

山 东 师 范 大 学
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 4 道大题（共计 38 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、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。
4. 考试结束后将本卷装入试题袋内，不得带走，否则以违纪论处。
5. 允许考生自带计算器

* * * * *

一、单项选择题（每空 1.5 分，共 22.5 分）

- 1、从精密度好就可以判断分析结果可靠的前提是（1）
- A、随机误差小 B、系统误差小 C、平均偏差小 D、相对偏差小
- 2、NaOH 标准溶液因保存不当吸收了 CO_2 ，若以此 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 至第二个计量点，则 H_3PO_4 的分析结果将（2）
- A、偏高 B、偏低 C、无影响 D、不能确定
- 3、以甲基橙为指示剂，能用 NaOH 标准溶液直接滴定的酸是（3）
- A、HAc B、HCOOH C、 H_3PO_4 D、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

4、在摩尔浓度相同的下列盐的水溶液中，其缓冲能力最大的是 (4)

A、 NaHCO_3 B、 NaH_2PO_4 C、 Na_2HPO_4 D、 $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

5、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 (5)

A、EDTA 的酸效应

B、金属离子 M 的络合效应

C、金属离子 M 的浓度

D、金属离子 M 的浓度及其络合效应

6、为了测定水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量，以下消除少量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 干扰的方法中，哪种是正确的？ (6)

A、于 $\text{pH}=10$ 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺

B、于酸性溶液中加入 KCN，然后调至 $\text{pH}=10$

C、于酸性溶液中加入三乙醇胺，然后调至 $\text{pH}=10$ 的氨性溶液

D、加入三乙醇胺时，不需要考虑溶液的酸碱性

7、在含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液中，加入何种溶液， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电对将降低（不考虑离子强度的影响） (7)

A、邻二氮菲

B、 NH_4F

C、HCl

D、 H_2SO_4

8、沉淀的类型与聚集速率有关，影响聚集速率的主要因素是 (8)

A、物质的性质

B、过饱和度

C、相对过饱和度

D、溶液的浓度

9、在沉淀形成过程中，与待测离子半径相近的杂质离子常与待测离子一道与构晶离子形成 (9)

A、包藏

B、吸留

C、继沉淀

D、混晶

10、 Ag_2CrO_4 在 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中的溶解度较在 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度 (10)

A、大

B、小

C、相等

D、不能确定

11、 $\text{pH}=4$ 时用摩尔法测定 Cl^- 含量，将使结果 (11)

A、偏高 B、不影响 C、偏低 D、不能确定

12、 有两组分析数据，要比较它们的测量精密度有无显著差异，应当选用 (12)

A、F 检验 B、t 检验 C、Q 检验 D、w 检验

13、用等体积萃取，要求进行两次萃取后，其萃取率大于 95%， 则其分配比必须大于 (13)。

A、10 B、7 C、3.5 D、2

14、下述情况中，使分析结果产生负误差的是 (14)。

A、以盐酸标准溶液滴定某碱样，所用滴定管未洗净，滴定时内壁挂液珠；

B、用于标定标准溶液的基准物质在称量时吸潮

C、滴定时速度过快，并在达到终点后立即读取滴定管读数

D、测定 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量时，硼砂失去部分结晶水。

15、 若两电对在反应中的电子转移数分别为 1 和 2， 为使反应完全程度达到 99.9%，两电对的条件电位差至少应大于 (15)。

A、0.09V B、0.18V C、0.27V D、0.36V

二、填空题 (每空 1.5 分，共 22.5 分)

1、如果碱式滴定管的橡皮管内有气泡，可以用 (1) 排除之，使用碱式滴定管时，要捏橡皮管中的玻璃珠所在部位的 (2) 处。

2、某弱酸型指示剂在 $\text{pH}=4.5$ 的溶液中呈现蓝色，在 $\text{pH}=6.5$ 的溶液中呈现黄色，这个指示剂所电离常数约为 (3)。

3、某有色络合物在下列浓度范围内符合朗伯—比尔定律，若比色皿的厚度不变，当有色络合物的浓度为 c 时的透光率为 t ，则当浓度为 $2c$ 时的透光率为 (4)。

4、用重铬酸钾法测定溶液中铁的含量时，用二苯胺磺酸钠作指示剂，在溶液中加入磷酸的作用是 (5)，在终点时溶液颜色变化为 (6)。

5、在分光光度法中，吸光度在 (7) 范围内浓度测定的相对误差较小。

- 6、在沉淀滴定法中，佛尔哈德法测定 Cl^- 时，需加入 (8) 保护 AgCl 沉淀不被溶解。
- 7、分析化学的任务是 (9)。
- 8、化学试剂的纯度级别包括 (10)。
- 9、 KMnO_4 溶液对 (11) 的光吸收最强。
- 10、某样品平行测定 10 次，其随机测量误差下降 (12)。
- 11、采用碘量法测定铜合金中铜含量时，溶解试样最简便的试剂是 (13)。
- 12、紫外可见吸收光谱研究的是分子的 (14) 跃迁。
- 13、在分光光度法中，如果显色剂有颜色，可以用 (15) 作参比溶液。

三、计算题 (每题 15 分，共 75 分)

1、称取铁矿试样 $0.5000 \pm 0.0002 \text{g}$ ，溶解后将全部铁还原为亚铁，用 $0.01500 \pm 0.00003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至化学计量点，消耗 $33.45 \pm 0.04 \text{ ml}$ ，求试样中 Fe 的质量分数及其最大误差。 [$\text{Ar}(\text{Fe})=55.85$]。

2、计算 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 混合溶液的 pH 值。

已知 $K_{\text{HCOOH}}=1.8 \times 10^{-4}$ 。

3、取 25.00 ml 苯甲酸溶液，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定，错误地选用甲基红作指示剂，滴定至变色点为终点，消耗 NaOH 溶液 20.70 ml 。

(1) 计算滴定误差，

(2) 计算苯甲酸溶液的原始浓度(两位有效数字即可)，

3) 根据你所了解，应当选用什么作指示剂。

已知：苯甲酸的 $K_{\text{a}}=6.31 \times 10^{-5}$ ，甲基红的 $\text{p}K_{\text{a}}=5.20$

4、 $\text{pH}=5.5$ 时，用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 滴定 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 混合溶液中 Zn^{2+} ，加入 NH_4F 1 克，用某指示剂(HIn)指示滴定终点。

(1) 通过计算说明可否掩蔽 Al^{3+} 而滴定 Zn^{2+} ？

(2) 终点误差是多少？

已知 $\log K_{\text{AlY}}=16.3$ ， $\log K_{\text{ZnY}}=16.5$ ； $\text{pH}=5.5$ 时， $\log \alpha_{\text{Y}(\text{H})}=5.51$ ， $\log K'_{\text{ZnIn}}=5.7$ ； NH_4F 的分子量为 37.03， AlF_6^{3-} 的各级积累稳定常数 β_{1-6} 分别为 1.4×10^6 、 1.4×10^{11} 、 1.0×10^{15} 、 5.6×10^{17} 、 2.3×10^{19} 、 6.9×10^{19} ，假定终点时的总体积为 100 毫升。

5、以 $0.100 \text{ mol.l}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 $20.00 \text{ ml } 0.0500 \text{ mol.l}^{-1} \text{I}_2$ 溶液(含 $\text{KI } 1 \text{ mol.l}^{-1}$)，计算滴定至 50%、100%、200%时体系的平衡电位。

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.545 \text{V}, E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\ominus = 0.080 \text{V}。$$

四、问答题（每题 6 分，共 30 分）

1、欲测定土壤中以 NH_4^+ 型体存在的氮素，将称取的土壤试样进行浸泡，使 NH_4^+ 完全转入溶液，再将所得试液转移至蒸馏烧瓶中，加入 40%NaOH 溶液后立即密封，并加热煮沸，将所产生的 Hn_3 蒸出，蒸出的 NH_3 通常可用两种不同的酸溶液吸收；一种是以 H_3BO_3 溶液吸收；另一种是以 H_2SO_4 溶液吸收，由上述两种酸溶液吸收所得的吸收液，均可应用酸碱滴定法测得 NH_3 的含量。就上述测氮的方法，回答以下问题：

1)上述两种不同酸的吸收液，应各选何种滴定剂进行滴定(假定吸收 NH_3 后产物的浓度为 0.1 mol.l^{-1})

2) 以滴定剂滴定上述两种不同吸收液，测定 NH_3 时，哪一种是间接滴定法？

哪一种是返滴定法？写出两种吸收液的滴定反应方程式。

3) 吸收 NH_3 时可取的两种酸的溶液，哪一种需要知道准确的浓度和体积？为什么？

4) 滴定 H_3BO_3 吸收液时，如有甲基橙、甲基红、甲基红—溴甲酚绿三种指示剂，选用哪种最合适。

2、简述实验室中配制铬酸洗液的操作步骤；如何使用它才比较合理，失效时有什么外观现象。

3、在酸碱滴定、络合滴定、氧化—还原滴定、沉淀滴定中，对摇动三角瓶中的溶液的强度各有什么需要考虑的因素。

4、络合滴定的方式有：直接滴定、返滴定、置换滴定、间接滴定。请简述各种滴定方式的应用条件（或情况）。

5、在光度分析中，需配制 $1.000 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液 100ml，简述溶液配制过程。[Mr ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 294.18] 。