

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)

1. 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

2. 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;

3. Al^{3+} 与 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 Al^{3+} 与 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 Ag^+ 显色反应的灵敏度与 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

4. 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 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%

5. 用 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 至生成 H_2CO_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. $[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot c}{K_{b2}}$

6. 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 Na_2CO_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)

7. 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

8. 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%

9. 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 Ca^{2+} 时, 为了消除 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 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. AgCl 沉淀不完全; B. Ag_2CrO_4 沉淀不易形成;
C. AgCl 沉淀易胶溶; D. AgCl 沉淀吸附 Cl^- 能力增强;

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

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

13. 用间接碘量法测定 BaCl_2 的纯度时, 先将 Ba^{2+} 沉淀为 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, 洗涤后溶解并酸化, 加入过量的 KI , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 此处 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 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 $a(\text{mL})$ 。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 μ
(2) 总体标准偏差 σ
(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)

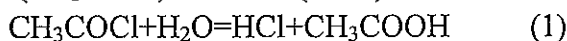
- 某溶液氢离子浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 有效数字是 (1) 位, pH 为 (2)。
- 光度分析法中, 可见光的光源采用 (3), 紫外光的光源采用 (4)。
- 微溶化合物 BaSO_4 在 200 mL 纯水中损失为 (5) mg; 若加入过量 BaCl_2 保持 $[\text{Ba}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$, 其损失量为 (6) mg。 [$M_r(\text{BaSO}_4) = 233$ $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$]
- 某同学测定铁矿中 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)%。
- 为标定下列溶液的浓度, 请选用适当的基准物:

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

6. 配制 0.10 mol/L NH₃ 溶液 500 mL, 应取密度为 0.89 g/mL、含 NH₃ 29%的浓 NH₃ 水(12) mL。[M_r(NH₃)=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 Pb²⁺, 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. HPO₄²⁻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(CH₃COCl)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 Na₂S₂O₃, 请指出其错误(或不妥)之处, 并予改正。

称取 0.2315 g 分析纯 K₂Cr₂O₇, 加适量水溶解后, 加入 1 g KI, 然后立即加入淀粉指示剂, 用 Na₂S₂O₃ 滴定至蓝色褪去, 记下消耗 Na₂S₂O₃ 的体积, 计算 Na₂S₂O₃ 浓度。

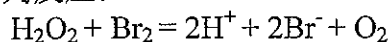
[M_r(K₂Cr₂O₇)= 294.2]

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⁻¹, 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 H₃PO₄ K_{a1} = 6.9×10⁻³, K_{a2} = 6.2×10⁻⁸, K_{a3} = 4.8×10⁻¹³)

2. 欲检测贴有“3% H₂O₂”的旧瓶中 H₂O₂ 的含量, 吸取瓶中溶液 5.00 mL, 加入过量 Br₂, 发生下列反应:



作用 10min 后, 赶去过量的 Br₂, 再以 0.3162 mol·L⁻¹ NaOH 溶液滴定上述反应产生的 H⁺. 需 17.08 mL 达到终点, 计算瓶中 H₂O₂ 的含量(以 g / 100 mL 表示)。

3. 用基准物质 Na₂CO₃ 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 Ca²⁺、Ba²⁺混合试液中加入 K₂CrO₄, 使 [CrO₄²⁻] 为 0.010 mol/L. 问能否

- 掩蔽 Ba^{2+} 而准确滴定 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. Pb_3O_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 Pb^{2+} 定量沉淀为 PbC_2O_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 KMnO_4 溶液滴定, 用去 30.00mL。计算试样中 PbO 及 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 NaOH 和 Na_2CO_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 NaOH 和 Na_2CO_3 的质量分数。($MW_{\text{NaOH}}=40.01$; $MW_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=106$)
7. 称取含 Fe_2O_3 和 Al_2O_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°C 左右, 以 $0.02008\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定至红色消失, 消耗 EDTA 15.20mL。然后加入上述 EDTA 标准溶液 25.00mL, 加热煮沸, 调节 $\text{pH}=4.5$, 以 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 Fe_2O_3 和 Al_2O_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 Ag_2CrO_4 在纯水中的溶解度及 Ag^+ 的浓度。