

中国科学院研究生院  
2007 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题  
科目名称：分析化学

考生须知：

1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上均无效。
3. 可以使用无字典存储和编程功能的电子计算器。

---

一 选择题（每题 2 分，共 40 分）

- 1 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%
- 2 下列表述中错误的是  
(A) 由于无定形沉淀颗粒小,为防止沉淀穿滤,应选用致密滤纸(慢速)  
(B) 微溶化合物的临界值( $Q/S$ )愈大,则愈不容易均相成核  
(C) 相对过饱和度愈大,分散度愈高  
(D) 均相成核作用是指构晶离子自发形成晶核
- 3  $\text{Fe}^{3+}$ 在某有机相与水相的分配比是 99,今有含 10 mg  $\text{Fe}^{3+}$ 的水溶液,若用等体积该有机溶剂萃取 2 次,则水相中剩余  $\text{Fe}^{3+}$ 的质量是  
(A) 0.03mg      (B) 0.01mg  
(C) 0.003mg      (D) 0.001mg
- 4 在 pH 为 10.0 的氨性溶液中,已计算出  $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}=10^{4.7}$ ,  $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})}=10^{2.4}$ ,  $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=10^{0.5}$ 。则在此条件下  $\lg K'(\text{ZnY})$ 为 [已知  $\lg K(\text{ZnY})=16.5$ ]  
(A) 8.9      (B) 11.8      (C) 14.3      (D) 11.3
- 5 水溶液呈中性是指  
(A) pH = 7      (B)  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$   
(C) pH+pOH = 14      (D) pOH = 7
- 6 某电解质  $\text{MA}(\text{M}^{2+}, \text{A}^{2-})$ 溶液,其浓度  $c(\text{MA}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则该溶液的离子强度为  
(A)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$       (B)  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- (C)  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (D)  $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 7 以下情况需要作移液管绝对体积校正的是
- (A) 称取草酸溶解后定容于 100mL 容量瓶中,移取 25mL 以标定 NaOH 浓度  
(B) 用移液管移取待测酸用 NaOH 标准溶液滴定  
(C) 移取 25mL 标准 HCl 溶液于 250mL 容量瓶,用蒸馏水稀释至标线  
(D) 称取定量硼砂加水 25mL 以标定 HCl 浓度
- 8 以下说法错误的是
- (A) 朗伯-比尔定律只适于单色光  
(B)  $\text{Fe}^{2+}$ -邻二氮菲溶液是红色,应选择红色滤光片  
(C) 紫外区应选择的光源是氢灯  
(D) 摩尔吸光系数  $\epsilon$  值愈大,说明反应愈灵敏
- 9 用挥发法测定某试样的吸湿水时,结果偏高,可能是由于
- (A) 加热的温度过低  
(B) 加热时间不足  
(C) 试样加热后没有冷到室温就称量  
(D) 加热后的称量时间过长
- 10 有两组分析数据,要比较它们的精密度有无显著性差异,则应当用
- (A)  $F$  检验 (B)  $t$  检验 (C)  $u$  检验 (D)  $Q$  检验
- 11 pH 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时,目的在于
- (A) 清洗电极 (B) 活化电极  
(C) 校正电极 (D) 除去沾污的杂质
- 12 原子吸收和原子荧光分析的光谱干扰比火焰发射分析法的光谱干扰
- (A) 多 (B) 相当 (C) 不能确定谁多谁少 (D) 少
- 13 在  $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  混合液中,用 EDTA 法测定  $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  含量时,为了消除  $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  的干扰,最简便的方法是
- (A) 沉淀分离法 (B) 控制酸度法  
(C) 络合掩蔽法 (D) 溶剂萃取法
- 14 海水平均含  $1.08 \times 10^3 \mu\text{g/g}$   $\text{Na}^+$  和  $270 \mu\text{g/g}$   $\text{SO}_4^{2-}$ ,海水平均密度为  $1.02\text{g/mL}$ ,则海水中  $\text{Na}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )为(已知  $A_r(\text{Na})=23.0$ ,  $M_r(\text{SO}_4^{2-})=96.1$ )
- (A)  $4.79 \times 10^{-5}$ ,  $2.87 \times 10^{-6}$  (B)  $1.10 \times 10^{-3}$ ,  $2.75 \times 10^{-4}$

(C)  $4.60 \times 10^{-2}$ ,  $2.76 \times 10^{-3}$

(D)  $4.79 \times 10^{-2}$ ,  $2.87 \times 10^{-3}$

15 图 1~图 4 是分光光度法中常见的图形,它们分别代表什么曲线(填 A、B、C、D)

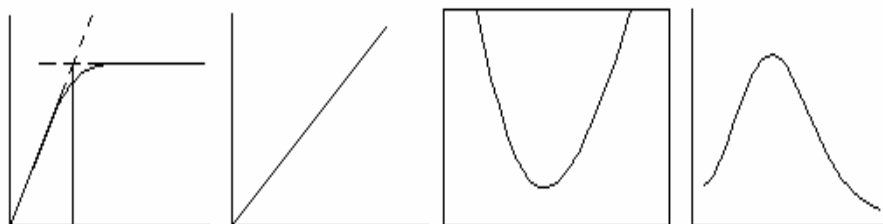


图 1

图 2

图 3

图 4

- (1) 图 1 \_\_\_\_\_ A. 工作曲线  
(2) 图 2 \_\_\_\_\_ B. 吸收曲线  
(3) 图 3 \_\_\_\_\_ C. 络合比法测定络合物组成  
(4) 图 4 \_\_\_\_\_ D. 测量结果的相对误差

16 用双指示剂法测定可能含有 NaOH 及各种磷酸盐的混合液。现取一定体积的该试液,用 HCl 标准溶液滴定,以酚酞为指示剂,用去 HCl 18.02 mL。然后加入甲基橙指示剂继续滴定至橙色时,又用去 20.50mL,则此溶液的组成是

- (A)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (B)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   
(C)  $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$  (D)  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

17 今欲用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  来配制  $\text{pH} = 7.2$  的缓冲溶液,则  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  物质的量之比  $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  应当是 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{pK}_{\text{a}1} \sim \text{pK}_{\text{a}3}$  分别是 2.12, 7.20, 12.36)

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

18  $\text{pH} = 7.00$  的  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  溶液有关组分平衡浓度的关系应该是 (已知  $\text{H}_3\text{AsO}_4$   $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.20$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.00$ ,  $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.50$ )

- (A)  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  (B)  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{HAsO}_4^{2-}]$   
(C)  $[\text{HAsO}_4^{2-}] > [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  (D)  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] > [\text{HAsO}_4^{2-}]$

19 在  $\text{pH} = 5.0$  的六次甲基四胺缓冲溶液中,用 EDTA 滴定  $\text{Pb}^{2+}$ ,化学计量点后  $\text{pPb}$  的叙述中,正确的是

- (A) 与  $\lg K'(\text{PbY})$  和  $c(\text{Pb}^{2+})$  有关 (B) 只与  $\lg K'(\text{PbY})$  有关  
(C) 只与  $c(\text{Y})$  有关 (D) 只与  $c(\text{Pb}^{2+})$  有关

20 已知在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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

Fe<sup>3+</sup> 滴定 Sn<sup>2+</sup> 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

## 二 填空题 (每空 1 分, 共 29 分)

1 以下基准物使用前应选择的方法是(请填 A,B,C,D)

- (1) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> \_\_\_\_\_
- (2) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O \_\_\_\_\_
- (3) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O \_\_\_\_\_
- (4) NaCl \_\_\_\_\_

(A) 500℃ 下灼烧

(B) 室温下空气干燥

(C) 置于相对湿度 60% 下

(D) 在 ~300℃ 灼烧

2 重量分析法对称量形式的要求是 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_。

3 在火焰原子吸收分光光度法中,

化学计量火焰的特点是 \_\_\_\_\_,

富燃火焰的特点是 \_\_\_\_\_,

贫燃火焰的特点是 \_\_\_\_\_。

4 已标定出准确浓度的 NaOH 溶液, 由于保存不当吸收了空气中的少量 CO<sub>2</sub>, 如果用此 NaOH 标准溶液滴定 HAc 溶液, 应使用的指示剂是 \_\_\_\_\_。由于 CO<sub>2</sub> 的影响, HAc 的测定结果将 \_\_\_\_\_。若用它测 HCl 或 NH<sub>4</sub>Cl 混合溶液中的 HCl 含量, 用 \_\_\_\_\_ 作指示剂, 测定结果将 \_\_\_\_\_。

5 实验室为检查某一新方法有无系统误差, 通常可采用 \_\_\_\_\_、 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 等进行对照试验。

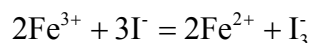
6 用 Fe<sup>3+</sup> 滴定 Sn<sup>2+</sup>, 若浓度均增大 10 倍, 则在化学计量点前 0.1% 时 E \_\_\_\_\_, 化学计量点时 E \_\_\_\_\_, 在化学计量点后 E \_\_\_\_\_ (指增加、减少或不变)。

7 色谱峰越窄, 理论塔板数就越 \_\_\_\_\_, 理论塔板高度就越 \_\_\_\_\_, 柱效能越 \_\_\_\_\_。

8 王水是由 \_\_\_\_\_ 酸和 \_\_\_\_\_ 酸以 \_\_\_\_\_ 比 \_\_\_\_\_ 混合而成, 它具有强烈的氧化性, 是由于反应生成了 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

### 三 计算题 (共 81 分)

- (本题 15 分) 计算  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液的 pH 值 (考虑离子强度的影响)。(  $pK_{a_1}' = 2.95, pK_{a_2}' = 5.41$  )
- (本题 15 分) 称取 1.250 g 纯一元弱酸 HA, 溶于适量水后稀至 50.00 mL, 然后用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液进行电位滴定, 从滴定曲线查出滴定至化学计量点时, NaOH 溶液用量为 37.10 mL。当滴入 7.42 mL NaOH 溶液时, 测得  $\text{pH} = 4.30$ 。计算: (1) 一元弱酸 HA 的摩尔质量; (2) HA 的解离常数  $K_a$ ; (3) 滴定至化学计量点时溶液的 pH。
- (本题 15 分) 某溶液含  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  均为  $2\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在  $\text{pH}=10$  的氨性缓冲溶液中以 KCN 掩蔽  $\text{Zn}^{2+}$ , 用等浓度的 EDTA 滴定 25mL 上述混合溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$ 。若检测终点时的  $\Delta\text{pM}=\pm 0.2$ ,  $\text{TE}=\pm 0.1\%$ , 求应加入的 KCN 质量。(已知  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5, \lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ ,  $\text{Zn-CN}^-$  的  $\lg \beta_4 = 16.7$ ,  $\text{pH}=10$  时  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$ , HCN 离解常数  $K_a=10^{-9.21}$ ,  $M_{\text{KCN}}=65$ )
- (本题 15 分) 计算下列反应的条件平衡常数



已知  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^{\theta'} = 0.545\text{V}$ 。当 25mL  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  与 25 mL  $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{I}^-$  混合后溶液中残留的  $\text{Fe}^{3+}$  还有百分之几? 如何才能做到定量的测定  $\text{Fe}^{3+}$ ?

- (本题 6 分)  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  与  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  等体积混合, 在  $\text{pH}=1.0$  时, 是否有沉淀产生? [ $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=8.64, \text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1.22, \text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=4.19$ ]
- (本题 15 分) 欲测水中钙的含量, 于一预先加有过量  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Y}^{2+}$  和少量铬黑 T (作指示剂) 的 50mL 氨性试样中, 用汞阴极经 0.018 A 的恒电流电解 3.5 min 到达终点 (以 Pt 片为阳极)。(  $M_{\text{CaCO}_3} = 100, F=96487$  )

- 写出工作电极和辅助电极上发生的电极反应
- 计算每毫升水样中含  $\text{CaCO}_3$  多少毫克
- 辅助电极要不要隔离? 为什么?