

# 扬州大学

## 2020 年硕士研究生招生考试初试试题 ( A 卷)

科目代码 631 科目名称 分析化学

满分 150

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上

均无效; ③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

### 一、选择题 (共 15 题, 每小题 2 分, 共 30 分)

- 指出下列表述中错误的是  
A. 置信水平愈高, 测定的可靠性愈高  
B. 置信水平愈高, 置信区间愈宽  
C. 置信区间的大小与测定次数的平方根成反比  
D. 置信区间的位置取决于测定的平均值
- 用标准 NaOH 溶液滴定同浓度的 HCl, 若两者的浓度均增大 10 倍, 以下叙述滴定曲线 pH 突跃大小, 正确的是  
A. 化学计量点前 0.1% 的 pH 减小, 后 0.1% 的 pH 增大;  
B. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均增大;  
C. 化学计量点前后 0.1% 的 pH 均减小;  
D. 化学计量点前 0.1% 的 pH 不变, 后 0.1% 的 pH 增大;
- $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Ag}^+$  都可与二氮杂菲、溴苯三酚红生成有色的三元配合物, 若相同质量的  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Ag}^+$  在各自的最大吸收波长处测得相同的吸光度值(比色皿厚度相同), 则上述显色剂对  $\text{Ag}^+$  显色反应的灵敏度与  $\text{Al}^{3+}$  相比为 (已知  $M_{\text{Ag}} = 107.9 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol}$ )  
A. 高;            B. 低;            C. 相等;        D. 不能确定
- 用甲醛法测定铵盐中氮 ( $MW_{\text{N}} = 14.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 的含量。0.15 g 试样耗去  $20 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液, 则试样中 N 的含量约为:  
A. 40%;            B. 23%;            C. 19%;            D. 9%
- 用 HCl 溶液滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  至生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  时的溶液应选择  $[\text{H}^+]$  的计算公式为:  
A.  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c}$ ;            B.  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ ;  
C.  $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_b}}$ ;            D.  $[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot c}{K_{b2}}$
- 用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  至第一化学计量点, 此时可选用的指示剂是:  
A. 甲基橙;        B. 甲基红;        C. 酚酞;        D. 中性红(6.8~8.0)
- 为使反应  $2\text{A}^+ + 3\text{B}^{4+} = 2\text{A}^{4+} + 3\text{B}^{2+}$  完全度达到 99.9%, 两电对的条件电位差至少大于  
A. 0.1V            B. 0.12V            C. 0.15V            D. 0.18V
- 符合朗伯比尔定律的一有色溶液, 通过 1cm 比色皿, 测得透射比为 80%, 若通过 5cm 的比色皿, 其透射比为  
A. 80.5%            B. 40.0%            C. 32.7%            D. 67.3%
- 用 NaOH 标准溶液滴定 HCl, 若 NaOH 滴定速度过快, 且一到终点立即读数, 将使 HCl 溶液的浓度。

A.无影响                      B.偏低                      C. 偏高                      D.可能偏高或偏低

10. 在测定自来水总硬度时, 如果用 EDTA 测定  $\text{Ca}^{2+}$  时, 为了消除  $\text{Mg}^{2+}$  干扰, 实验中常采用的最简便的方法是

A. 配位掩蔽法                      B. 沉淀掩蔽法                      C. 氧化还原掩蔽法                      D. 离子交换法

11. 莫尔法测定  $\text{Cl}^-$  含量时, 要求介质的 pH 值在 6.5~10.0 范围内。若酸度过高, 则引起的后果是

A.  $\text{AgCl}$  沉淀不完全;                      B.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀不易形成;  
C.  $\text{AgCl}$  沉淀易胶溶;                      D.  $\text{AgCl}$  沉淀吸附  $\text{Cl}^-$  能力增强;

12. 在  $\text{pH}=10$  的氨性缓冲液中以 EDTA 滴定  $\text{Zn}^{2+}$  至 150% 处时

A.  $\text{pZn}'$  只决定于  $\lg K(\text{ZnY})$                       B.  $\text{pZn}'$  只决定于  $\lg K'(\text{ZnY})$   
C.  $\text{pZn}'$  只决定于  $c(\text{Y})$                       D.  $\text{pZn}'$  与  $\lg K'(\text{ZnY})$ 、 $c(\text{Y})$  均有关

13. 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

14. 现有一含  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的溶液, 用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至甲基橙变色, 滴定体积为  $a(\text{mL})$ 。同一试液若改用酚酞作指示剂, 滴定体积为  $b(\text{mL})$ 。则  $a$  和  $b$  的关系是

A.  $a > b$                       B.  $b = 2a$                       C.  $b > 2a$                       D.  $a = b$

15. 下列四个术语中表征正态分布概率密度函数的两个术语是

- (1) 总体平均值  $\mu$
- (2) 总体标准偏差  $\sigma$
- (3) 测定次数  $n$
- (4) 样本平均值  $\bar{x}$

A. 1,3                      B. 2,4                      C. 1,2                      D. 3,4

## 二、填空题 (共 20 个空, 每空 1 分, 共 20 分)

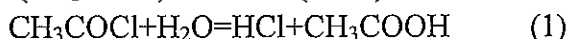
1. 某溶液氢离子浓度为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 有效数字是 (1) 位,  $\text{pH}$  为 (2)。
2. 光度分析法中, 可见光的光源采用 (3), 紫外光的光源采用 (4)。
3. 微溶化合物  $\text{BaSO}_4$  在 200 mL 纯水中损失为 (5) mg; 若加入过量  $\text{BaCl}_2$  保持  $[\text{Ba}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$ , 其损失量为 (6) mg。 [ $M_r(\text{BaSO}_4) = 233$   $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ ]
4. 某同学测定铁矿中  $\text{Fe}$  的质量分数, 在计算结果时, 将铁的相对原子质量 55.85 写作 56, 由此造成的相对误差是 (7)%。
5. 为标定下列溶液的浓度, 请选用适当的基准物:

溶液	NaOH	EDTA	AgNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
基准物	(8)	(9)	(10)	(11)

6. 配制 0.10 mol/L NH<sub>3</sub> 溶液 500 mL, 应取密度为 0.89 g/mL、含 NH<sub>3</sub> 29%的浓 NH<sub>3</sub> 水(12) mL。[M<sub>r</sub>(NH<sub>3</sub>)=17.03]
7. 在 pH=5 的六次甲基四胺缓冲溶液中, 用 0.02000 mol/L 的 EDTA 滴定同浓度的 Pb<sup>2+</sup>, 化学计量点时, pY' 是(13)。
8. 对于精密度高的测量, 随机误差(14) (大、小或不一定), 系统误差 (15) (大、小或不一定)。
9. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是 (16) 的共轭酸, 是 (17) 的共轭碱, 其水溶液的质子条件式是 (18)。
10. 指示剂的变色点与化学计量点不一致所引起的终点误差属于 (19); 每次滴定判断终点的不确定性属于 (20)。

### 三、问答题 (共 2 题, 每题 10 分, 共 20 分)

1. 已知氯乙酰(CH<sub>3</sub>COCl)和水及醇(ROH)在吡啶介质中及适当条件下发生如下反应:



试利用以上反应设计测定水的方法, 不必指出详细条件, 只需指出测定方法, 标准溶液, 指示剂以及  $n(\text{H}_2\text{O})$  的计算式。

2. 某同学拟用如下实验步骤标定 0.02 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 请指出其错误(或不妥)之处, 并予改正。

称取 0.2315 g 分析纯 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 加适量水溶解后, 加入 1 g KI, 然后立即加入淀粉指示剂, 用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 滴定至蓝色褪去, 记下消耗 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积, 计算 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度。

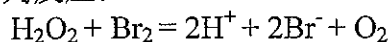
[M<sub>r</sub>(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)= 294.2]

### 四、计算题 (共 8 小题, 每小题 10 分, 共 80 分)

1. 若磷酸盐的浓度为 0.10 mol·L<sup>-1</sup>, 当控制溶液的 pH= 8.0 时, 溶液中主要存在型体是什么?

其平衡浓度是多少? (已知 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> K<sub>a1</sub> = 6.9×10<sup>-3</sup>, K<sub>a2</sub> = 6.2×10<sup>-8</sup>, K<sub>a3</sub> = 4.8×10<sup>-13</sup>)

2. 欲检测贴有“3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”的旧瓶中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的含量, 吸取瓶中溶液 5.00 mL, 加入过量 Br<sub>2</sub>, 发生下列反应:



作用 10min 后, 赶去过量的 Br<sub>2</sub>, 再以 0.3162 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定上述反应产生的 H<sup>+</sup>. 需 17.08 mL 达到终点, 计算瓶中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的含量(以 g / 100 mL 表示)。

3. 用基准物质 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 标定 HCl 溶液的浓度, 结果(mol/L)为: 0.2034, 0.2031, 0.2036, 0.2046. 问 0.2046 这个值是否应舍掉(格鲁布斯法, 显著水平 0.05)? 再测定一次结果为 0.2035, 那么 0.2046 是否舍掉? 平均值是多少? 计算 95%置信度时平均值的置信区间。

$n$	4	5		$f$	3	4
$T_{0.05}$	1.46	1.67		$t_{0.05}$	3.18	2.78

4. 在 pH = 10.0 的 Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 混合试液中加入 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 使 [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 为 0.010 mol/L. 问能否

掩蔽  $\text{Ba}^{2+}$  而准确滴定  $\text{Ca}^{2+}$  ? [已知  $\text{pH} = 10.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 0.45$ ;  $\lg K(\text{CaY}) = 10.69$ ;  $\lg K(\text{BaY}) = 7.86$ ;  $K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$ ]

5.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  试样 1.234g, 用 20.00mL  $0.25000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液处理, 这时  $\text{Pb}(\text{IV})$  被还原为  $\text{Pb}(\text{II})$ 。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  $0.0400\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 用去 10.00mL。沉淀用酸溶解后, 用同样的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 用去 30.00mL。计算试样中  $\text{PbO}$  及  $\text{PbO}_2$  的质量分数。 [ $M(\text{PbO})=223.20\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{PbO}_2)=239.20\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

6. 一试样仅含  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 一份重 0.3515g 的试样需 35.00mL  $0.1982\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液滴定到酚酞变色, 那么还需再加入多少毫升  $0.1982\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  溶液可达到以甲基橙为指示剂的终点? 并分别计算试样中  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的质量分数。(  $MW_{\text{NaOH}}=40.01$ ;  $MW_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=106$ )

7. 称取含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试样 0.2015g, 溶解后, 在  $\text{pH}=2.0$  时以磺基水杨酸为指示剂, 加热至  $50^\circ\text{C}$  左右, 以  $0.02008\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{EDTA}$  滴定至红色消失, 消耗  $\text{EDTA}$  15.20mL。然后加入上述  $\text{EDTA}$  标准溶液 25.00mL, 加热煮沸, 调节  $\text{pH}=4.5$ , 以  $\text{PAN}$  为指示剂, 趁热用  $0.02112\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$  标准溶液返滴定, 用去 8.16mL。计算试样中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数。(  $MW(\text{Fe}_2\text{O}_3)=159.69$ ,  $MW(\text{Al}_2\text{O}_3)=101.96$ )

8. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag})=0.446\text{V}$ 。计算  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在纯水中的溶解度及  $\text{Ag}^+$  的浓度。