

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

允许使用计算器

- 注意事项：1. 本试卷共四道大题（共计 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。
- *****

一. 单项选择题（每小题 1.5 分，共 30 分）

1. 滴定分析中，下列情况，哪种导致系统误差（1）

- A. 试样未充分混匀 B. 滴定管未洗涤干净
C. 砝码未校准 D. 滴定时有液滴溅出

2. 将下列溶液，用纯水稀释 10 倍，其中 pH 值变化最大的是（2）

- A. 0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.1 mol/L NH_4Cl
B. 0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
C. 0.1 mol/L 的 HAc
D. 0.1 mol/L HCl

3. 林是 NaOH 溶液的基准物质邻苯二甲酸氢钾中混有少量邻苯二甲酸，用此基准溶液测定样品时，导致结果（3）
- A. 偏高 B. 偏低 C. 无影响 D. 不确定
4. 用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定 0.1000 mol/L HCOOH ($pK_a = 3.74$) 对此滴定选用的指示剂是（4）
- A. 酚酞 ($pK_a = 9.1$) B. 溴酚蓝 ($pK_a = 4.1$)
C. 甲基橙 ($pK_a = 3.41$) D. 中性红 ($pK_a = 7.4$)
5. 直接络合滴定法，终点呈现的颜色是（5）
- A. EDTA 与被测金属离子形成络合物的颜色
B. 金属指示剂与被测金属离子形成金属络合物的颜色
C. 游离金属指示剂的颜色
D. A + C 项的混合色
6. 某矿石中含有 60% 左右的铁，要求测定的相对误差为 0.2%，用下列哪种方法测定？（6）
- A. 邻菲罗啉光度法 B. EDTA 络合滴定法
C. $K_2Cr_2O_7$ 滴定法 D. 原子吸收光谱法

7. 在 pH=10 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中，用 EDTA 测定含 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 及少量 $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ 的溶液，加入三乙醇胺，此时测得的是 (7)
- A. $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 的含量 B. Ca^{2+} 的含量 C. Mg^{2+} 的含量
D. $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ 的含量 E. $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ 的含量
8. 在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中，用 Ce^{4+} 消耗 Fe^{2+} ，已知 $E^\ominus_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = 1.44 \text{ V}$, $E^\ominus_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V}$ ，计算 Fe^{2+} 的电势 E_{sp} 是 (8)
- A. 1.01 V B. 2.01 V C. 1.06 V D. 0.98 V
9. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液时，溶液的浓度不应过低，原因是 (9)
- A. 使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解 B. MnO_4^- 不与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应
C. MnO_4^- 分解析出 O_2 D. MnO_4^- 分解析出 MnO_2
10. 碘量法测铜合金中的铜时，析出的 I_2 大部分被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗后，再加入 NH_4SCN ，目的是 (10)
- A. $\text{CuSCN} \downarrow$ 吸附 I_2 的倾向大于 CuI ，减少测定误差
B. $\text{CuSCN} \downarrow$ 不吸附 I_2 ，使测定误差更小
C. 将 CuI 转化为 CuSCN ，析出等量的 I_2
D. 使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ，消除 Fe^{3+} 的干扰
11. 在重量分析中，若杂质离子和待测离子半径相近，导致生成的沉淀不纯，主要因为形成物沉淀是 (11)

A. 色来 B. 沉沉淀 C. 混晶 D. 表面吸附

12. 佛尔哈德法返滴测定 Cl^- 离子，用铁铵矾作指示剂。到达终点后，随着摇动溶液，红色又消失。但测定 Br^- 则无上述现象，原因是（12）

- A. 滴定前加入了过量的 AgNO_3 溶液，生成了 $\text{AgSCN} \downarrow$ 。
- B. AgBr 的溶解度比 AgSCN 小， AgBr 不能被转化 AgSCN 。
- C. SCN^- 不被 AgBr 吸附，与 Fe^{3+} 生成有色络合物。
- D. 滴定是在酸性介质中进行，不生成 AgSCN

13. 某吸附指示剂的 $\text{pK}_a = 7.0$ ，以法扬司法测定 Cl^- 时的 pH 应控制在（13）

- A. $\text{pH} < 7.0$ B. $\text{pH} > 7.0$ C. $7.0 < \text{pH} < 10.0$ D. $\text{pH} > 10.0$

14. Fe^{3+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+ 离子与阴离子树脂进行交换，其亲合力顺序为（14）

- A. $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$
- B. $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$
- C. $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Li}^+$
- D. $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Li}^+$

15. I_2 在有机相和水相中分配系数为8.00，若60.00ml浓度为0.1000 mol/L I_2 的水相与100.00 ml有机相振荡达平衡，则10.00 ml有机相需多少ml 0.06000 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液与之作用（15）

- A. 15.30 ml.
- B. 18.60 ml.
- C. 10.60 ml.
- D. 18.90 ml

16. 柚星色剂R在不同的pH下显示不同的颜色如下：

pH 1-3 (黄色) pH 3-7 (橙色) pH 7-10 (红色)

R与金属离子M结合后形成红色络合物，该反应应在何种酸性条件下进行 (16)

- A. 强酸性溶液 B. 强碱性溶液 C. 中性溶液 D. 弱碱性溶液

17. 卡尔费休法可测定有机和无机物中的水，滴定时标准溶液，即费休试剂是 (17)

- A. $I_2 + SO_2 + C_5H_5N \xrightarrow{\text{混合液}}$ B. $I_2 + SO_2 + CH_3OH \xrightarrow{\text{混合液}}$
C. I_2 中性溶液 D. $I_2 + SO_2 + C_5H_5N + CH_3OH \xrightarrow{\text{混合液}}$

18. 下列何种基准物质不能在烘箱内烘干 (18)

- A. 邻苯二甲酸氢钾 B. 草酸钠 C. 碳酸钙 D. 碳酸钠

19. 已知某溶液的pH = 10.28, 氧离子浓度的正确值 (19)

- A. 5.2×10^{-11} B. 5.24×10^{-11} C. 5.248×10^{-11} D. 5×10^{-11}

20. 滴定分析要求相对误差为 $\pm 0.1\%$, 若称取试样的绝对误差为 ± 0.0002 g, 则至少称取试样 (20)

- A. 0.1 g B. 0.2 g C. 0.3 g D. 0.4 g

二、填空题 (每空 1.5 分, 共 30 分)

1. 判断下列情况, 造成何种误差 (系统, 偶然)

- A. 称量过程中，天平零点略有变动 ①
- B. 蒸馏水中含有微量被测物质 ②
- C. 15°C下配制的标准溶液在25°C下使用 ③
2. 1mol/L的NH₃·H₂O与1mol/L的HAc等体积混合，pH值为 ④ (HAc的K_a=1.8×10⁻⁵, NH₃的K_b=1.8×10⁻⁵)
3. 有一磷酸盐混合试样，用标准HCl溶液滴定至酚酞终点时，消耗V₁ml，再用甲基橙作指示剂，继续滴定又消耗V₂ml，推V₁和V₂的关系，判断试样的组成。
- A. V₁=V₂，试样组成为 ⑤
- B. V₁<V₂，试样组成为 ⑥
4. 0.20mol/L NaOH溶液50.0ml，加入50.0ml 0.40mol/L HAc溶液，此溶液的pH ⑦ (HAc的K_a=1.8×10⁻⁵)
5. 在pH=3.5时，用EDTA测M³⁺，需加入过量的EDTA并加热，这是因为 ⑧ 和 ⑨。将溶液调至pH5~6，用二甲酚橙作指示剂，用标准Zn²⁺溶液滴定剩余的EDTA。
6. pH=4.00时，用2.0×10⁻³mol/L EDTA滴定2.0×10⁻³mol/L Zn²⁺溶液，此时， $\log K'_{ZnY}$ 为 ⑩，能否准确滴定 ⑪ (已知 $\log K_{ZnY}=16.50$, pH=4.00时 $\log \alpha_Y(H)=8.44$)
7. 在pH=10氨缓冲溶液中，用EBT作指示剂滴定Cu²⁺

用EDTA

为提高指示剂变色的敏锐性，常加入少量的 (12)。
其原因是 (13)。

8. 用 $K_2Cr_2O_7$ 测定砂石中的铁，用浓 HCl 溶解矿样后，用 Sn^{2+} 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，再加入 $H_2SO_4 - H_3PO_4$ 混酸，用二苯胺磺酸钠为指示剂，用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定。加入 H_3PO_4 的目的是 (14) 和 (15)。

9. 均匀沉淀法是通过 (16) 产生沉淀剂，使沉淀缓慢析出，获得纯净的沉淀。

10. 用 $25.5 \mu g / 50.0 \text{ ml}$ 的 Fe^{2+} 溶液，用邻二氮菲光度法测定，用 2 cm 吸收池，在某波长下测得 $T = 50.5\%$ ，
 Fe -邻二氮菲络合物的摩尔吸光系数为 (17)
摩尔吸收度是 (18) (Fe 的相对厚度为 55.85)

11. 在双波长分光光度法中，当吸收池长度固定时，
(19) 与被测组分的浓度成正比。

12. 玻璃 pH 电极用完后，应当 (20)。

三. 计算题 (每小题 15 分，共 75 分)

1. 计算 CdS 在(1)纯水中和(2) $[NH_3] = 0.10 \text{ mol/L}$ 溶液中的溶解度 (已知 $K_{sp,CdS} = 8 \times 10^{-27}$ ， H_2S 的 $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$
 $K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。 $Cd(NH_3)_6^{2+}$ 的 $\beta_1 = 10^{2.60}$ ， $\beta_2 = 10^{4.65}$ ， $\beta_3 = 10^{6.04}$
 $\beta_4 = 10^{6.92}$ ， $\beta_5 = 10^{6.60}$ ， $\beta_6 = 10^{4.90}$)

2. 含有浓度皆为 0.0200 mol/L 的 Zn^{2+} , Al^{3+} 溶液, 在 $\text{pH}=5.5$ 时加入 NH_4F , 使终点时 $[\text{F}^-] = 0.10 \text{ mol/L}$, 用 0.02000 mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} , 二甲酚橙作指示剂, 求终点误差.

已知 $\log K_{\text{ZnY}} = 16.5$, $\log K_{\text{AlY}} = 16.3$. $\text{pH } 5.5$ 时, $\log \alpha_{\text{Y(H)}} = 5.6$
 $\log K'_{\text{ZnIn}} = 5.7$. AlF_6^{3-} 的 $\log \beta_1 \sim \beta_6$ 分别为 $6.10, 11.15, 15.00$
 $17.00, 19.40, 19.70$.

3. 将 0.2000 克仅含有 KMnO_4 和 K_2CrO_4 的样品, 溶于水, 酸化, 加过量 KI , 析出的 I_2 用 0.2000 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 用去 30.00 ml , 求 KMnO_4 和 K_2CrO_4 的质量分数.

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158.03 \quad M_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 194.20$$

4. 4.0000 克 NH_4NO_3 样品, 溶于水定容至 500 ml , 准确移取 25.00 ml , 加入 10 ml 甲酚, 用酚酞作指示剂, 用 0.1000 mol/L 的 NaOH 溶液滴至终点消耗 24.25 ml , 若 NH_4NO_3 样品中含 2.2% 的湿存水, 问将之换算为干样物质时, NH_4NO_3 的百分含量是多少?

$$M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80.04$$

5. 某酸碱指示剂 HIn , $C_{HIn} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 在 620 nm 处, 用 1cm 吸收池, 在不同 pH 值的缓冲溶液中测得如下数据

pH	2.0	4.30	8.00
A(吸光度)	0.78	0.41	0.20

求该指示剂的变色范围。
理论

四. 问答题 (15分)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液配制与标定的主要步骤如下:

称取一定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 溶于一定体积的新煮沸并冷却的
蒸馏水中, 加入少量 Na_2CO_3 , 混匀。准确吸取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
①

标准溶液于碘量瓶中, 在酸性条件下, 加入 KI , 在暗处放置5分钟, 用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液滴定至淡黄色
②

再加入淀粉指示剂, 再滴至无色, 即为终点。
③

若滴定至终点后, 又变兰色, 应另取一套重新标定。
④

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液不宜长期保存, 若变混浊, 应另配
⑤ 滴定液, 重新标定。
⑥

说明数字标示处所采用的步骤, 或产生现象的原因。