



www.kaoyan.com



青 岛 科 技 大 学

二 〇 一 〇 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 53 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. 平行测定结果的精密度高，其准确度不一定高，因为可能存在_____；但准确度高的分析结果，一定需要_____，即_____是保证准确度的先决条件。
2. 按有效数字修约规则将 2.45651 和 2.4565 修约为四位有效数字时，分别为_____和_____。
3. 用强碱滴定弱酸，当酸的浓度一定时，酸愈强(K_a 值愈大)，滴定反应的完全程度愈____,突跃范围也愈_____。
4. 20 mL 0.50 mol/L H_3PO_4 溶液与 5.0 mL 1.0 mol/L 的 Na_3PO_4 溶液相混合后，其 pH 是_____。
(H_3PO_4 的 $pK_{a1} \sim pK_{a3}$ 分别是 2.12, 7.20, 12.36)
5. 佛尔哈德法测定 Ag^+ 时，酸度一般控制在_____范围。若酸度过低，_____易水解。
6. 在重量分析法中，影响沉淀溶解度的因素很多，主要因素有____、____、____、____等。
- 7 某二元酸 H_2A 的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为 4.60 和 8.40, 在分布曲线上 H_2A 与 HA^- 曲线交点 pH 为____, HA^- 与 A^{2-} 曲线交点的 pH 为_____。
8. 下列现象各是什么反应？(填 A,B,C,D)
 - (1) MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} 时, Cl^- 的氧化被加快 _____;
 - (2) MnO_4^- 滴定 $C_2O_4^{2-}$ 时, 速度由慢到快 _____。

(A) 催化反应

(B) 自动催化反应

(C) 副反应

(D) 诱导反应





www.kaoyan.com



9. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位在加入 HCl 后会_____；加入 NH_4F 会_____ (填增加、降低或不变)。
10. 在碘量法测定铜的反应中, KI 的作用是_____、_____、_____。
11. NaOH 溶液浓度标定后由于保存不妥吸收了 CO_2 , 以此标准溶液测定草酸摩尔质量时, 结果_____；若以此标准溶液测定 H_3PO_4 浓度(甲基橙指示剂)其结果_____。(填偏高、偏低或无影响)
12. 在配位(也称络合)滴定中, 随着滴定反应的进行, 溶液的酸度会逐渐_____, 这不仅是_____ $\lg K'_{\text{MY}}$, 还会_____pM, 导致终点误差变大, 甚至不能准确滴定。因此需要加入_____控制溶液酸度。
13. 气相色谱分析条件选择时应考虑的三个温度是_____温度; _____温度和_____温度。
14. 有机化合物共轭双键数目增多时, 其紫外吸收带将发生_____变化。
15. 直接电位法测 F⁻时, 试样及标液中加入 TISAB 的作用是_____、_____和_____。
16. 火焰原子吸收法分析水样中钙含量时, 在测试溶液中加入 SrCl_2 , 其作用是_____。
17. 高效液相色谱仪通常包括载液系统、_____、柱系统、_____和记录器五部分。
18. 直接电位法测定结果的浓度相对误差与_____及_____有关, 被测离子所带电荷高, 相对误差_____ (填大、小或无影响)。
19. 色谱分析时, 选择固定液的一般原则是_____原则, 所以分离分析极性组分试样时, 应选择_____固定液, 极性大的组分_____ (填先或后) 流出色谱柱。

二、选择题 (每题 1.5 分, 共 36 分)

1. 欲配制 As_2O_3 标准溶液以标定 0.02 mol/L KMnO_4 溶液, 如要使标定时两种溶液消耗的体积大致相等, 则 As_2O_3 溶液的浓度约为----- ()
- (A) 0.016 mol/L (B) 0.025 mol/L (C) 0.032 mol/L (D) 0.050 mol/L
2. 用 HCl 标液测定硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)试剂的纯度有时会出现含量超过 100%的情况, 其原因是----- ()
- (A) 试剂不纯 (B) 试剂吸水 (C) 试剂失水 (D) 试剂不稳, 吸收杂质

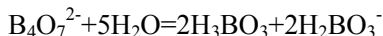




www.kaoyan.com



3. 硼砂与水的反应是:



用硼砂标定 HCl 时,硼砂与 HCl 的化学计量比为----- ()

- (A) 1:1 (B) 1:2 (C) 1:4 (D) 1:5

4. 以下物质必须采用间接法配制标准溶液的是----- ()

- (A) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (B) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (C) Zn (D) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5. 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) $\bar{x} = 55.10$ $s = 0.20$

6. 相同浓度的 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种碱性物质水溶液, 其碱性强弱(由大至小)的顺序是----- ()

(已知 H_2CO_3 : $\text{p}K_{a1} = 6.38$, $\text{p}K_{a2} = 10.25$, H_2S : $\text{p}K_{a1} = 6.88$, $\text{p}K_{a2} = 14.15$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $\text{p}K_{a1} = 1.22$, $\text{p}K_{a2} = 4.19$)

- (A) $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (B) $\text{S}^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$
 (C) $\text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (D) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

7. 有甲、乙、丙三瓶同体积同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 若用 HCl 或 NaOH 调节至同样 pH, 最后加水至同样体积, 此时三瓶中 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 的关系是----- ()

- (A) 甲瓶最小 (B) 乙瓶最大
 (C) 丙瓶最小 (D) 三瓶相等

8. 欲配制 pH=5.1 的缓冲溶液, 最好选择----- ()

- (A) 一氯乙酸 ($\text{p}K_a = 2.86$) (B) 氨水 ($\text{p}K_b = 4.74$)
 (C) 六次甲基四胺 ($\text{p}K_b = 8.85$) (D) 甲酸 ($\text{p}K_a = 3.74$)

9. 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

10. 下列溶液用酸碱滴定法能准确滴定的是----- ()

- (A) 0.1 mol/L HF ($\text{p}K_a = 3.18$)
 (B) 0.1 mol/L HCN ($\text{p}K_a = 9.21$)
 (C) 0.1 mol/L NaAc [$\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74$]
 (D) 0.1 mol/L NH_4Cl [$\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.75$]

11. 现有一含 H_3PO_4 和 NaH_2PO_4 的溶液, 用 NaOH 标准溶液滴定至甲基橙变色, 滴定体积为

a (mL)。同一试液若改用酚酞作指示剂，滴定体积为 b (mL)。则 a 和 b 的关系是----- ()

- (A) $a > b$ (B) $b = 2a$ (C) $b > 2a$ (D) $a = b$





www.kaoyan.com



12. 反应 $2A^{+} + 3B^{4+} \rightarrow 2A^{4+} + 3B^{2+}$ 到达化学计量点时电位是 ----- ()
- (A) $[\varphi^{\ominus}(A) + \varphi^{\ominus}(B)]/2$ (B) $[2\varphi^{\ominus}(A) + 3\varphi^{\ominus}(B)]/5$
- (C) $[3\varphi^{\ominus}(A) + 2\varphi^{\ominus}(B)]/5$ (D) $6[\varphi^{\ominus}(A) - \varphi^{\ominus}(B)]/0.059$
13. (1) 用 0.02 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.1 mol/L Fe^{2+} 溶液
(2) 用 0.002 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定 0.01 mol/L Fe^{2+} 溶液
上述两种情况下其滴定突跃将是 ----- ()
- (A) 一样大 (B) (1)>(2)
(C) (2)>(1) (D) 缺电位值, 无法判断
14. 用重量法测定试样中的砷, 首先使其形成 Ag_3AsO_4 沉淀, 然后转化为 $AgCl$, 并以此为称量形式, 则用 As_2O_3 表示的换算因数是----- ()
- (A) $M_r(As_2O_3)/M_r(AgCl)$ (B) $2M_r(As_2O_3)/3M_r(AgCl)$
(C) $3M_r(AgCl)/M_r(As_2O_3)$ (D) $M_r(As_2O_3)/6M_r(AgCl)$
15. 已知乙二胺(L)与 Ag^+ 形成络合物的 $\lg\beta_1$ 和 $\lg\beta_2$ 分别为 4.7 和 7.7, 当 $[AgL]$ 达最大值时的 $[L]$ 为----- ()
- (A) $10^{-4.7}$ (B) $10^{-3.9}$ (C) $10^{-2.7}$ (D) $10^{-3.0}$
16. 用 EDTA 直接滴定有色金属离子, 终点所呈现的颜色是----- ()
- (A) 指示剂-金属离子络合物的颜色
(B) 游离指示剂的颜色
(C) EDTA-金属离子络合物的颜色
(D) 上述 B 与 C 的混合颜色
17. 用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 时, 消除 Fe^{3+} 干扰宜采用----- ()
- (A) 加 NaOH (B) 加抗坏血酸
(C) 加三乙醇胺 (D) 加氰化钾
18. 测定银时为了保证 $AgCl$ 沉淀完全, 应采取的沉淀条件是----- ()
- (A) 加入浓 HCl (B) 加入饱和的 NaCl
(C) 加入适当过量的稀 HCl (D) 在冷却条件下加入 $NH_4Cl + NH_3$
19. 原子化器的主要作用是----- ()
- A. 将试样中待测元素转化为基态原子 B. 将试样中待测元素转化为激发态原子
C. 将试样中待测元素转化为中性分子 D. 将试样中待测元素转化为离子
20. 物质的紫外-可见吸收光谱的产生是由于----- ()
- A. 原子核内层电子的跃迁 B. 原子核外层电子的跃迁
C. 分子的振动 D. 分子的转动
21. 在气液色谱中, 色谱柱的使用上限温度取决于----- ()
- A: 样品中沸点最高组分的沸点; B: 样品中各组分沸点的平均值;
C: 固定液的沸点; D: 固定液的最高使用温度





www.kaoyan.com



22. 在核磁共振中, 要引起原子核能级跃迁所需的外界能量相当于----- ()
A: 射频场(无线电波)能量; B: 红外光能量; C: 紫外光能量; D: X-射线能量
23. 检查甲醇中是否含有杂质苯的污染, 最简便快速的方法是: ----- ()
A: 高效液相色谱法; B: 气相色谱法; C: 紫外光谱法; D: 质谱法
24. 衡量色谱柱总分离效能的指标是----- ()
A: 分离度; B: 分配系数; C: 塔板数; D: 保留指数

三、问答题 (本题 32 分)

1. (6 分) 简述系统误差的产生原因及减免方法。
2. (5 分) 简述晶型沉淀的沉淀条件。
3. (8 分) 请写出重铬酸钾法测定铁的滴定反应式和滴定条件, 加入 H_3PO_4 有何作用?
4. (7 分) 什么是金属指示剂的封闭与僵化? 如何避免?
5. (6 分) 极谱定量分析的理论依据是什么? 常用分析方法有哪几种? 使用时应注意些什么?

四、计算题 (37 分)

1. (5 分) 某 100 mL 缓冲溶液, HB ($\text{pK}_a = 5.30$) 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向此缓冲溶液中加入 0.200 g NaOH (忽略体积的变化) 后, pH 为 5.60。问该缓冲溶液原来 pH 为多少?
2. (5 分) 将 1.000 g 钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。加入 25.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液。然后用 $0.01800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液 7.00 mL 回滴过量 FeSO_4 。求钢中铬的质量分数。(已知 $M_{\text{Cr}} = 52.00$)
3. (9 分) 有 3 份用 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 和惰性物质配成的未知样品各 1.000 g 。分别用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定, 由下列数据计算每种样品的组成。
- (1) 酚酞作指示剂, 终点时消耗 HCl 溶液 24.32 mL ; 另取一份用甲基橙作指示剂, 终点时消耗 HCl 溶液 48.64 mL 。
- (2) 酚酞时颜色不变, 加入甲基橙, 终点时消耗 HCl 溶液 38.47 mL 。
- (3) 酚酞作指示剂终点时消耗 HCl 溶液 15.29 mL ; 继以甲基橙作指示剂, 终点时又消耗 HCl 溶液 33.19 mL 。(已知 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105.99$, $M(\text{NaHCO}_3) = 84.007$)
4. (8 分) 用 $0.01060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取 100.00 mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{pH} = 10$ 时滴定, 消耗 EDTA 标准溶液 31.30 mL 。另取一份 100.00 mL 水样, 加入 NaOH 呈强碱性, 使 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 以钙指示剂指示终点, 用 EDTA 标准溶液滴定, 用去 19.20 mL , 试计算:
- (1) 水的总硬度 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)
- (2) 水中钙和镁的含量 (以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{MgCO}_3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)

已知: $M(\text{CaCO}_3) = 100.09$, $M(\text{MgCO}_3) = 84.31$



www.kaoyan.com







www.kaoyan.com



5. (10分) 在 1.00 cm 比色皿中测得下列数据:

溶液	浓度/ mol·L ⁻¹	吸光度 (450 nm)	吸光度 (700 nm)
A	5.0×10^{-4}	0.800	0.100
B	2.0×10^{-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

