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ , 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的  $\text{KI}$ , 然后用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定, 此处  $\text{BaCl}_2$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的计量关系  $[n(\text{BaCl}_2):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$  为 ----- ( )
- (A) 1:2 (B) 1:3 (C) 1:6 (D) 1:12
- 18、 在用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  法测定  $\text{Fe}$  时, 加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的主要目的是 ----- ( )
- (A) 提高酸度, 使滴定反应趋于完全  
(B) 提高化学计量点前  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位, 使二苯胺磺酸钠不致提前变色  
(C) 降低化学计量点前  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的电位, 使二苯胺磺酸钠在突跃范围内变色  
(D) 有利于形成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  白色丝状沉淀
- 19、 某溶液含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及少量  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ , 今加入三乙醇胺, 调至  $\text{pH}=10$ , 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 滴定, 此时测定的是 ----- ( )
- (A)  $\text{Mg}^{2+}$  量 (B)  $\text{Ca}^{2+}$  量  
(C)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总量 (D)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  总量
- 20、 在  $\text{pH}=10$  含酒石酸(A)的氨性缓冲溶液中, 用 EDTA 滴定同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$ , 已计算得此条件下  $\lg \alpha_{\text{Pb(A)}} = 2.8$ ,  $\lg \alpha_{\text{Pb(OH)}} = 2.7$ , 则  $\lg \alpha_{\text{Pb}}$  为 ----- ( )
- (A) 2.7 (B) 2.8 (C) 3.1 (D) 5.5
- 21、 标定 EDTA 溶液用于滴定  $\text{Ca}^{2+}$  时, 应选择的基准物质和指示剂是 ----- ( )
- (A)  $\text{CaCO}_3$  基准试剂, 钙指示剂 (B)  $\text{CaCO}_3$  基准试剂, 铬黑 T  
(C) 纯铋, 二甲酚橙 (D) 纯 Zn, 二甲酚橙
- 22、 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



23、在实际测定溶液 pH 时,都用标准缓冲溶液来校正电极,目的是消除----- ( )

A. 不对称电位 B. 液接电位 C. 不对称电位和液接电位 D. 温度影响

24、下列化合物中,同时有  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  跃迁的化合物是----- ( )

A. 一氯甲烷 B. 丙酮 C. 1,3-丁二烯 D. 甲醇

25、pH 玻璃电极产生的不对称电位来源于----- ( )

A. 内外玻璃膜表面特性不同  
B. 内外溶液中  $H^+$  浓度不同  
C. 内外溶液的  $H^+$  活度系数不同  
D. 内外参比电极不一样

26、下面说法正确的是----- ( )

A. 当溶液的组成一定时,某一离子有固定的半波电位;  
B. 同一物质具有相同的半波电位;  
C. 极谱半波电位相同的,是同一物质;  
D. 极谱的半波电位随被测离子浓度的变化而变化;

三、解答题 (本题共 36 分)

1、(本题 7 分)简述如何配制浓度  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 标准溶液?

2、(本题 4 分) 在弱碱性溶液中用 EDTA 滴定  $Zn^{2+}$  常使用  $NH_3-NH_4^+$  溶液,其作用是什么?

3、(本题 4 分)以  $K_2Cr_2O_7$  标定  $Na_2S_2O_3$  浓度时,是使用间接碘量法,能否采用  $K_2Cr_2O_7$  直接滴定  $Na_2S_2O_3$  为什么?

4、(本题 5 分)紫外可见光谱分析中,如果两个化合物的吸收光谱有一定重叠,可以采取什么方法分别对它们进行测定? 写出相关公式。

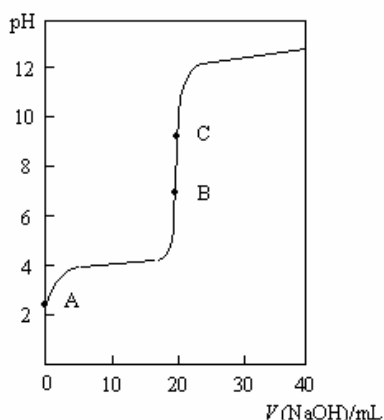
5、(本题 10 分)简述碘量法测铜的原理,加入过量 KI 的作用。为什么临近终点还需加 KSCN?

6、(本题 6 分)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $20.00 \text{ mL}$  相同浓度 HAc 的滴定曲线如下图,写出曲线上 A,B,C 三点滴定体系的组成和  $[H^+]$  的计算式。

点	$V(\text{NaOH})/\text{mL}$	体系组成	$[H^+]$ 计算式
A	0.00		
B	19.98		

C	20.00		
---	-------	--	--





#### 四、计算题 (本题共 33 分)

- (本题 5 分) 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的 pH 值. ( $\text{H}_2\text{SO}_4, K_{a_2} = 0.012$ )
- (本题 10 分) 标定  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 欲消耗 HCl 溶液 25 mL 左右, 应称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  基准物多少克? 从称量误差考虑能否达到 0.1% 的准确度? 若改用硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 为基准物, 结果有如何? ( $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106, M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381$ )
- (本题 6 分) 已知  $\text{KMnO}_4$  标准溶液浓度为  $0.02010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 求  $T_{\text{Fe}^{2+}/\text{KMnO}_4}$  和  $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4}$ . 如果称取试样 0.2718 g, 溶解后将溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 然后用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定, 用去 26.30 mL, 求试样中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数. ( $M_{\text{Fe}^{2+}} = 55.85, M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7$ )
- (本题 5 分) 已知  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ ,  $\varphi^\ominus = 0.80 \text{ V}$ ;  $\text{AgI}(\text{固}) + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$ ,  $\varphi^\ominus = -0.15 \text{ V}$ , 求 AgI 的溶度积(忽略离子强度影响)。
- (本题 7 分)  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  试样 1.234 g, 用 20.00 mL  $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液处理。这时 Pb(IV) 被还原为 Pb(II)。将溶液中和后, 使  $\text{Pb}^{2+}$  定量沉淀为  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ 。过滤, 滤液酸化后, 用  $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$  溶液滴定, 用去 10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用同样的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 用去 30.00 mL。计算试样中 PbO 及  $\text{PbO}_2$  的质量分数。  
( $M_{\text{PbO}} = 223.2, M_{\text{PbO}_2} = 239.0$ )

